

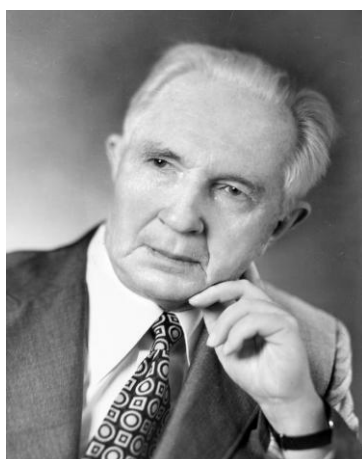
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ

к 125-летию академика М.М. Дубинина



Мих Дубинин

СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ

21 - 24 апреля 2026

г. Москва

Партнеры

РеалСорб
Группа Компаний

сорбент®
CORNICCHI

ЛАБТЕСТ

LABTEST

 **ГРАСИС**



**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**

**XII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ»**

к 125-летию академика М.М. Дубинина

СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ

21 – 24 апреля 2026

г. Москва, ИФХЭ РАН

УДК 54
ББК 24.5
С568

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

С568 Современные проблемы адсорбции: XII Международная конференция, посвященная 125-летию российского физикохимика, академика М.М. Дубинина, 21 – 24 апреля, 2026, Москва, Россия. *Сборник трудов конференции*. — М.: ИФХЭ РАН, 2026. – 328 с.

ISBN 978-5-00274-082-6

В сборнике представлены материалы XII Международной конференции «Современные проблемы адсорбции», посвященной 125-летию российского физикохимика, академика М.М. Дубинина – выдающегося учёного, внёсшего огромный вклад в разработку научных основ современных адсорбционных технологий и создание адсорбентов для газовой, нефтеперерабатывающей, атомной, химической, пищевой отраслей промышленности, экологии, противогазовой защиты армии и гражданской обороны, медицины и др.

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, инертности 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, металлоорганических каркасных структур, цеолитов, силикагелей и минеральных адсорбентов, 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, включая химию и технологии радиоактивных элементов, радиэкологии и радиационную химию.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

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

Научное издание

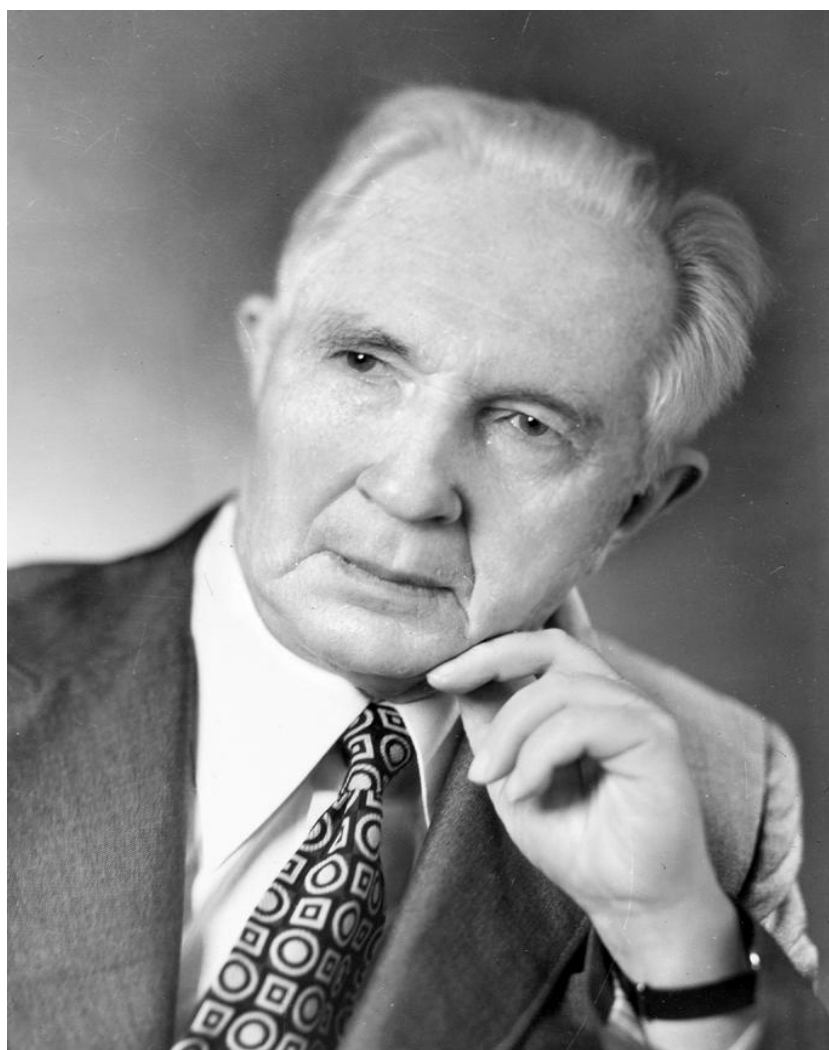
Ответственные за выпуск: доктор физико-математических наук А.А. Фомкин, кандидат химических наук Г.А. Петухова, кандидат физико-математических наук Е.В. Хозина, Т.А. Кулькова

ISBN 978-5-00274-082-6

© Авторы научных статей, 2026

© ИФХЭ РАН, 2026

К 125 – летию
российского физико-химика
академика
Михаила Михайловича
ДУБИНИНА



Мих Дубинин

1901 – 1993

ПРЕДИСЛОВИЕ

Михаил Михайлович Дубинин (1901 – 1993 гг.) - выдающийся физико-химик с мировым именем, академик АН СССР и РАН, Герой Социалистического труда, внесший колоссальный вклад в развитие науки и промышленности в СССР и в новой России.

В 1921 году М.М. Дубинин, после окончания Московского высшего технического училища продолжил работу в качестве сотрудника на химическом факультете. В 1932 году на базе этого факультета была создана Военная академия химической защиты (ВАХЗ). М.М. Дубинин возглавил лабораторию химической защиты; в 1933 г. – утвержден в звании профессора; в 1936 г. – начальник кафедры ВАХЗ. В 1936 г. награжден орденом Красной Звезды за выдающиеся успехи в боевой, политической и технической подготовке соединений РККА. В том же году Президиум Академии наук СССР присвоил ему ученую степень доктора химических наук. В 1942 г. М.М. Дубинину присвоена Государственная премия СССР за научные работы в области химической защиты личного состава Советской Армии. В 1943 году он был избран действительным членом Академии наук СССР; ему присвоено звание генерал-майора-инженера.

М.М. Дубинин – лауреат двух Сталинских премий (1942 г. и 1950 г.) за научные достижения в области химзащиты, исследования адсорбции и изучение структур сорбентов.

В 1946 году в ИФХ АН СССР под руководством М.М. Дубинина была создана Лаборатория сорбционных процессов, а затем Отдел сорбционных процессов – крупнейший центр мирового уровня в области исследования процессов адсорбции и синтеза новых адсорбентов. М.М. Дубинин возглавил исследования по термодинамике, кинетике, динамике сорбционных процессов, синтезу сорбентов. М.М. Дубинин – создатель Теории объемного заполнения микропор и соавтор всемирно известного уравнения Дубинина–Радушкевича, наиболее востребованного из уравнений, описывающих явление адсорбции. М.М. Дубинин научно обосновал и предложил рациональную классификацию адсорбентов по структурным типам. Эта классификация была положена в основу

международной классификации пористых структур, принятой в 1972 г. Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC).

М.М. Дубинин, как выдающийся педагог подготовил более 100 кандидатов наук. Он был руководителем и консультантом более 30 докторов наук.

В области организации науки в СССР М.М. Дубинин внес неоценимый вклад в области разработки новых адсорбентов и адсорбционных процессов для развивавшихся областей газовой энергетики, нефтепереработки, химической и атомной промышленности, экологии, медицины и т. д. По его инициативе при Президиуме АН СССР была создана Комиссия по цеолитам, преобразованная затем в Научный совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов АН СССР, преобразованный, в дальнейшем, в Научный совет АН СССР по адсорбции, который координировал всю научную и практическую работу по адсорбции и адсорбентам в стране.

С 1946 по 1950 г. М.М. Дубинин являлся президентом Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, а с 1948 по 1951 г. работал в должности академика-секретаря Отделения химических наук АН СССР, избирался членом Президиума АН СССР (1948-1963 гг.).

Как ученый, М.М. Дубинин отличался высокой эрудицией, глубокими знаниями, неизменной доброжелательностью и способностью считаться с мнением других.

Созданная М.М. Дубининым научная школа продолжает быть лидером в области исследования адсорбционных явлений и адсорбционных процессов, продолжают дело, которому М.М. Дубинин посвятил свою замечательную жизнь.

*Заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук,
профессор, А.А. Фомкин*

РОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА ПО АДСОРБЦИИ МИРОВОГО УРОВНЯ (К 125-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА РАН М.М. ДУБИНИНА)

Фомкин А.А.

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

Жизненный путь Михаила Михайловича Дубинина (1901 – 1993 гг.), выдающегося физико-химика, ученого с мировым именем, педагога, организатора науки и общественного деятеля, действительного члена АН СССР и РАН, Героя Социалистического Труда, являет собой яркий пример высокого служения науке и обществу. Первые научные работы М.М. Дубинина (1920 – 1923 гг.) были проведены под руководством профессора Н.А. Шилова, известного последователя академика Н.Д. Зелинского – изобретателя противогаса, в МВТУ им. Н.Э. Баумана (МВТУ). В 1923 году он был командирован в Германию на стажировку в Институте физической химии в Берлине, в знаменитой лаборатории нобелевского лауреата В. Оствальда, которая в те годы была одним из мировых центров по физической химии.

В 1932 году выходит его монография «Физико-химические основы сорбционной техники». Этот капитальный труд, содержал глубокий анализ обширных теоретических и экспериментальных исследований того времени в области сорбционных явлений и адсорбентов, полученных, в том числе, по результатам стажировки в лаборатории В. Оствальда. Другую капитальную работу «Физико-химические основы противогазового дела» М.М. Дубинин издал в 1936 год совместно с К.В. Чмутовым. На этих книгах выучилось не одно поколение курсантов-химиков ВАХЗ, а также многие из тех, кто занимался сорбционными процессами, как в нашей стране, так и за рубежом.

Большую роль в развитии адсорбционных исследований сыграла организация в 1946 году Лаборатории, а затем Отдела сорбционных процессов в Институте физической химии АН СССР. Со временем это направление превратилось в центр мирового уровня по исследованию адсорбции и адсорбентов для промышленности в СССР и России. Численность сотрудников

достигала 60 человек, профессионально занимавшихся исследовательской работой.

В работах, выполненных в 30–40-е годы совместно с сотрудниками Е.Д. Завериной, Л.В. Радушкевичем, Д.П. Тимофеевым и др., был проведен детальный анализ возможности интерпретации экспериментальных данных с точки зрения потенциальной теории Поляни и теории капиллярной конденсации. Исходя из статистического толкования характеристической кривой, М.М. Дубинин и Л.В. Радушкевич получили универсальное уравнение изотермы адсорбции (1947 г.), выражающее зависимость величины адсорбции от свойств сорбента (объема и размера пор), физико-химических констант сорбируемого газа.

Анализ адсорбционных явлений для пористых углеродных структур на основе этого уравнения привел к созданию новой концепции учитывающей приближенную температурную инвариантность характеристической кривой для наиболее тонкопористых, микропористых адсорбентов и, что вещество внутри микропор обладает свойствами, отличающимися от свойств жидкой фазы.

Основываясь на этих положениях, М.М. Дубинин предложил новую теорию, получившую название Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). В микропористых адсорбентах адсорбционные поля, создаваемые противоположными стенками микропор, перекрываются, что приводит к существенному возрастанию адсорбционных потенциалов и адсорбции. Сама адсорбция в микропорах термодинамически определяется уже объемным заполнением адсорбционного пространства, основным параметром которого становится объем микропор (а не удельная поверхность, как для более крупных разновидностей пор адсорбента).

Важным шагом М.М. Дубинина в развитии ТОЗМ было введение представления о коэффициенте подобия (аффинности) характеристических кривых, что привело к мощному расширению применимости Теории к расчету адсорбции других веществ на основе параметров одного стандартного пара бензола. Классификация адсорбентов, предложенная М.М. Дубининым и принятая за основу 1972 году Международным союзом по чистой и прикладной

химии (IUPAC), отражает характер адсорбционных процессов, протекающих в порах, которые, по Дубинину, подразделяются на три основных типа: микро-, мезо- и макропоры. В микропорах, соизмеримых с размерами адсорбируемых молекул (эффективные радиусы менее 1.5-1.6 нм), процесс адсорбции носит характер объемного заполнения. Для мезопор с радиусами от 1,6 до 200 нм характерен послойный механизм адсорбции, завершающийся капиллярной конденсацией. Макропоры, имеющие радиусы более 200 нм, вносят весьма незначительный вклад в величину адсорбции, но играют существенную роль в кинетике процесса, выполняя функцию транспортных пор.

В 1969 году, в работах Б.П. Беринга, В.В. Серпинского и А. Майерса (США) термодинамически было обоснованы качественные различия между адсорбцией на непористом и микропористом адсорбентах. В этом подходе процесс адсорбции в микропорах аналогичен образованию твердого раствора, при котором изменяются химические потенциалы обоих компонентов системы – адсорбента и адсорбата. То есть адсорбент не является инертным носителем поля адсорбционных сил, но сам меняется при адсорбции.

В 60-х годах, во всем мире развернулись научные исследования в области молекулярных сит – цеолитов, оказавшихся особенно эффективными в газовой и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности. Была выполнена большая серия работ по синтезу и исследованию синтетических и природных цеолитов. В конце 60-х годов М.М. Дубинин и В.А. Астахов (1969 г.) показали, что уравнение ТОЗМ в обобщенном виде для адсорбентов, различающихся химическим составом поверхности, приобретает вариантность экспоненциальной константы в соответствии с типом адсорбента. В настоящее время оно широко используется в научной литературе. Широкие исследования фундаментальных закономерностей кинетики и динамики адсорбции были проведены М.М. Дубининым в 40-е и 50-е годы совместно с Л.В. Радушкевичем и Д.П. Тимофеевым. Были введены представления о динамических характеристиках, позволяющих оценить динамическую активность шихты по отношению к целевому компоненту в зависимости от концентрации, скорости потока, зернения активного угля в шихте и особенностей его пористой

структуры. Было введено понятие бипористости сорбента и представлений о механизмах адсорбции и переноса адсорбата в разных разновидностях пор, что позволило развить математическую теорию и разработать методы экспериментального определения коэффициентов диффузии как в адсорбирующих, так и транспортных порах. Теория кинетики адсорбции бипористыми адсорбентами была затем развита и для случая неизотермической адсорбции (П.П. Золотарев, А.М. Волощук, чехословацкие ученые М. Кочиржик, А. Зикановай, и А. Безус).

Характерной чертой научной деятельности М.М. Дубинина являлось стремление к решению задач большого государственного значения – технологическим вызовам своего времени. Одно из главных направлений исследований М.М. Дубинина и его сотрудников был посвящено разработке методов получения активных углей и цеолитов. В области исследования синтеза и свойств цеолитов под руководством М.М. Дубинина в 60-х годах в кратчайшие сроки было налажено производство цеолитов в СССР для газовой промышленности и нефтехимии. По его инициативе при Президиуме АН СССР была создана Комиссия по цеолитам (1959 г.), которая вскоре была преобразована в Научный совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов АН СССР (1964 г.), который координировал научную работу в СССР по адсорбции и адсорбентам, проводимую в институтах АН СССР, прикладных институтах, высших учебных заведениях, на предприятиях.

Наряду с научной работой, которая составляла основу многогранной деятельности М.М. Дубинина, он отдавал много сил и энергии педагогической, научно-организационной и общественной работе. Им было подготовлено более 100 кандидатов наук. М.М. Дубинин был руководителем и консультантом более 30 докторов наук.

М.М. Дубинин создавал и развивал научные связи в области адсорбции с научными школами других стран, учеными социалистического содружества, ГДР, Чехословакии, Польши, Венгрии, Болгарии, пропагандировал научные достижения советских ученых в европейских странах и в США. Он поддерживал тесные отношения с ведущими учеными в области адсорбции – профессором С.

Брунауэром, разработавшем совместно с П. Эмметтом и Э. Теллером метод (БЭТ) определения площади поверхности адсорбентов и теорию полимолекулярной адсорбции. Кроме того научные контакты М.М. Дубинина осуществлялись с голландским ученым, профессором Я. де Буром – автором книги «Динамический характер адсорбции»; швейцарским ученым, профессором Ф. Стокли, принимавшем участие в разработке уравнения адсорбции Дубинина-Стокли; известным специалистом в области синтеза цеолитов - профессором Р. Баррером. М.М. Дубинин активно участвовал в Пагуошском движении ученых за мир. Как ученый, М.М. Дубинин отличался высокой эрудицией, глубокими знаниями, исключительным трудолюбием, работоспособностью, принципиальностью в сочетании с неизменной доброжелательностью и способностью считаться с мнением других.

Созданная М.М. Дубининым научная школа продолжает развиваться и в новой России, а его многочисленные ученики и последователи не только в России, но и во всем мире продолжают дело, которому М.М. Дубинин посвятил всю свою жизнь.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России, Проект № 125012200583-5.

НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОЛУЭМПИРИЗМА И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОСНОВАННЫЕ НА НЕЙ

Чугреев А.Л.

Лаборатория сорбционных процессов, ИФХЭ РАН, Москва, Россия;
e-mail: тчougreeff@phychе.ac.ru

Сорбционные материалы, для которых имеются надёжные рентгеноструктурные данные, необходимые для их атомистического моделирования, характеризуются огромными размерами элементарных ячеек (Рис. 1), что делает невозможным применение стандартных методов атомистического моделирования электронной и пространственной структуры этих материалов в силу катастрофического (кубического) роста необходимых вычислительных ресурсов с ростом числа атомов в элементарной ячейке. Проблема такого роста потребности в вычислительных ресурсах известна также и в других областях вычислительной химии – моделировании нанотрубок (и вообще наноматериалов), белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот ит.п. Для её разрешения нами была предложена новая концепция полуэмпиризма [1].

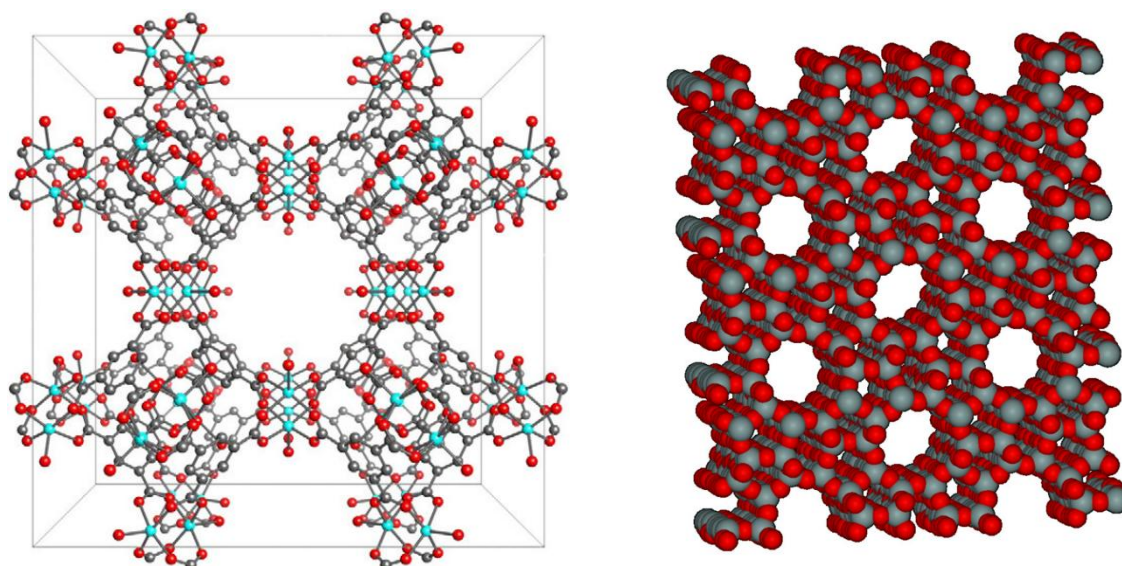


Рис. 1. Примеры характерных структур сорбционных материалов. Слева: МОК FeBTC (13600 атомов, 44608 АО в элементарной ячейке). Справа: цеолит ZSM-5 (444 атомов).

Согласно [1], полуэмпирический метод рассматривается в более широком, чем обычно, смысле: не просто как параметризация оператора Фока для использования в методе самосогласованного поля (однодетерминантном приближении для волновой функции электронов моделируемой системы) а использование химической информации представлений о наблюдаемых (в частности спектрально) структурных единицах электронных систем молекул и материалов — обобщенных хромофорах. Под *обобщенными хромофорами* понимаются экспериментально наблюдаемые группы электронов, чье присутствие в электронных структурах молекул и материалов эмпирически установлено на широком круге примеров. К числу таких хромофоров относятся двухцентровые двухэлектронные σ -связи, сопряженные π -системы (охватывающие произвольное число атомов/ π -орбиталей), d - (f -)оболочки атомов переходных (редкоземельных) элементов и т. п. При выделении хромофоров/электронных групп характерных для конкретного класса моделируемых молекул/материалов (эмпирическая) волновая функция электронов представляется как антисимметризованное произведение групповых функций [2]. Основанные на обрисованных представлениях методы моделирования *молекул* были ранее успешно применены к органическим соединениям [3] и комплексам переходных элементов [4]. Для того чтобы обеспечить максимально возможную гибкость при разработке методов, основанных на новой концепции полуэмпиризма, — возможность комбинировать произвольные электронные группы в рамках одного метода, в том числе использовать новую концепцию полуэмпиризма для моделирования «бесконечных» систем — кристаллов мы предприняли разработку библиотеки процедур CARTESIUS_FORT [5], реализующей необходимые для построения расчётных методов, ориентированных на моделирование конкретных классов объектов.

С использованием процедур библиотеки CARTESIUS_FORT мы разработали ряд программных пакетов, ориентированных на моделирование конкретных классов сорбционных материалов:

- ADAMAS – расчёт аллотропов углерода [6] — применительно к углеродным сорбентам;
- GOGREENGO – локальные возмущения периодических систем: хемосорбция и точечные дефекты [7];
- SOLIDUM – расчёты зонной структуры кристаллов;
- ЯХОНТЬ – Эффективный гамильтониан кристаллического поля для периодических систем, содержащих переходные и редкоземельные элементы [8, 9].
- ΣHΘO – моделирование электронной структуры, основного и низших возбуждённых состояний d-оболочек ионов переходных элементов в металлоорганических каркасах [10, 11].

В настоящее время ведутся работы по созданию специализированного пакета ZEYΣ предназначенного для моделирования цеолитов и адсорбции в них.

Разработанные программы доступны для тестовых расчётов через систему удалённого доступа NetLaboratory [12].

Приводятся характерные примеры расчётов и достигнутой эффективности.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. A.L. Tchougréeff, New Generation of Semiempirical Methods Based on Group Function Approximation, J. Struct. Chem 48 (2007), pp. S39-S62.
2. R. McWeeny, Methods of molecular quantum mechanics 2-nd edition (San Diego, CA: Academic Press, 1992).
3. A.L. Tchougréeff, A.M. Tokmachev, R. Dronskowski. A multipole model for the electron group functions method. J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 11406-11415.

4. *A.V. Soudackov, A.L. Tchougréeff, I.A. Misurkin*. Electronic structure and optical spectra of transition metal complexes by the effective Hamiltonian method. *Theor. Chim. Acta* 83 (1992) 389-416.
5. *Tchougréeff, Andrei L.* CARTESIUS FORT - OBJECT FORTRAN Library for Chemistry and Materials Science. *International Conference on Computational Science and Its Applications*. Chap. 47, 639 - 651: Springer International Publishing, 2019.
6. *I.V. Popov, V.V. Slavin, A.L. Tchougréeff, R. Dronskowski*. Deductive molecular mechanics of four-coordinated carbon allotropes. *PCCP*, 21 (2019) 18138.
7. *I.V. Popov, T.S. Kushnir, A.L. Tchougréeff*. Local perturbations of periodic systems. Chemosorption and impurities in GoGreenGo. *J. Comp. Chem.*, 42 (2021) 2352.
8. *I. Popov, E. Plekhanov, A. Tchougréeff, E. Besley*. Effective Hamiltonian of Crystal Field Method for Periodic Systems Containing Transition Metals. *Mol. Phys.*, 121 (2023) e2106905.
9. *I. Popov, A. Tchougréeff, E. Besley*. Spin Crossover in Metal-Organic Frameworks: a Crystal Embedded Multi-Reference Study. *J. Chem. Phys.*, 163 (2025) № 5, 054117.
10. *D.D. Raenko, A.L. Tchougréeff*. Highly Efficient Numerical Method for Modeling MOFs Containing Transition Metal Ions. *J. Comp. Chem.*, 46 (2025) № 5, e27546.
11. *D.D. Raenko, I.V. Popov, A.L. Tchougréeff*. Modeling MOFs with open d-Shells Using Methods Based upon New Semiempirism Concept. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 99 (2025) № 3, 528-540.
12. NetLaboratory system. <https://netlab.cartesius.info/>

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Товбин Ю.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, г. Москва, Россия
e-mail: tovbinyk@mail.ru*

В настоящее время для моделирования процессов в пористых системах активно используются методы статистической физики: теория интегральных уравнений и модель решеточного газа, использующие равновесные и кинетические уравнения на молекулярное распределение молекул, и стохастические методы молекулярной динамики и Монте-Карло, генерирующие молекулярные распределения в процедурах своего расчета, в изучаемой системе. Молекулярные модели оперируют модельными потенциалами, описывающими взаимодействия между молекулами и с атомами адсорбента. Расчетный аппарат молекулярного моделирования жестко связан с теми определениями термодинамических характеристик и условиями, которые необходимы для их расчета, следующими из термодинамики.

В последнее время был проведен анализ термодинамических построений, используемых в изучении адсорбционных систем, на предмет их соответствия второму началу термодинамики. Суть вопроса заключается в том, что вся существующая термодинамика была разработана Гиббсом [1,2]. В своих разработках он исходил из редуцированной формы второго начала Клаузиуса [3] $dS = \delta Q/T$, где dS – дифференциал энтропии, δQ – приращение количества тепла, T – абсолютная температура, вместо полной его формулировки $dS \geq \delta Q/T$. Символ (\geq) в определении энтропии требует рассмотрения эволюции перехода системы от неравновесного состояния к равновесному (исключение эволюции из определения энтропии существенно упростило общий анализ изучаемых системы и проведение расчетов).

В докладе обсуждаются: 1) внутреннее противоречие Гиббса при описании гетерогенных объемных систем без влияния поля гравитации и в присутствии поля гравитации; 2) проверка корректности результатов Гиббса в

пункте 1 на основе полного определения второго начала; 3) влияние учета эволюции системы на определения и расчет характеристик однофазных систем внутри пористых материалов (что такое фаза внутри пористых материалов, включая, внутренние давления адсорбата в микропорах). 4) влияние учета эволюции системы на расчет характеристик сосуществующих фаз: поверхностного натяжения и контактных углов на границе пар-жидкость в мезо- и макропорах; 5) требования выполнения второго начала термодинамики для методов статистической физики при моделировании пористых систем; 6) требование выполнения второго начала для моделирования потоков молекулу в пористых материалах.

Получено [4-6], что большинство используемых термодинамических понятий для описания флюида внутри пористых систем не согласуется с полной формулировкой второго начала термодинамики (в том числе, уравнение Кельвина, краевой угол, расклинивающего давления, и правило фаз). Этот факт влияет на определение функций распределения пор по размерам, на подходы к моделированию адсорбционной деформации, на описание гистерезисных явлений, и требует перестройки существующих алгоритмов методов статистической физики на корректное использование второго начала термодинамики.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного контракта № 125012200583-5, ИФХЭ РАН.

Литература

1. J.W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*: In two volumes. Vol. 1. Thermodynamics. Longmans, Green and Co., New York, London, Toronto, 1928.
2. Дж.В. Гиббс, Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. R. Clausius Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst. 1867.
4. Yu.K. Tovbin, Molecular theory of adsorption in porous solids. CRC Press, Boca Raton, FL, 2017; Fizmatlit, Moscow, 2012.
5. Yu.K. Tovbin, Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2019; Fizmatlit, Moscow, 2018.
6. Ю.К. Товбин, Основы химической термодинамики неоднородных систем. М.: Техносфера, 2024. 458 с.

СВОЙСТВА ИЗОЛИНИИ ПОЛОВИННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВО ФРОНТАЛЬНОЙ ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ

Ларин А.В.

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
e-mail: larin@phycbe.ac.ru

Уже в первом решении линейной динамики адсорбции численным методом в рамках модели слоя равновесной адсорбции была обнаружена линейность изолинии или изопикны половинной концентрации, которая не исходила из точки начала координат [1]. Этот вывод был подтвержден и в аналитическом решении, полученным также на основе модели слоя равновесной адсорбции [2]. Цель работы – уточнение свойств изолинии половинной концентрации во фронтальной линейной динамике адсорбции.

Относительные концентрации вычисляли по предложенному в [2] уравнению

$$c_n/c_0 = 1 - \exp(-bt) \sum_{n=1}^n [b^{n-1} t^{n-1} / (n-1)!], \quad (1)$$

в котором c_n – концентрация за слоем адсорбента, равного n , c_0 – начальная концентрация, b – константа, измеряемая в обратных секундах, t – время.

Вычисления по уравнению (1), аппроксимации линейных уравнений и расчеты коэффициентов детерминации R^2 проводили на языке программирования Excel.

Моделирование по уравнению (1) в данном случае является обратной задачей: для каждой исследуемой относительной длины слоя адсорбента при вычислениях находили время, при котором величина относительной концентрации равна 0,5. В настоящем исследовании точность по отношению к 0,5 не превышает $\pm 1 \cdot 10^{-6}$.

Для интервалов относительной длины слоя адсорбента принято следующее обозначение: $n_i \div n_j$, где n_i – начало и n_j – завершение интервала.

При константах b , равных 0,5, 1, 2 и 5 с⁻¹, в интервале $n_i \div n_j = 1 \div 6$ получены линейные зависимости с коэффициентами $R^2=1$. Далее, для каждого интервала, а это интервалы 1÷3, 1÷6 и 4÷6, рассчитывали линейные уравнения изопикн половинной концентрации для анализируемых констант b :

$$t = k_b n + a_b, \quad (2)$$

где t – время появления половинной концентрации, n – относительная длина слоя адсорбента, k_b и a_b – константы линейного уравнения.

Из констант линейных уравнений рассчитывали отрезки, отсекаемые на оси абсцисс n_c и равные отношению a_b/k_b . Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Величины отрезков n_c в зависимости от констант b и интервалов $n_i \div n_j$.

Интервал расчета $n_i \div n_j$	Значение константы b, c^{-1}			
	0,5	1	2	5
1÷3	0,301933	0,301969	0,301898	0,301868
1÷6	0,310894	0,310843	0,310843	0,3107497
4÷6	0,324508	0,324492	0,324525	0,324324

Исходя из полученных результатов следует, что отрезки n_c , отсекаемые прямыми на оси абсцисс – относительной длине слоя адсорбента – зависят только от интервала измерения и не зависят от величины константы b . Оказалось, что отрезки, измеренные при одном интервале, были с высокой точностью равными. Например, при их вычислении в интервале относительной длины от 1 до 6 отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен $n_c = 0.3108 \pm 0,0001$. Для относительной длины от 4 до 6 этот же отрезок равен $n_c = 0,3244 \pm 0,0001$. А при измерениях в интервале 1÷3 величина $n_c = 0.3019 \pm 0,0001$. Таким образом, величина отрезка n_c не зависит от константы b , а определяется только интервалом относительной длины слоя адсорбента. Это обстоятельство позволяет перейти к моделированию с использованием одной константы b .

При константе $b = 1$ были проведены аналогичные вычисления в интервале $n_i \div n_j = 7 \div 12$. Рассчитанные отрезки на оси абсцисс оказались равными $n_c = 0.3154$ при $n_i \div n_j = 1 \div 9$ и $n_c = 0.3183$ при $n_i \div n_j = 1 \div 12$. Последнее значение отрезка n_c , а именно 0.3183, с высокой точностью равно величине $1/\pi$. Будет ли эта величина максимальной покажут дальнейшие исследования.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 125012200626-9.

Литература

1. Ларин А.В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983. № 6. С. 1235.
2. Ларин А.В., Полунин К.Е. Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71. № 5. С. 784.

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ СОВРЕМЕННОЙ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОХИМИИ

*Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.,
Некрасова Н.А., Каптакоев В.О., Кононенко О.А.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: vmilyutin@mail.ru*

В настоящее время сорбционные процессы широко используются в прикладной радиохимии, основными задачами которой являются: выделение и разделение радиоактивных элементов из растворов от переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ); добыча и переработка урановых руд; переработка и иммобилизация жидких радиоактивных отходов (ЖРО). В настоящей работе приведены результаты систематических научных исследований, проведенных в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН для решения вышеперечисленных задач прикладной радиохимии.

Радиоактивные редкоземельные (РЗЭ) и трансплутониевые элементы (ТПЭ) широко используются для создания источников ионизирующего излучения различного назначения; для получения дальних элементов Периодической таблицы, в ядерной медицине и других областях науки и техники. Для выделения и разделения близких по свойствам РЗЭ и ТПЭ используется метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ), который был использован для извлечения чистых ТПЭ и РЗЭ из продуктов переработки ОЯТ и для получения радиофармпрепаратов.

В частности, в рамках направления «Прорыв» была проведена работа по выделению и разделению граммовых количеств кюрия и америция, в результате которой были получены обогащенные фракции этих элементов высокой степени чистоты.

Метод ВКХ с интеркалятором был использован для выделения микроколичеств ^{177}Lu из облученной иттербиевой мишени для получения эффективных радиофармпрепаратов в радионуклидной терапии.

Исследования по изучению сорбции урана из растворов позволили осуществить выбор наиболее эффективных сорбентов для извлечения урана из сернокислых и карбонатных растворов подземного выщелачивания.

Разработана технология извлечения радионуклида ^{137}Cs из растворов от переработки ОЯТ с использованием ферроцианидного сорбента марки ФС-10. Разработанная технология позволяет проводить процесс в режиме многократно повторяющихся циклов сорбция-десорбция-регенерация. С использованием данной технологии до настоящего времени выделено более 100 миллионов кюри ^{137}Cs в виде азотнокислых десорбатов и солей цезия высокой степени чистоты.

Проведенные систематические исследования позволили разработать унифицированную методику определения сорбционно-селективных характеристик различных типов сорбционных материалов по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr , что позволило осуществлять целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) сложного солевого и радионуклидного состава. Приведены примеры практического использования разработанных в ИФХЭ РАН сорбционных технологий для переработки ЖРО различных предприятий атомной промышленности.

Сорбционные процессы используются также при создании цементных матриц для надежной иммобилизации радионуклидов. Для снижения выщелачивания радиоцезия из матриц было предложено добавлять в состав связующего минеральные сорбенты (природные алюмосиликаты). Полученные материалы полностью соответствуют требованиям к отвержденным РАО.

Таким образом, результаты систематических научных исследований, а также имеющийся опыт промышленного использования сорбционных технологий показывает их высокую эффективность для решения многих важных технологических и экологических задач прикладной радиохимии.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России, Проект № 122011300078-1.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРЯМОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЛЕДОВ УГЛЕКИСЛОТЫ ИЗ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ZrBDC-NH₂

*Меньщиков И.Е.¹, Гайдамавичюте В.В.¹, Соловцова О.В.¹,
Гринченко А.Е.¹, Ерохин М.А.², Филатов Н.И.², Школин А.В.¹,
Фомкин А.А.¹*

¹ ИФХЭ РАН, 119071, Ленинский пр., д. 31, к. 4, Москва, Россия

² АО ГНЦ «Центр Келдыша», 125438, ул. Онежская д.8, Москва, Россия

Интенсивное развитие промышленности и рост генерации климатически активных газов требуют разработки новых технологий для снижения их негативного воздействия на окружающую среду и экологию. К одной из таких технологий относят прямое адсорбционное улавливание следов CO₂ из атмосферного воздуха (DAS – direct air capture) с последующей утилизацией или преобразованием в полезные продукты [1]. Перспективы развития DAS связывают с использованием пористых материалов на основе металлоорганических каркасов (МК), благодаря возможности тонкой настройки параметров пористой структуры под конкретные условия применения. Однако на сегодняшний день, одной из проблем использования МК является их механическая и циклическая адсорбционная нестабильность, а также трудности получения функциональных форм сорбентов в гранулированном виде [2].

Аминогруппы (как алкильные, так и ароматические) являются наиболее перспективными функциональными группами для повышения сродства сорбентов к CO₂, благодаря их высокой полярности. В связи с этим целью данной работы комплексное исследование физико-химических и адсорбционных характеристик гранулированного адсорбента на основе каркаса ZrBDC-NH₂, применительно к процессам извлечения CO₂ воздуха, в том числе DAS. Особое внимание уделено к изучению изменения свойств данного материала в процессе циклических адсорбционных нагрузок, в частности стабильности при воздействии высоким давлением и температурой, моделируя условия работы материала в реальных условиях.

В работе синтезирован металлоорганический каркас ZrBDC-NH₂, на основе которого получен гранулированный материал ZrBDC-NH₂(G) с применением

связующего вещества на основе поливинилового спирта, параметры СЭХ которых рассчитаны по данным адсорбции N_2 при 77К и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры пористой структуры адсорбентов серии ZrBDC-NH₂, определенные из изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием уравнений Д-Р, БЭТ, Кельвина.

Параметр	ZrBDC-NH ₂	ZrBDC-NH ₂ (G)
$W_0, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0,38	0,30
$x_0, \text{нм}$	0,71	0,59
$E_0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	17,00	20,20
$W_{\text{ME}}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0,87	0,09
$S_{\text{ME}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	98	11
$S_{\text{BET}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	860	690

Так, согласно данным таблицы 1, в результате формования объем микропор снизился на 21%, при этом сильнее всего деградировали мезопоры, объем которых уменьшился в ~10 раз. Несмотря на это, исследования адсорбции CO₂ в области низких концентраций, характерных для DAC (до 0,3% об.), показали, что активность ZrBDC-NH₂(G) практически не изменилась, что свидетельствует о потенциале применения данного материала для улавливания газа.

В рамках работы проведены исследования динамических сорбционных характеристик материала в условиях процесса прямого извлечения CO₂ из воздуха при атмосферном давлении, а также изучены свойства материала в результате воздействия циклических адсорбционных и термических нагрузок.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 125012200583-5 «Физико-химия межфазных границ».

Литература

1. Direct Air Capture Technology and Its Application // *Academic Journal of Science and Technology*. — 2023. — Vol. 8, № 1. — P. 141-144.
2. Howarth A. J., et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks // *Nature Reviews Materials*. — 2016. — Vol. 1, № 1. — P. 15018.

АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ И $\text{CH}_4/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ НА ВЫСОКОАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

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
fomkinaa@mail.ru*

Природный газ, кроме основного компонента метана CH_4 , обычно содержит небольшие количества легких углеводородов этана, пропана, бутана, которые являются ценными продуктами и широко используются в «газовой химии». В зависимости от месторождения, содержание этих углеводородов природном газе может достигать до 15-20 % [1]. Проблеме прямого выделения этих углеводородов энергоэффективными методами уделяется особое внимание. Технология адсорбционного выделения может быть эффективной, поскольку энергия адсорбции этих углеводородов на микропористых углеродных адсорбентах значительно превышает энергию адсорбции основного компонента метана [2]. Технология адсорбционного выделения выгодно отличается от других решений, таких как криогенные [3] или мембранные технологии [4], поскольку процесс осуществляется без существенной потери энергоэффективности природного газа. Кроме того, использование очищенного природного газа позволяет понизить содержание углекислого газа в отходящих газах энергетических установок и таким образом уменьшить «углеродный след».

В общем случае адсорбционная активность и селективность адсорбента зависят от структурно-энергетических характеристик адсорбента, а также от термодинамических параметров разделения, оптимизация которых позволяет улучшить разделение смесей $\text{C}_1/\text{C}_{2n+}$ [2]. В связи с этим важным и актуальным является исследование сорбционной активности и селективности углеродного адсорбента, обладающего высоким удельным объемом микропор. В данной работе, в качестве такого адсорбента, использовали новый, синтезированный методом химической активации KOH, супермикропористый углеродный

адсорбент МПУ-007 (АСW)[5]. Пористую структуру определяли по изотерме адсорбции азота при 77К методами ТОЗМ и БЭТ.

Адсорбент содержал две моды с объемами микропор $W_{01} = 0.94 \text{ см}^3/\text{г}$ и $W_{02} = 0.50 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристические энергии адсорбции по бензолу: $E_{01} = 15.6 \text{ кДж/моль}$, $E_{02} = 4.3 \text{ кДж/моль}$; ширина микропор 1-й моды $X_{01} = 1.5 \text{ нм}$, 2-й моды, $X_{02} = 3.5 \text{ нм}$; удельная поверхность по БЭТ $S_{БЭТ} = 2520 \text{ м}^2/\text{г}$; удельный объем мезопор $V_{ME} = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$; общий удельный объем пор, $W_s = 2.03 \text{ см}^3/\text{г}$. Объем порового пространства W_s адсорбента АСW значительно превышает этот показатель для большинства промышленных углеродных адсорбентов [6]. Адсорбцию газов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ на АСW измеряли как абсолютную величину объемно-весовым методом при температурах 303, 313, 323, 333К и давлениях до $\sim 3.8 \text{ МПа}$. На основе теории идеального адсорбционного раствора (IAST) [7] проведены расчеты коэффициентов разделения бинарных смесей $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$, $\text{CH}_4/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ на адсорбенте АСW, которая предполагает идеальное и независимое поведение компонентов смеси как в газовой, так и в адсорбционной фазах,. Зависимости адсорбционной селективности SF систем от давления представлены на рис.1 а, б, в.

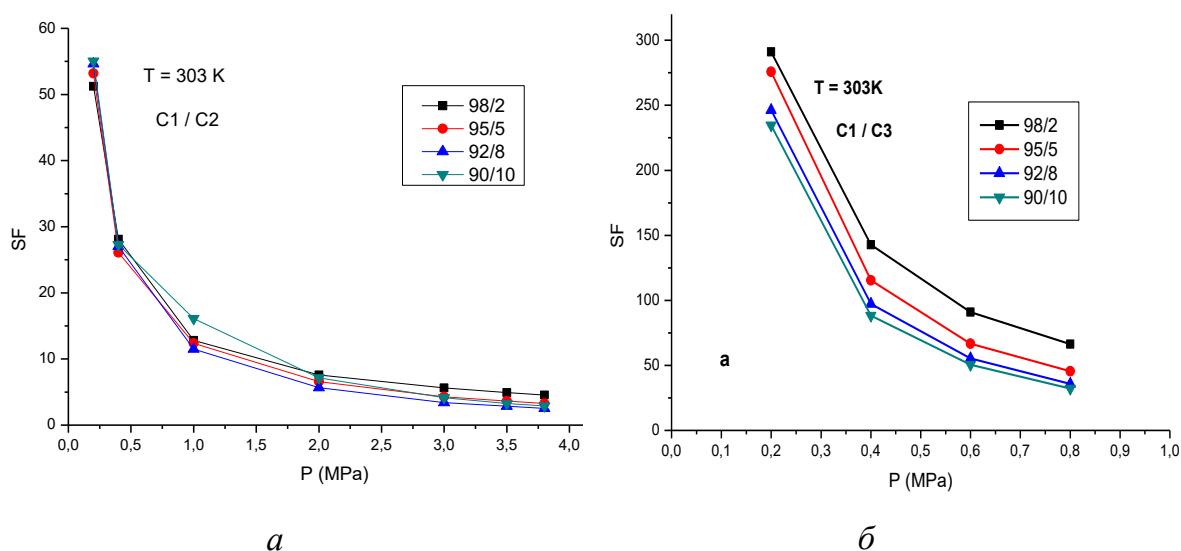
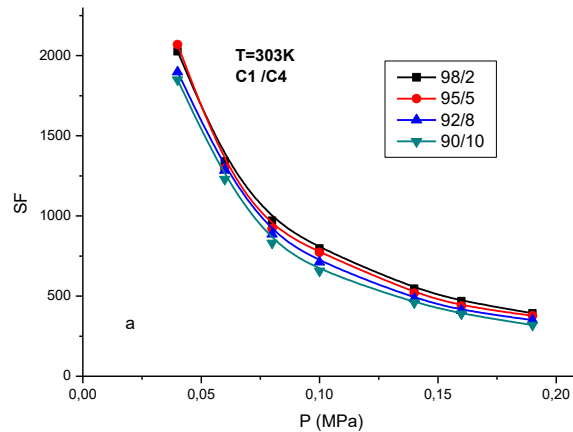


Рис. 1а. Зависимость фактора разделения SF этана смесей метан/этан на адсорбенте АСW от давления при температуре 303К.

1б. Зависимость фактора разделения SF пропана в системе $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ на адсорбенте АСW от давления при температуре 303 К.



б

1в. Зависимость фактора разделения SF бутана в системе $CH_4/n-C_4H_{10}$ от давления при температуре 303К

В области малых давлений, адсорбция этана, пропана, н-бутана значительно превышает адсорбцию метана, что является положительным фактором, способствующим успешному разделению легких алканов.

Из анализа поведения фактора разделения SF и его довольно резкого изменения в зависимости от давления, можно сделать вывод, что для наиболее эффективного разделения компонентов смесей CH_4/C_2H_6 , CH_4/C_3H_8 , $CH_4/n-C_4H_{10}$ предпочтительно использование пониженных температур и давлений. Диапазон таких оптимальных давлений составляет: 0.5 – 1.0 МПа для системы CH_4/C_2H_6 ; 0.4 – 0.5 МПа для системы CH_4/C_3H_8 и до 0.1-0.2 МПа для системы $CH_4/n-C_4H_{10}$.

Полученные данные позволяют сделать заключение о перспективности высокоэффективного использования данного адсорбента для выделения легких алканов из смесей органических газов, входящих в состав природного газа.

Литература

1. Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и [природных газов](#) в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976
3. Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И. Криогенные системы. М.: Машиностроение. 1996.
4. Хванг С.Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения М.: Химия. 1981. 464.
5. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., и др. // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. 600
6. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000.
7. Myers A. L., Prausnitz J. M. // A. J. Ch. E. Journal. 1965. V. 11. P.121

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на 2025-2027гг. Тема № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».

О МЕХАНИЗМАХ АДсорбЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

**Школин А.В., Фомкин А.А., Аверин А.А., Сенчихин И.С.,
Меньщиков И.Е., Хозина Е.В.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория сорбционных процессов
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: shkolin@phyc.che.ac.ru*

Явление адсорбционно-стимулированной деформации пористых материалов известно уже почти столетие [1]. Адсорбенты, особенно микропористые, в процессе адсорбции проявляют немонотонные деформационные эффекты [2]. В области малых заполнений адсорбенты могут расширяться, сжиматься или сохранять свои размеры в зависимости от адсорбента и термодинамических условий. До настоящего времени нет однозначного объяснения всех механизмов, вызывающих деформационные эффекты, включая резкое сжатие/расширение (стресс-деформацию) адсорбентов при адсорбции первых молекул [3].

В работе представлены результаты комплексного исследования отклика микропористых углеродных адсорбентов, синтезированных из торфяного сырья, на проникновение молекул газа в поры в процессе адсорбции в широком интервале изменения термодинамических параметров. Интерпретация полученных данных проводилась в рамках теории о появлении низкочастотных «мягких (soft)» фононов, как деформационного отклика твердого тела на возмущение (изменение температуры, проникновение гостевых молекул) [4] в приложении к описанию деформационных эффектов в микропористых углеродных адсорбентах.

Согласно положениям теории [4] в случае сильных взаимодействий молекулы адсорбата способны влиять на характер колебательного спектра атомов, составляющих каркас адсорбента, препятствуя, например, его структурным трансформациям, вызываемым изменениями температуры. Для оценки изменений спектра фононов в твердом теле в результате взаимодействий «хозяин–гость» на адсорбционно-стимулированную деформацию исследовали температурные зависимости деформации адсорбента в среде несорбируемого газа гелия, а также в среде диоксида углерода (адсорбент+адсорбат) с применением макроскопического дилатометрического метода, термоанализа, а

также данных спектроскопии комбинационного рассеяния света об изменении колебательных мод в твердом теле. Исследования проводили в интервале температур от 213 до 393 К.

При интерпретации макроскопического эффекта стресс-деформации углеродного адсорбента на начальной стадии адсорбции молекул газа, следует учитывать, что согласно модели Дубинина, иерархическая структура углеродного адсорбента образована множеством кристаллитов нанометровых размеров с микропорами между графеновыми слоями, которые окружены аморфной фазой углерода (единичные микропористые зоны). Можно предположить, что макроскопический деформационный стресс-эффект, наблюдаемый для микропористого углеродного адсорбента, является результатом совокупности микроскопических изменений во взаимном расположении единичных микропористых зон в результате их расширения или сжатия, что определяется температурным эффектом ван-дер-ваальсового взаимодействия адсорбат-адсорбент на спектр колебательных движений атомов твердого тела.

Показано, что энергии взаимодействия адсорбированных молекул с атомами углерода на поверхности микропор достаточно, чтобы существенно уменьшить практически до нулевого значения частоту колебаний атомов перпендикулярно плоскости графенового слоя (мода ZA) [5], в результате чего происходят смещения всего графенового слоя в направлении, перпендикулярном его плоскости. Суммарный эффект таких смещений графеновых слоев, образующих стенки пор в углеродном адсорбенте, вызванных взаимодействием с адсорбированными молекулами, проявляется в последовательном сжатии узких микропор, нанокристаллита, и, всей гранулы адсорбента, что и наблюдается в области температур ниже ~ 310 К. Повышение температуры выше ~ 310 К сопровождается уменьшением степени локализации молекулы адсорбата только у одного адсорбционного центра на стенке микропоры вследствие роста как амплитуды и частоты колебаний, так и скорости поступательного и вращательного движений в объёме поры, а также ускорения подвижности атомов, составляющих каркас адсорбента. Происходит изменение спектра колебательных движений атомов каркаса углеродного адсорбента за счет усиления колебаний не только перпендикулярно графеновому слою (ZA), но и в его плоскости (TA и LA). В результате, вклады различных фононных мод (ZA, LA, TA) в эффективные упругие характеристики углеродного каркаса становятся сопоставимыми, а затем перераспределение энергии между

поперечными (ZA) и продольными/сдвиговыми модами (LA, TA) приводит к исчезновению «мягких» мод и доминированию латерального расширения графеновых слоев, составляющего стенки микропор.

Высказанное предположение подтверждается различиями в температурных зависимостях смещений полос G1 и G2 в спектре КР, отвечающих колебательным модам в кристаллитах в углеродном адсорбенте в среде гелия и с адсорбированными молекулами CO₂.

Следует отметить, что деформационный стресс-эффект, наблюдаемый на начальной стадии адсорбции, характерен для любого типа адсорбентов с иерархической структурой, состоящей из нанокристаллитов с микропорами, которые в совокупности образуют макрокристаллы, соединенные между собой в макрообъект, что подтверждается результатами исследований деформации гранул металлорганического координационного полимера ZrBDC [6].

Финансирование и благодарности

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

Литература

1. Meehan F. T. The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1927. – V. 115. – №. 770. – P. 199-207.
2. Fomkin A. A., Shkolin, A. V., Pulin, A. L., Men'shchikov, I. E., Khozina, E. V. Adsorption-induced deformation of adsorbents // Colloid Journal. – 2018. – Т. 80. – №. 5. – С. 578-586.
3. Школин А. В. и др. Стресс-эффект адсорбционной деформации углеродного адсорбента на основе каменноугольного сырья при адсорбции метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60. – №. 3. – С. 227-240.
4. Kuchta B., Formalik F., Rogacka J., et al. Phonons in deformable microporous crystalline solids // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2019. – V. 234. – №. 7-8. – P. 513-527.
5. Gray D., McCaughan A., Mookerji B. Phonon Spectra of Graphene // Physics for Solid State Applications. – 2009. – V. 6. – P. 734-740.
6. Shkolin A. V., Grinchenko A. E., Solovtsova O. V. et al. In situ dilatometry measurements of deformation of zirconium terephthalate metal-organic framework induced by methane adsorption under storage application conditions // Microporous and Mesoporous Materials. – 2025. – V. 398. – P. 113811.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ
МИКРОПорИСТОГО УГЛерОДНОГО АДсорбЕНТА ФАС-3
В ПРОЦЕССЕ АДсорбЦИИ ПАРОВ ТЕТРАХлОРМЕТАНА,
БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА**

Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А.

*Дмитрий Сергеевич Зайцев, Андрей Викторович Твардовский
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», наб.
Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026
E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru*, zaytsev.d.s@mail.ru*

*Алексей Анатольевич Фомкин
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН», Ленинский просп., 31, корп.4, Москва, Российская Федерация, 119071
E-mail: fomkinaa@mail.ru*

На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены экспериментальные данные, полученные для адсорбента ФАС-3, а именно - изотермы адсорбции и кривые, отражающие изменение относительной линейной деформации во времени (t) в неравновесных условиях при варьировании количества вводимого адсорбтива в поток газа-носителя (азота).

Экспериментальное исследование адсорбционной деформации проводилось на оригинальной установке, разработанной и изготовленной в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. В основе измерений лежал проточный дилатометрический метод, позволяющий регистрировать деформацию образца при пропускании через него порций анализируемого вещества или смеси в потоке газа-носителя [1].

Анализ изотермы адсорбции бензола показывает, что в области давлений $p/p_s \geq 0.65$ наблюдается петля адсорбционного гистерезиса. Для данной области расчет структурных характеристик адсорбента осуществлялся с применением уравнения Кельвина. Полученные численные значения структурно-энергетические характеристик адсорбента представлены в таблице 1.

На рисунках 2-4 представлены кривые сорбострикции - изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель.

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

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

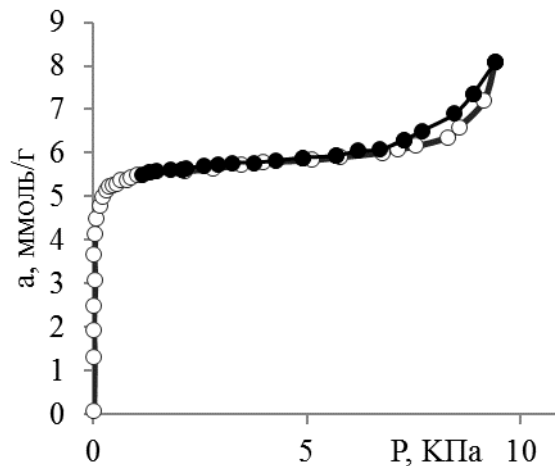


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К.

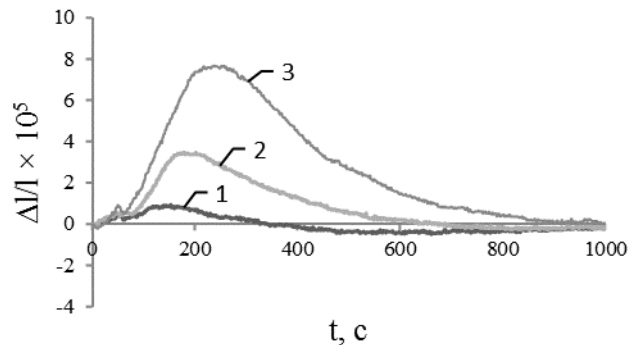


Рис. 2. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель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

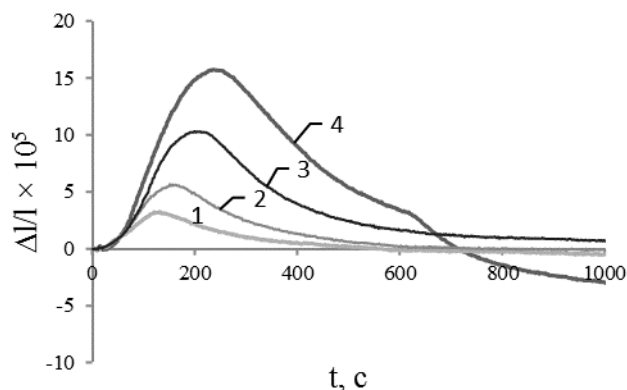


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,25 мл, 4 – 0,5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель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

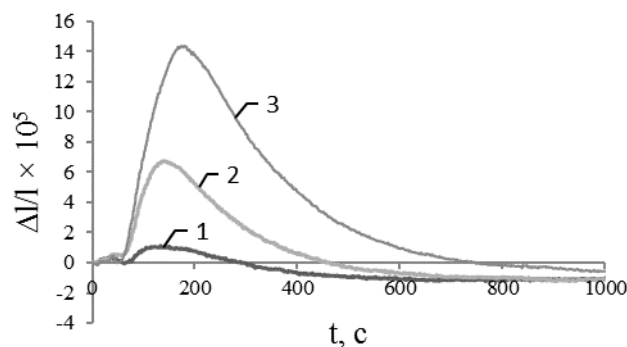


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот.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

Выводы

В данной работе проведен анализ адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента ФАС-3, индуцированной адсорбцией паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях.

Установлено, что величина предельной деформации адсорбента коррелирует с концентрацией компонентов в анализируемой смеси. Выявлено, что площадь под кривой сорбострикции пропорциональна количеству адсорбтива, введенного в поток газа-носителя. Показано, что время достижения максимума на кривых сорбострикции является индивидуальной характеристикой для каждого из исследованных веществ. Обнаруженная специфичность

параметров деформации открывает перспективы использования эффекта сорбострикции для определения компонентов в составе многокомпонентных смесей.

Литература

1. *Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А.* Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа-носителя азота. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 4. С. 54-59.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СИЛИКАТНОЙ, ФОСФАТНОЙ И ОКСИДНОЙ ПРИРОДЫ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ

Кузнецова Т.Ф., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Иванец А.И.

*Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»,
220072, Минск, Республика Беларусь
e-mails: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com*

Представлены результаты развития современных методов синтеза цеолитоподобных мезопористых материалов, металлосиликатов, литий-ионных сит, металлофосфатов и композитных адсорбентов на их основе, полученные в Лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов ИОНХ НАН Беларуси за последние 4-5 лет. В итоге исследований на базе упорядоченных мезопористых металлосиликатов созданы новые, с гибкой текстурой нанокompозиты для очистки воды от органических красителей и тяжелых металлов; с использованием двойных оксидов лития-титана и лития-марганца синтезированы литий-ионные сита для селективной адсорбции и выделения лития из природных и техногенных сред; исходя из природного доломита произведены композиционные фосфатные сорбенты состава Zr(Ti)-Ca-Mg для поглощения радионуклидов, представляющие собой дву- и трехзамещенные фосфаты, при термообработке которых образуются трехмерные каркасные структуры, применяемые для захоронения радионуклидов в виде твердых радиоактивных отходов.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ Ni^{2+} И Zn^{2+} КАРБОНАТНЫМИ И ФОСФАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Кузнецова Т.Ф.¹, Шашкова И.Л.¹, Кутикова Н.В.¹, Иванец А.И.¹, Yao Jun²

¹ Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»,
220072, Минск, Республика Беларусь

² School of Water Resources and Environment, Research Center of Environmental Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing, China
e-mail: shashkova@igic.bas-net.by

Сточные воды гальванических производств и переработки никель-цинковых аккумуляторов содержат ионы Ni^{2+} и Zn^{2+} , что обуславливает актуальность разработки сорбентов для их очистки и разделения. В работе проведено исследование адсорбции и десорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} сорбентами на основе термически активированного при 800°C доломита (Д-800), фосфатированного доломита (ФД) и Zr-модифицированного ФД (ФД-Zr). Адсорбент Д-800 представляет собой смесь MgO и CaCO_3 , ФД – смесь гидрофосфатов Ca и Mg , ФД-Zr – смесь аморфного фосфата циркония состава $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ с гидрофосфатами Ca и Mg ,

Ряд сравнительной эффективности сорбентов по адсорбции ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} имеет вид Д-800 > ФД > ФД-Zr. Извлечение ионов Ni^{2+} из раствора с помощью термически активированного доломита превосходит их поглощение с помощью фосфатных сорбентов более чем в 7 и 2 раза, а ионов Zn^{2+} – в 4,2 и 2,9 раза (рис. 1а, 1б). Адсорбция ионов металлов наиболее достоверно описывается уравнением Редлиха-Петерсона для Д-800 и ФД, а также моделью Редлиха-Петерсона (Zn^{2+}) и Ленгмюра (Ni^{2+}) для ФД-Zr. Максимальная адсорбция для образцов Д-800, ФД, ФД-Zr по ионам Zn^{2+} составляет 790, 269 и 189 мг/г, по ионам Ni^{2+} – 364, 185 и 50 мг/г. Для описания извлечения ионов металлов сорбентами Д-800 и ФД предложен механизм осаждения, а сорбентом ФД-Zr – смешанный механизм «осаждение + ионный обмен». Установлен химический состав продуктов сорбции и показано, что более интенсивное поглощение ионов Zn^{2+} в сравнении с Ni^{2+} всеми сорбентами обусловлено более низкой растворимостью образующихся гидроксикарбонатов и фосфатов цинка в

сравнении с аналогичными соединениями никеля. Минимальное поглощение ионов наблюдается для ФД-Zr, в состав которого входит аморфный фосфат циркония, адсорбирующий ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} по ионообменному механизму.

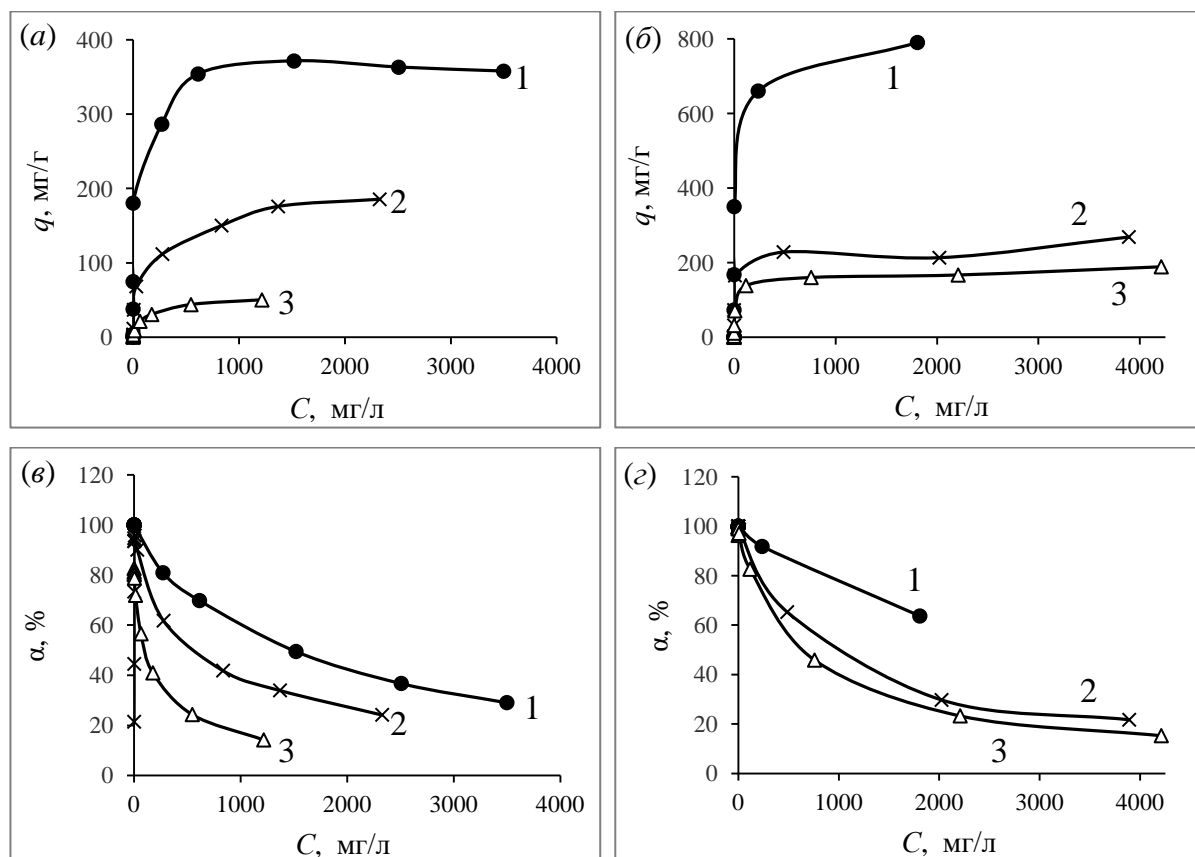


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а, б) и зависимость степени извлечения (в, г) ионов Ni^{2+} (а, в) и Zn^{2+} (б, г) от их равновесной концентрации в растворе для сорбентов Д-800 (1), ФД (2) и ФД-Zr (3).

Соответственно наиболее высокую степень очистки растворов обеспечивает сорбент Д-800 (рис. 1в, 1г). При исходной концентрации ионов Ni^{2+} в области концентраций до 700 мг/л, а ионов Zn^{2+} до 1400 мг/л степень очистки достигает значения 99,9%. Очистка водных растворов до норм ПДК питьевой воды ($C_{Ni^{2+}} < 0,1$ мг/л и $C_{Zn^{2+}} < 5$ мг/л) обеспечивается сорбентом Д-800 при исходной концентрации ионов $Ni^{2+} < 300$ и $Zn^{2+} < 3000$ мг/л.

Изучение десорбции ионов из насыщенных катионами сорбентов показало, что по прочности иммобилизации ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} сорбенты образуют ряд, аналогичный ряду адсорбции. Данная закономерность также

объясняется разницей растворимостей образующихся при адсорбции продуктов. Так, степень десорбции ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} не превышает 0,02 и 0,2% для Д-800 и 0,15–0,9% для ФД. Значительно более высокая степень десорбции Zn^{2+} и Ni^{2+} (2,3 и 14,3%) достигается для сорбента ФД-Zr, что обусловлено входящим в его состав компонентом с ионообменными свойствами, а именно фосфатом Zr(IV).

Показана возможность использования фосфатного сорбента ФД не только для очистки водных растворов, но и для разделения ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} за счет практически полного извлечения ионов Zn^{2+} в результате варьирования дозы сорбента ФД и концентрации растворов (рис. 2).

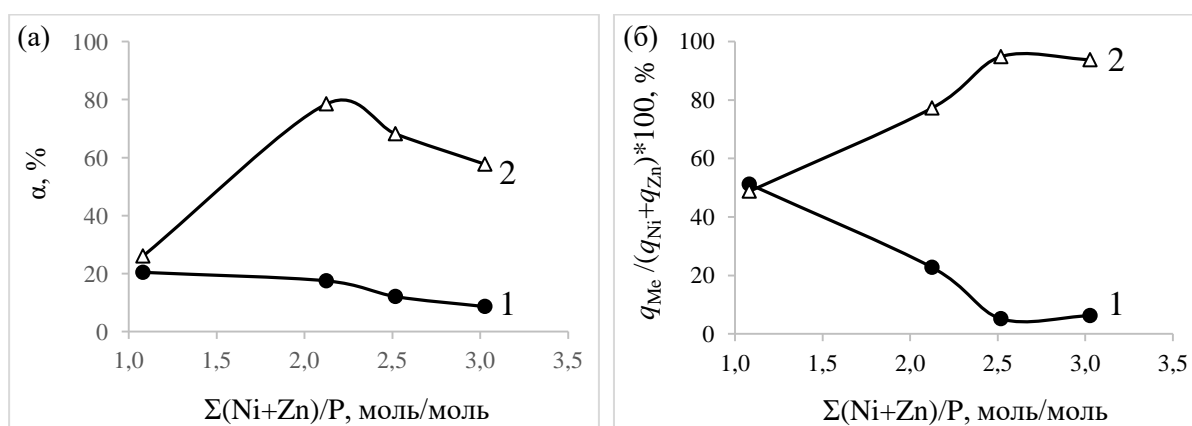


Рис. 2. Степень извлечения (а) и относительная доля адсорбированных ионов Ni^{2+} (1) и Zn^{2+} (2) от общего количества поглощенных ионов (б) адсорбентом ФД в зависимости от соотношения общего количества ионов в растворе к содержанию фосфора.

Фракционное осаждение ионов Zn^{2+} из двухкомпонентной смеси происходит благодаря установлению оптимального молярного соотношения содержания металлов в растворе и фосфора в составе сорбента ФД, обеспечивающего образование осадка фосфата цинка.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X25КИ-019). Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.6.СМ.

СИНТЕЗ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ТОПОЛОГИЕЙ МЕЗОПОР, УПРАВЛЯЕМОЙ ДВУМЯ ПРЕКУРСОРАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Копыш Е.А., Кузнецова Т.Ф.

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь
e-mail: liza_kopusch@mail.ru*

Мезопористые кремнеземы типа SBA-15 перспективны для адсорбции и катализа благодаря высокой удельной поверхности и регулярной структуре пор. Классический синтез использует тетраэтоксисилан (TEOS) в качестве источника кремния, однако его высокая стоимость и скорость гидролиза стимулируют поиск альтернатив. В данной работе исследована возможность управления текстурой материала путём варьирования соотношения двух прекурсоров разной природы: традиционного алкоксида (TEOS) и неорганического метасиликата натрия (MS). Предполагается, что различная реакционная способность компонентов позволяет влиять на процессы нуклеации и роста частиц, формируя иерархическую структуру пор с заданными характеристиками.

Синтез мезофаз SBA-15 проводили золь-гель методом в кислой среде с использованием неионогенного ПАВ препарата ОС-20 (марка А) [1]. Молярное соотношение прекурсоров MS/TEOS варьировали в ряду 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 и 100/0. Гидролиз смеси прекурсоров осуществляли при перемешивании с последующим выдерживанием при 80 °С в течение 3 ч. Осадки промывали, сушили и прокаливали при 650°С. Текстуальные характеристики образцов определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (ASAP 2020 MP, Micromeritics). Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$), а также методами Ленгмюра, t-графика, ВЖН и NLDFT. Распределение мезопор по размерам определяли из десорбционной ветви изотерм. Структуру подтверждали методами малоугловой рентгенографии и ИК-Фурье спектроскопии.

Все образцы демонстрируют изотермы IV типа с гистерезисом, характерные для мезопористых материалов. Анализ полученных данных

(таблица 1) выявил немонотонную зависимость текстурных характеристик от состава прекурсорной смеси.

Таблица 1. Влияние соотношения MS/TEOS на текстурные характеристики силикатных мезофаз.

MS/TEOS, мол. %	$A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср.БЭТ}}, \text{ нм}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
0/100	854/927	0.86	4.3	-
25/75	662/710	0.65	3.6	-
50/50	797/868	0.56	2.6	-
75/25	630/680	0.54	3.2	0.10
100/0	749/796	0.72	3.1	0.19

*Примечание: в таблице приведены значения $A_{\text{сп}}/A_{\text{ВЕТ}}$ для демонстрации сходимости методов

Наибольшая удельная поверхность (927 м²/г) и объем пор (0.86 см³/г) достигаются при использовании чистого TEOS (0/100), формирующего наиболее широкие мезопоры (4.3 нм). Чистый MS (100/0) приводит к образованию более тонких пор (3.1 нм) и заметному вкладу микропор (0.19 см³/г), что указывает на иную структуру стенок каркаса. Наименьший диаметр пор (2.6 нм) зафиксирован для эквимольной смеси (50/50), что, вероятно, связано со сложной кинетикой совместного гидролиза двух типов силикатных частиц.

Данные ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 1) подтверждают, что природа поверхности во всех образцах идентична и соответствует гидратированному кремнезёму [2]. В спектрах присутствуют характерные полосы: валентных колебаний O–H (3400–3500 см⁻¹), деформационных колебаний O–H (~1630 см⁻¹), асимметричных валентных колебаний Si–O–Si (~1080 см⁻¹), а также полосы при ~800 и ~460 см⁻¹ [3-5]. Интенсивность полосы Si–OH в области 950–980 см⁻¹ коррелирует с величиной удельной поверхности: для образцов с высокой $A_{\text{ВЕТ}}$ она максимальна, для образца 50/50 (минимальный диаметр пор) — заметно подавлена, что согласуется с низкими значениями $V_{\text{общ}}$ и константы $S_{\text{ВЕТ}}$. Относительное сужение полосы Si–O–Si для этого образца указывает на более однородное локальное окружение связей.

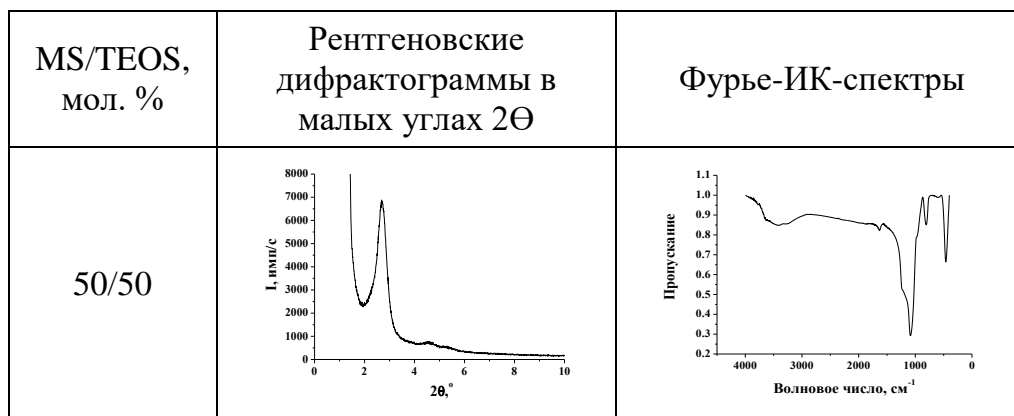


Рисунок 1. Пример рентгеновской дифрактограммы и Фурье-ИК-спектра силикатной мезофазы SBA-15, полученной при соотношении MS/TEOS=50/50.

Таким образом, варьирование соотношения прекурсоров позволяет целенаправленно изменять надмолекулярную структуру кремнезёма, влияя на концентрацию поверхностных силанольных групп — ключевых центров адсорбции. Использование смеси TEOS и MS является эффективным инструментом настройки топологии мезопор в материалах типа SBA-15. Соотношение MS/TEOS критически влияет на удельную поверхность, объём и средний диаметр пор, позволяя получать материалы с заданной текстурой в диапазоне от 2,6 до 4,4 нм. Применение метасиликата натрия не только удешевляет синтез, но и позволяет вводить микропористость в стенки мезопористого каркаса, что востребовано в задачах молекулярного ситования.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект X25УЗБ-096).

Литература

1. D.-G. Choi, S.-M. Yang, J. Colloid Interface Sci. (2003), **261**, 127.
2. C.J. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward, Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Wiley (1988), 223.
3. H. Kaya, D. Ngo, S. Gin, S.H. Kim, J. Non-Cryst. Solids (2020), **527**, 119722.
4. H. Sanaeishoar, M. Sabbaghan, F. Mohave, Microporous Mesoporous Mater. (2015), **217**, 219.
5. V.D. Khavryuchenko, O.V. Khavryuchenko, V.V. Lisnyak, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. (2011), **36**, 47.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Глушанкова И.С., Атанова А.С., Ардуанова А.М.

*ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614900, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, д.29
e-mail: irina_chem@mail.ru*

В последние десятилетия производство полимерных материалов, изготовленных с использованием в качестве связующего - фенолформальдегидные смолы (текстолит, древесно-стружечные плиты и др.), ежегодно возрастает в среднем на 5 - 6 % и в 2025 г. достигло более 250 млн.т. Постепенное расширение областей применения материалов на основе фенолформальдегидных смол (ФФС) неизбежно приводит к росту формирования отходов. В настоящее время в России основным способом утилизации полимерных отходов остается размещение их на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО), где протекают длительные процессы биохимического, химического и фотолитического разложения отходов, сопровождающиеся эмиссиями формальдегида, фенола, и др. опасных веществ в объекты окружающей среды.

Актуальным направлением комплексной переработки многотоннажных отходов является низкотемпературный пиролиз. Процесс сопровождается термодеструкцией отходов с образованием пиролизных газов и твердого углеродистого остатка – карбонизата, который в зависимости от условий проведения пиролиза может обладать адсорбционными свойствами или служить сырьем для получения активированных углей.

Проведенный обзор научно-технической информации показал, что управлять процессом пиролиза твердых и жидких углеводородов возможно при введении в систему катализаторов, действие которых позволяет снизить температуру пиролиза, изменить качественный и количественный состав образующихся продуктов.

Публикации по проблеме каталитического пиролиза полимеров в основном посвящены исследованию влияния катализатора на выход пиролизных газов и жидкой топливной фракции. В тоже время в ряде исследований показано влияние катализатора на формирование пористой структуры каменных углей.

В работе исследовалась возможность использования метода каталитического пиролиза отходов, содержащих ФФС, для получения углеродных сорбентов (УС).

При исследовании термокatalитического пиролиза в качестве катализаторов выбраны соли меди (I, II) (хлориды меди) и соли никеля (сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Выбор катализаторов обусловлен возможностью ионов никеля (II) и меди (I) образовывать карбонилы, что может способствовать интенсификации процессов термической деструкции фенолформальдегидной составляющей отходов.

Процесс термокatalитического пиролиза отходов древесно-стружечных плит (ДСтП) и текстолита проводили следующим образом: диспергированные отходы импрегнировали концентрированными растворами реагентов (соли никеля (II) и соли меди (I, II)) в определенном соотношении, затем подвергали пиролизу при температуре 600–700°C в лабораторной стационарной печи. Полученные образцы охлаждали и промывали водой. Исследовалось влияние массового соотношения отход: катализатор, времени выдержки при конечной температуре на сорбционные свойства полученных образцов. При проведении исследований содержание катализатора в смеси составляло 2 и 5 % от массы отходов. Результаты исследований сорбционных свойств полученных образцов сорбентов представлены в таблице 1.

Результаты показали, что увеличение доли каталитической добавки с 2 % до 5 % не приводит к значительному повышению сорбционной активности образцов, поэтому наиболее целесообразно проводить процесс термокatalитического пиролиза при содержании катализатора составляющем 2 % масс. от исходной массы отхода.

Определены параметры пористой структуры образцов (табл.2).

Таблица 1. Влияние содержания катализаторов на сорбционные свойства пиролизатов

Название образца	Соотношение	Сорбционная активность по йоду, мг/г	Сорбционная активность по МГ, мг/г
УС-ФТД-Cu	1:0,02	503	220
	1:0,05	559	180
УС-ФТД-Ni	1:0,02	524	120
	1:0,05	421	180
УС-ДП-0	–	200	100
УС-ДП-Cu	1:0,02	403	260
	1:0,05	411	210
УС-ДП-Ni	1:0,02	519	245
	1:0,05	550	180
АУ марки АГ-3	–	700–730	120

В таблице образцы сорбентов, полученные из отходов ДСтП без катализатора обозначены как УС-ДП-0, с медьсодержащим катализатором – УС-ДП-Cu, с никельсодержащим катализатором – УС-ДП-Ni. Сорбенты, полученные из отходов текстолита обозначены как УС-ФТД с добавлением соответствующего катализатора.

Таблица 2. Параметры пористой структуры сорбентов, полученных при термокаталитическом пиролизе отходов древесностружечных плит и текстолита

Показатель	БАУ	УС-ДП-0	УС-ДП-Cu	УС-ДП-Ni	УС-ФТД-Ni	
Объем микропор, см ³ /г	0,22	0,12	0,20	0,18	0,29	
Объем мезопор, см ³ /г	0,08	0,02	0,02	0,03	0,03	
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,33	0,13	0,22	0,20	0,3	
Характеристическая энергия адсорбции, кДж/ моль	23,1	20,85	23,00	22,00	24,0	
Полуширина щели микропоры по ДР, нм	0,58	0,62	0,57	0,59	0,54	
Средний радиус пор, нм	0,84	0,66	0,90	0,94	0,86	
Поверхность, м ² /г	микро пор	379	193	351	305	537
	S _{БЭТ}	610	370	503	438	724

Установлено, что проведение пиролиза отходов в присутствии катализаторов при выбранных оптимальных условиях позволяет получить образцы УС с развитой микропористой структурой сравнимой с АУ марки БАУ. При этом природа катализатора не оказывает значительного влияния на параметры пористой структуры.

Термокаталитический пиролиз полимеров сопровождается формированием на поверхности сорбентов окисленных функциональных групп – фенольных, альдегидных и карбоксильных, придающих продукту ионообменные свойства (таблица 3)

Таблица 3 – Ионообменная емкость УС

Ионообменная емкость	Ед. изм.	БАУ	УС-ДП-0	УС-ДП-Cu	УС-ДП-Ni
Катионообменная емкость	ммоль (экв)/г	1,0	1,7	2,6	2,5
Анионообменная емкость	ммоль (экв)/г	0,63	1,3	2,2	3,7

Установлено, что полученные УС обладают более высокой ионообменной активностью по сравнению с промышленными марками АУ (в таблице представлен АУ марки БАУ). Поверхность сорбентов содержит как кислотные, так и основные функциональные группы. Наибольшей анионообменной способностью (емкость по HCl) обладает УС-ДП-Ni.

Проведенные исследования позволяют полагать о возможности применения полученных сорбентов для очистки сточных вод как от органических примесей (ароматические соединения и др.) так и для ионов тяжелых металлов (ионы меди, цинка, кадмия, дихромат-ионы).

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНИНА И ШУНГИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ФЕНОЛОМ

Ульянова О.А.¹, Пашинин В.А.²

¹ Оксана Алексеевна Ульянова
Российский университет транспорта РУТ(МИИТ),
127992, г. Москва, Россия, ул. Образцова, д.9, строение 9

² Валерий Алексеевич Пашинин.
Российский университет транспорта РУТ(МИИТ),
127992, г. Москва, Россия, ул. Образцова, д.9, строение 9
e-mail: Pashininmiit@yandex.ru

Фенол и его производные относятся к числу приоритетных загрязнителей окружающей среды, характеризующихся высокой токсичностью, мутагенными и канцерогенными свойствами даже при низких концентрациях [1]. Поступление фенольных соединений в почву происходит в результате деятельности нефтеперерабатывающих, химических и деревообрабатывающих предприятий, что создает угрозу для экосистем и здоровья населения [2]. Разработка эффективных и экономически доступных методов снижения фенольной нагрузки на почву является актуальной задачей современной экологической химии.

Среди существующих подходов к рекультивации загрязненных территорий особое место занимают сорбционные технологии с использованием природных и модифицированных сорбентов. Лигнин — природный полимер растительного происхождения, обладающий развитой функциональной поверхностью с гидроксильными и карбоксильными группами, способен эффективно связывать органические загрязнители [3]. Шунгит — природный минерал карбонового состава с уникальной наноструктурой — демонстрирует высокую адсорбционную активность благодаря сочетанию микропористости и химической устойчивости [4].

Целью настоящего исследования явилось изучение сорбционной способности лигнина и шунгита в отношении фенола в модельных системах «почва-загрязнитель» и сравнительная оценка их эффективности при одинаковых условиях эксперимента. В задачи работы входило: (1) подготовка модельных образцов загрязненной почвы с добавлением сорбентов; (2)

количественное определение остаточного содержания фенола методом ГХ-МС; (3) анализ механизмов взаимодействия фенола с лигнином и шунгитом.

В качестве матрицы использованы природные грунты, отобранные с территории одного участка (общая масса ~10 кг). Для обеспечения репрезентативности все образцы были тщательно перемешаны с формированием однородного рабочего образца. В качестве загрязнителя применен водный раствор фенола концентрацией 0,055 г/мл. Сорбентами выступали технический лигнин и природный шунгит (фракция <1 мм). В грунты добавляли по 5 мл растворов, содержащих по 0,275г загрязнителей. Исходная загрязненность грунтов 5,5 г/кг.

Количественное определение фенола выполнено методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Данный метод в настоящее время является наиболее надежным и информативным при анализе смесей органических соединений различного состава.

В настоящей работе использован квадрупольный хромато-масс-спектрометр ISQ (Single Quadrupole MS) с газовым хроматографом Trace 1310 фирмы Thermo Fisher Scientific inc.

Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке 30 м x 0.25 мм со слабополярной неподвижной жидкой фазой TR-5MS (5% Phenyl (equiv) Polysilphenylene-siloxane) в следующем режиме: 30°C – 5 мин. изотерма – 10°/мин – 300°C. Температура инжектора 300°C. Регистрация хроматографических пиков осуществлялась в режиме записи полного ионного тока (ПИТ) в диапазоне 40 – 650 Да с ионизацией электронами, скорость сканирования 0,3 сек/сканирование. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификация соединений осуществлялась по программе библиотечного поиска. Использована библиотека NIST 15.

Для извлечения фенола из почвы использован метод водного смыва с последующей экстракцией дихлорметаном. Полученные экстракты анализировали методом ГХ-МС. Расчет концентрации фенола в почве проводили по калибровочному графику с использованием внутреннего стандарта (хлорбензол).

Были подготовлены три модельных образца в стеклянной таре с герметичными крышками:

Образец №1 (контрольный): Масса пустой тары — 13,91 г;

1. Внесено 50,0 г грунта; 2. Добавлено 5,0 мл раствора фенола (0,275 г фенола); 3. Исходная загрязненность — 5,5 г/кг.

Образец №2 (с лигнином): 1. Масса пустой тары — 14,45 г;

2. Внесено 50,0 г грунта; 3. Добавлено 15,0 г лигнина (30% от массы грунта); 4. Добавлено 5,0 мл раствора фенола (0,275 г фенола).

Образец №3 (со шунгитом): 1. Масса пустой тары — 14,19 г;

2. Внесено 50,0 г грунта; 3. Добавлено 15,0 г шунгита (30% от массы грунта); 4. Добавлено 5,0 мл раствора фенола (0,275 г фенола).

Все образцы тщательно перемешаны, герметично запечатаны и выдержаны в течение 14 суток при температуре (22 ± 2) °С в темноте. По истечении экспозиции из каждого образца отобраны пробы для анализа методом водного смыва с последующим ГХ-МС-анализом. На хроматограммах всех проб зарегистрирован единственный пик фенола с временем удерживания 6,8 мин, подтвержденный масс-спектром с характерными фрагментами (m/z 94, 66, 65). Расчет концентрации фенола в почве проводили относительно исходной массы грунта (50 г) без учета добавленной массы сорбентов для обеспечения сопоставимости результатов

Анализ хроматограмм показал наличие только пика фенола во всех исследованных пробах, что свидетельствует об отсутствии значимых побочных реакций деградации загрязнителя в течение эксперимента. Качественная оценка площадей хроматографических пиков позволила сделать следующие выводы:

В контрольном образце (образец №1) зафиксирована максимальная площадь пика фенола, соответствующая исходной концентрации 5,5 г/кг, что указывает на минимальную естественную деградацию фенола в почве за 14 суток.

В образце с лигнином (образец №2) наблюдалось снижение площади пика фенола на 38–42% относительно контроля. Полученный результат обусловлен адсорбцией молекул фенола на поверхности лигнина за счет образования водородных связей между гидроксильными группами фенола и

функциональными группами лигнина (карбоксильными, фенольными), а также π - π взаимодействий ароматических структур.

В образце со шунгитом (образец №3) зафиксировано наиболее значительное снижение сигнала фенола — на 65–70% относительно контрольного образца. Высокая эффективность шунгита объясняется его уникальной структурой: развитой системой микропор и нанопор, обеспечивающей увеличение удельной поверхности, а также высоким содержанием углерода (до 98%), способствующим формированию сильных гидрофобных и π - π взаимодействий с ароматическим кольцом фенола.

Сравнительный анализ результатов подтверждает, что шунгит обладает более высокой сорбционной емкостью в отношении фенола по сравнению с лигнином при одинаковых условиях эксперимента (соотношение сорбент: почва = 30%). Полученные данные согласуются с литературными сведениями о преимуществах углеродсодержащих сорбентов с развитой пористостью для связывания ароматических соединений [5].

Таким образом, оба исследованных природных материала демонстрируют сорбционную активность в отношении фенола в почвенной матрице, однако шунгит проявляет значительно более высокую эффективность. Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение синергетического эффекта при совместном применении лигнина и шунгита для повышения степени очистки загрязненных почв.

Литература

1. Кузнецов В.И., Парамонова Л.А. Фенольные загрязнители окружающей среды: токсичность и методы детоксикации. — М.: Наука, 2023. — 284 с.
2. Петров А.С., Соколова Т.Н. Экологические аспекты загрязнения почв промышленными фенолами // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. — 2024. — № 2. — С. 45–58.
3. Белова О.В., Михайлов Н.П. Лигнин как сорбент органических загрязнителей: механизмы и эффективность // Химия в интересах устойчивого развития. — 2023. — Т. 31, № 4. — С. 512–525.
4. Круглов А.В., Зайцев А.А. Шунгитовые материалы в экологических технологиях. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2025. — 198 с.
5. Wang L., Zhang J., Zhao Y. Carbon-based sorbents for phenolic compounds removal from soil systems: A comparative study // Environmental Science and Pollution Research. — 2025. — Vol. 32, № 8. — P. 11245–11259.

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Голубева О.Ю.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС,
199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: olga_isc@mail.ru

Синтетические пористые алюмосиликаты с заданными характеристиками являются перспективными материалами для решения целого круга актуальных междисциплинарных задач, связанных с разработкой новых эффективных сорбентов широкого назначения – энтеро- и гемосорбентов, компонентов раневых покрытий, сорбентов для очистки природных и сточных воды, в том числе для извлечения антибиотиков и радионуклидов.

Направленный гидротермальный синтез позволяет получать материалы, обладающие всеми достоинствами природных глинистых материалов, таких как высокая сорбционная ёмкость и способность к ионному обмену, и не обладающими их недостатками, к которым можно отнести непостоянство фазового и химического состава, и, как следствие – наличие токсичности. В лаборатории химии силикатных сорбентов Института химии силикатов в результате многолетних исследований механизмов кристаллизации слоистых силикатов в гидротермальных условиях, изучения их взаимной трансформации и самоорганизации, определены условия получения целой линейки алюмосиликатов - аналогов природных минералов, качественно отличающихся от них набором определенных заданных характеристик, контроль над которыми может быть осуществлен правильным подбором соответствующих условий синтеза [1-3]. В качестве основных объектов исследований были выбраны слоистые силикаты со структурой монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$), каолинита $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ и галлуазита $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ с различной морфологией частиц, а также цеолиты различных структурных типов.

Структура монтмориллонита позволяет осуществлять изоморфные замещения как в тетраэдрических, так и в октаэдрических слоях, что позволяет регулировать физико-химические и пористо-текстурные характеристики таких соединений, их сорбционную емкость (рис. 1) и каталитическую активность.

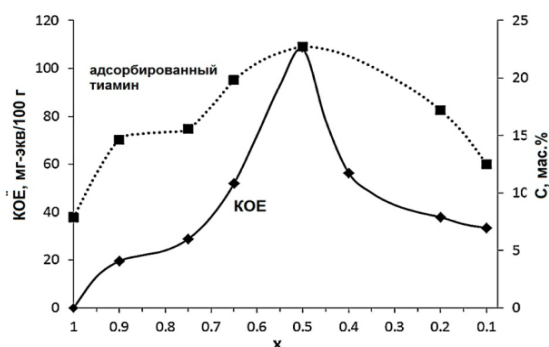


Рис. 1. Корреляция характера изменения катионно-обменной ёмкости (КОЁ) и количества адсорбированного тиамин в зависимости от состава монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$).

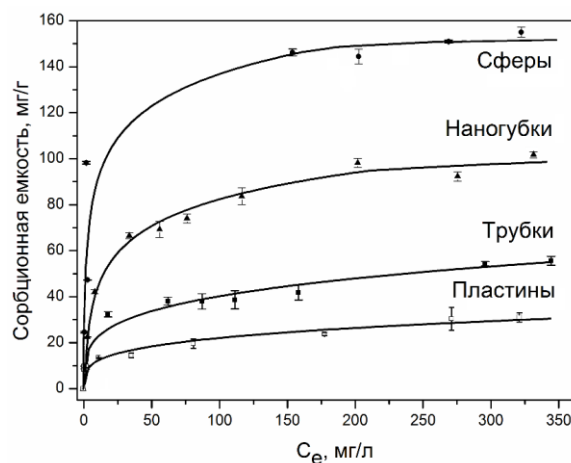


Рис. 2. Изотермы адсорбции метиленового голубого алюмосиликатами подгруппы каолинита с различной морфологией частиц.

Проведены детальные исследования механизмов кристаллизации, влияния условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых силикатов со структурами галлуазита и каолинита, а также исследованы условия взаимной трансформации слоистых наноструктур с различной морфологией. Определены оптимальные условия синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита с заданной морфологией частиц – пластинчатой, сферической, губчатой и трубчатой. Установлено, что сорбционные свойства и свойства поверхности алюмосиликатов подгруппы каолинита определяются морфологией частиц. Впервые в гидротермальных условиях получены алюмосиликаты со структурой галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с неописанной ранее наногубчатой морфологией и репейнико-подобной морфологиями [4], а также мало изученной сферической морфологией. Впервые была показана возможность одностадийного получения без применения органических и иных модификаторов соединений со структурой

галлуазита со значениями удельной поверхностью (350-470 м²/г и выше) с наногубчатой морфологией, способных эффективно сорбировать как положительно-, так и отрицательно-заряженные ионы из водных растворов. Исследования показали, что по своим сорбционным характеристикам синтезированный наногубчатый алюмосиликат превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и ряд известных промышленных сорбентов.

Разработаны подходы к получению пористых алюмосиликатов различного состава и структуры. Исследования сорбционной способности и биологической активности синтетических алюмосиликатов показали перспективность их использования для широкого круга задач, прежде всего, задач медицины, таких как разработка медицинских сорбентов для гемо- и лимфосорбции, носителей лекарственных препаратов, компонентов раневых покрытий, а также селективных сорбентов для извлечения различных компонентов из водных сред, в том числе – радионуклидов.

Литература

1. Golubeva O.Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, v. 224, p. 271.
2. Golubeva O.Yu., Pavlova S.V. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions. *Glass Physics and Chemistry*, 2016, v. 42, p. 207.
3. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Brazovskaya E.Yu., Vasilenko N.M. Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluids. *ChemEngineering*, 2022, v. 6, p. 78.
4. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Sidorenko A.Yu., Brazovskaya E.Yu., Parikh K.A., Yukhimuk A.M., Sviridova A.D., Agabekov V.E. Synthesis of a new “burdock”-like morphology of kaolinite nanostructures with high catalytic activity in the reaction of α -pinene isomerization. *Materials Chemistry and Physics*, 2026. v. 353 P. 132082.

АДСОРБЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНО-РАЗМЕРНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

Макаревич Н.А.^{1,2}, Третьяков С.И.¹, Скрипниченко В.А.¹

¹ Северный (Арктический) федеральный
университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

² Учреждение образования «Военная академия
Республики Беларусь», Минск, Беларусь

E-mail: nikma@tut.by; s.tretyakov@narfu.ru,

Эффективности действия специальных технических средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) и зрения – противогазов и респираторов, практически, можно достигнуть за счет повышения условного времени защитного действия СИЗОД от ядовитых паров и газов [1], применяя современные научные подходы, например, достижения в области наноматериалов и нанотехнологий в сочетании с традиционными и новыми модельными представлениями реальных адсорбционных процессов [2].

Эффективными адсорбентами считаются те, у которых пористая структура представлена преимущественно микро- и супермикропорами [3-5]. Область размеров (диаметра или ширины) микропор распределена на ультрамикропоры (собственно микропоры) – 1,2–1,4 нм и супермикропоры – от 1,2–1,4 до 3,0–3,2 нм. Мезопоры размерами в интервале ($3,0-3,2 < r < 100-200$ нм). Макро- и мезопоры в адсорбенте необходимы для транспорта (диффузии) адсорбтива (загрязнителя) в микро- и супермикропоры. При этом удельная поверхность современных порошкообразных микропористых адсорбентов желательна $\cong 2000$ м²/г и выше.

В настоящем исследовании по созданию СИЗОД учтено, что в основе расчета процесса адсорбции лежат закономерности *статики*, *кинетики* и *динамики* процесса:

для характеристики адсорбционных свойств пористых тел – равновесная изотерма адсорбции исследуемого вещества ($A_p = f(C)$);

процесса адсорбции – кинетические кривые $A = f(\tau)$, показывающие степень приближения адсорбционного процесса к равновесному состоянию, где τ – текущее время адсорбции. С учетом межчастичных (межмолекулярных)

взаимодействий, т.е. для реальной адсорбции, одним из авторов [2] предложено уравнение

$$A_{\tau} = A_p [1 - \exp(-k_c \tau)^g] = A_p [1 - \exp(-k_c^* \tau^g)] \quad (1)$$

здесь A_{τ} и A_p – соответственно величины адсорбции в момент времени τ и в условиях равновесия, k_c – константа скорости идеальной и $k_c^* = k_c^g$ – реальной адсорбции, g – фактор неидеальности адсорбционной системы [], учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т.е. отклонение исследуемой системы от идеальности. Кинетические зависимости адсорбции $A=f(\tau)$, позволяющие получать равновесные значения A_p и рассчитывать коэффициенты диффузии D , необходимые для прогнозирования времени защитного действия адсорбента;

динамики адсорбции – время защитного действия τ_{np} адсорбента при последовательном перемещении профиля адсорбции от одного элементарного слоя адсорбента к другому через реальный стационарный слой адсорбента высотой H , м, определяемое по эмпирическому уравнению Н. А. Шилова [1], являющегося линейной функцией высоты адсорбционного слоя: $\tau_{np} = KH - \tau_0$, (2) где τ_{np} – время, в течение которого сорбент задержал определенное количество адсорбата до момента его «проскока» на выходе из фиксированного слоя адсорбента высотой H ; K – коэффициент защитного действия слоя, с/м; τ_0 – потеря времени защитного действия, связанная с начальным периодом формирования фронта распределения адсорбата, мин.

Средняя концентрация адсорбата во всем слое адсорбента, достигнутая к моменту «проскока» – динамическая активность A_d , г/м³, а работающий участок слоя – зона массопередачи [5, 6]. Считая процесс адсорбции внутридиффузионным и выражая эффективный коэффициент массопередачи реального адсорбционного процесса D^y через D_e , получено уравнение

$$(A_{\tau} - A_p) / (A_0 - A_p) = B \exp(-D_e \tau^g). \quad (3)$$

Замечательным свойством уравнений (1)-(3) является возможность получения коэффициентов g , а с ними, например, путем логарифмирования равенства $k_c^g = k_c^*$ и равенства $D^y = D_e$ соответственно констант скоростей k_c и коэффициентов диффузии D_e , как физических констант, несущих надежную информацию об исследуемой гетерогенной системы.

B – предэкспоненциальный экспериментальный множитель, зависящий от природы адсорбционной системы; D^* – кажущийся (D_e – эффективный) коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; τ – продолжительность адсорбции, с.

Коэффициент внутренней диффузии D , как термодинамическая характеристика, подробно рассмотрен в работе авторов [7,8] при изучении реальных межфазных процессов.

Определены эффективные коэффициенты диффузии $D_{эф}$ этих веществ исследуемыми адсорбентами, динамическая активность A_d , $\text{г}/\text{м}^3$ и времена защитного действия $\tau_{пр}$. Например, при 293К в ряду n -углеводородов: n -пентан, n -гексан, n -гептан, n -декан коэффициенты внутренней диффузии $D \cdot 10^{12}$ составили, соответственно, 2,22; 2,56; 1,30; 1,50.

В динамических условиях реального адсорбционного процесса при определении времени защитного действия по уравнению (2), как правило, на экспериментально получаемой зависимости $\tau_{пр} = f(H)$ до момента τ_0 (индукционный период) наблюдают экспоненциальный ход кривой с переходом в строго линейную зависимость. На этом и выстраивается методика измерения $\tau_{пр}$. В работе выбраны нано-пористые активные угли из черного щелока сульфатной варки древесины, полученные методом термохимической активации [11] со смешанной микро-, супер- и мезопористой структурой с удельной поверхностью 1700 – 2000 $\text{м}^2/\text{г}$. Установлено, что в одинаковых условиях на исследуемом мезо-супер-микропористом образце время его защитного действия по ацетону 170 мин значительно превосходит аналогичное время промышленного образца СКТ-2 68 мин.

Для расчета энтропийного фактора в уравнении Гиббса автор [9] предлагает модифицированное уравнение в формализме энтропии Реньи [10]:

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

описывающее самоорганизованные структуры квазиравновесных систем.

Например, для адсорбции n -гексана на образцах активных углей с фрактальными размерностями $d = 2,75; 2,87; 2,65; \text{ и } 2,75$ энтропия S , $\text{кДж}/\text{моль}$ при 298К в диапазоне статистических вероятностей $0 \div 1$ при рассмотрении системы как квазиравновесной ($M-Rn$) уменьшается, соответственно: $42,7 \div 40,5$; $42,8 \div 40,1$; $48,5 \div 43,5$; $45,3 \div 41,8$ $\text{кДж}/\text{моль}$. Одновременно расчеты энтальпий адсорбции для указанных углей показывают, что в диапазоне относительных давлений $p/p_s = 0 \div 1$ изменяются, соответственно, $\Delta H = -42,2 \div -20,9$; $-43,1 \div -21,4$;

$-47,2 \div -23,1$; $-45,2 \div -22,5$ КДж/моль·К. Далее проводится расчет свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Литература

1. Шилов, Н. А., Лепинь Л. Н., Вознесенский С. А. К вопросу об адсорбции постороннего газа из тока воздуха // ЖРФХО. – 1964. – Т. 61, № 7. □ С. 1107-1123.
2. Елисеев, А.А. Елисеев А.А., Лукашин А.В.; под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. Функциональные наноматериалы / – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
3. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов – 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: СОРАН, 2004
4. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. Теоретические основы адсорбции: учеб. пособие – Архангельск: САФУ, 2015.
5. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984.
6. Рудобашта, С. П. Карташов, Э. М. Диффузия в химико-технологических процессах – М.: Колос, 2010.
7. Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ-жидкость-твердое тело»: монография – Архангельск: САФУ, 2018. – 411с.
8. Makarevich N.A., Tretyakov S.I., Bogdanovich N.I.. Kinetic model mass transfer at interphase boundaries with the participation of components of plant materials // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 2019.V.55, № 6, P.1063-1070
9. Makarevich N. A. Nonideality Factor in the Thermodynamic Analysis of Real Polymer Solutions. Polymer Science, Series A 6464, p.p.128-144 (2022)
10. Renyi A., Probability Theory, North-Holland, University Amsterdam, 1970.
11. Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н.. Пиролиз черного щелока с получением активных углей и регенерацией химикатов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф., 26-28 нояб. 2014 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. - Минск: БГТУ, 2014. - С.127-131.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Макаревич Николай Анатольевич, доктор химических наук, профессор
Третьяков Сергей Иванович, кандидат технических наук, профессор
Скрипниченко Владимир Александрович доктор экономических наук, кандидат геолого-минералогических наук, профессор

ПЕРСПЕКТИВА РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В РОССИИ

Мухин В.М.

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

В силу своих физико-химических свойств активные угли (АУ) являются уни-кальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов экологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры.

Общий объем производства АУ в мире составляет сегодня 1250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5% годовых. Максимальная производительность по АУ четырех основных предприятий СССР достигала 40 тыс. т в год (1989г). В настоящее время в РФ производится только 3,0 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе (АО «Сорбент», г. Пермь). Около 25-30 тыс. т в год закупается импортных АУ (Нидерланды, Франция, Китай, Индия и др.)

Научные основы путей развития производства АУ в нашей стране были заложены академиком М.М. Дубининым в 1976г. Причем в основу развития были заложены требования получения АУ с высокой объёмной микропористостью ($\text{см}^3/\text{см}^3$) [1].

Однако в настоящее время возникли новые вызовы и задачи, и это прежде всего связано с защитой окружающей среды от техногенных загрязнений и расширением областей применения активных углей в промышленности. Новые пути развития производства АУ должны обеспечить необходимые объемы выпуска АУ на отечественных предприятиях, решить прежде всего задачи импортозамещения и обеспечения устойчивого развития других отраслей промышленности.

Очистка питьевой воды на станциях водоснабжения является основным потребителем АУ в объемах 5-6 тыс. т в год.

В различных регионах России широко представлены антрациты как ископаемое каменноугольное сырьё. Потенциальные запасы и объемы этого типа

каменноуголь-ного сырья составляют 35 миллиардов тонн. Наибольший интерес представляют антрациты Донецкого бассейна, Кузнецкого бассейна и Магаданской области. Для организации на их основе новых производств АУ будет потребляться не более 0,002% их запаса в год.

Особо важно отметить низкое содержание летучих веществ в антрацитах (менее 5%), что позволяет подвергать такой материал непосредственно активации без проведения операций карбонизации и обезлетучивания. Также данный материал отличает малая зольность. Как следствие, технологический процесс изготовления АУ на основе антрацита включает всего 3 технологические операции: дробление, активация и рассев, в то время как производство АУ на каменноугольной основе марки АГ-3 требует 11 операций.

При этом важно отметить, что расход антрацита (при использовании гидроантрацита) на 1 т активного угля ДАС составляет 1,2 : 1, в то время как для активного угля АГ-3 норма расхода сырья на 1 т АУ составляет 4,0 : 1.

Этот фактор в совокупности со значительным сокращением технологических операций (практически в 4 раза) позволяет прогнозировать существенное снижение стоимости готового активного угля [2].

В таблице 1 приведены технические характеристики АУ марки ДАС на основе антрацита и промышленных углей АГ-3 (Россия, АО «Сорбент», на основе камен-ного угля марки СС) и GCN 830 (Нидерланды, фирма «Norit»), на основе скорлупы кокосового ореха.

Таблица 1– Сравнительная характеристика активных углей из антрацита и скорлупы кокосового ореха

Показатели	АГ-3	ДАС	GCN на основе кокоса
Насыпная плотность, г/см ³	0,450	0,800	0,550
Прочность при истирании, %	75	82	92
Объём микропор, V _{ми}			
- см ³ /Г	0,21	0,22	0,34
- см ³ / см ³	0,09	0,18	0,19
Адсорбционная способность по йоду, %			
- см ³ /Г	650	600	800
- см ³ / см ³	292	480	440

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объёма в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объёмом

микропор на единицу объема ($\text{см}^3/\text{см}^3$). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится даже на уровне лучшего мирового аналога GCN 830.

Исследования по эффективности извлечения фенола как наиболее распространённого загрязнителя в природных водах выполненные в ОАО «НИИВодгео» (г.Москва) показали, что его сорбционная емкость в 2,5-3,5 раза превышает емкость АГ-3.

Высокие адсорбционные свойства ДАС показал так же в очистке сточных вод от тяжелых металлов, снаряжении фильтров доочистки питьевой воды «Барьер», рафинировании гелия, обработке сортировки в производстве водки.

Основные марки отечественных активных углей типа АГ и АР (а это 90% общего объема) изготавливаются путем грануляции смеси, состоящей из тонкоизмельченного (менее 100 мкм) каменного угля и жидкого связующего – каменно-угольной или лесохимической смолы (или их смеси), карбонизации полученных гранул и парогазовой активации карбонизата. Такая технология не позволяла обеспечить высокую прочность гранул АУ.

Ведущие фирмы мира по производству АУ на каменноугольной основе «ССС» (США), «Chemviron carbon» (Бельгия) применяют в качестве связующего каменно-угольный пек, имеющий большее содержание кокса. Отечественная сырьевая база по этим видам сырья огромна.

В АО «ЭНПО «Неорганика» при использовании в качестве угольно-пековой композиции шихты состоящей из каменного угля марки Ж и каменноугольного пека в соотношении 95 : 5 методом паро-газовой активации был получен АУ марки УПК, характеристики которого приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика активного угля УПК

Показатели	УПК-1
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	458
Прочность при истирании, %	88,3
Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,90
Эффективный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,18
Время защитного действия по бензолу, мин	56

Активный уголь с такими характеристиками был исследован в АО «Иргиредмет» (г. Иркутск) на предмет применения в гидрометаллургии золота с

положительным результатом: адсорбционная активность УПК по золоту составила 13 мг/г (при норме 8 мг/г).

При этом следует учесть, что это бурно развивающееся направление в золото-добыче с потребностью 2-3 тыс.т в год и полностью обеспеченное сегодня импортными АУ.

Кроме того активный уголь УПК показал высокие сорбционные свойства в процессе санитарной очистки воздуха в системе вытяжной вентиляции от паров бензола, толуола и других растворителей, в противогазовой технике, в бытовых фильтрах доочистки питьевой воды и детоксикации почв от остатков гербицидов.

Возможный объём применения активных углей УПК в приведённых выше адсорбционных технологиях составляет 2-5 тыс.т в год.

Активные угли полученные из скорлупы кокосового ореха являются лучшими из широко применяемых сорбентов по сумме основных показателей: высокая прочность, низкая зольность и развитый объём микропор. Такие АУ востребованы в таких областях сорбционной техники как медицина (энтеросорбция, гемосорбция, производство лекарств), пищевая промышленность, производство водки, изготовление суперконденсаторов, создание чистых комнат.

В нашей стране имеется аналогичный тип уплотненного растительного сырья: косточки плодов персика и абрикоса, а также скорлупа некоторых орехов в объёмах обеспечивающих производство данных АУ в объёмах до 1000 т в год.

В АО «ЭНПО «Неорганика» разработана технология получения АУ МеКС на основе отечественного сырья. Характеристика данных АУ приведены в таблице 3.

Как следует из приведенных в таблице 3 данных, АУ данного типа будут обеспечивать замену импортных АУ из скорлупы кокосового ореха.

Так испытания АУ МеКС в ликеро-водочной промышленности обеспечили дегустационный балл сортовки 9,30, получены положительные результаты в производстве суперконденсаторов, средствах защиты органов дыхания и ряде других областей очистки газов и жидких сред от примесей.

Таблица 3 – характеристика активных углей из косточек и скорлупы

Сырьё	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность при истирании, %	Массовая доля золы, %	объем микропор, см ³ /г	Адсорбционная способность по йоду, %
Косточка абрикоса	395	94,0	4,6	0,52	111
Косточка персика	394	93,6	2,4	0,50	110
Скорлупа дикого ореха	400	90,0	3,5	0,40	98,5
Скорлупа кокоса	410	90,3	2,7	0,57	110

В последние годы значительный интерес как сырьё для получения АУ стали представлять различные углеродосодержащие отходы: опилки, лигнины, различные растительные сельхозостатки. В этом ряду наиболее перспективным сырьём является солома зерновых и крупяных культур, объёмы которой достигают 100 млн т в год.

Характеристики АУ полученных из различных видов соломы методом парогазовой активации приведены в таблице 4.

Таблица 4 – характеристика активных углей из соломы

Исходная солома	Насыпная плотность г/см ³	Массовая доля воды, %	Объем пор, см ³ /г		Адсорбционная способность по йоду, %
			суммарный	микропор	
Пшеница	66,5	12,2	3,61	0,20	64
Овес	72,5	28,2	3,97	0,16	50
Рапс	135	16,5	4,17	0,16	39

АУ с такими характеристиками могут быть эффективно использованы на месте их образования для детоксикации почв загрязненных пестицидами по технологии «Агрсорб»: внесение в загрязненную гербицидами почву АУ в дозах 25-100 г/кг. Такая технология позволяет не только обеспечить повышение урожая высеваемых культур на 30-80 %, но и обеспечивает получение экологически чистого урожая. Кроме того, АУ такого типа могут с успехом применяться в очистке сточных вод, технологиях углевания питьевой воды и др. областях[3].

Важно отметить, что в настоящее время активно развивается реактивация отработанных АУ, что позволяет существенно сократить затраты в адсорбционных технологиях, т.к. стоимость реактивированных АУ составляет всего 25-30 % от стоимости исходного АУ. Реактивацию проводят перегретым водяным паром при температуре 650-750 °С и расходе 1-2 кг на кг АУ. Реактивация АУ широко внедрена в гидрометаллургии золота и очистке питьевой воды. Она показала хорошую перспективу в процессах рекуперации растворителей, санитарной очистке газов, в том числе природного газа от серы, а также в ликеро-водочной промышленности.

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в РФ на базе отечественного, сырья, безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению высокого качества защиты окружающей среды, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и создания высокого качества жизни людей.

Литература

1. Дубинин М.М. Научные основы развития производства активных углей. ИФХ АН СССР, 1976. 46с.
2. Мухин В.М. Каменные угли Кузбасса – основное сырье для восстановления производства активных углей, Химия в интересах устойчивого развития. Т. 31.№5, 2023. С.623-627.
3. Мухин В.М., Королев Н.В.. Активные угли как важный фактор устойчивого развития экономики и качества жизни населения. Теоретическая и прикладная экология. №4, 2021. С 210-217.

НИКЕЛЬ СОДЕРЖАЩИЙ ТКАНЕВЫЙ ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ИЗ ХИМИЧЕСКИ КАПСУЛИРОВАННОГО АСБЕСТА И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Тюрин В.С., Фридман А.Я., Петухова Г.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071, Москва, Россия
e-mail: tv@org.chem.msu.ru*

Тканевые сорбенты, перспективные как носители металлсодержащих катализаторов, должны быть механически прочными, химически стойкими к действию кислот и щелочей. В этом плане определенный интерес сорбенты из асбеста, в которых рулоны гидросиликата магнезия сшиты в каркасы с помощью из сеток циклических N-замещенных аминов [1]. Вместе с тем, до настоящего времени такие носители и катализаторы не описаны. Исходя из этого нами синтезирован сорбент на базе асбестовой ткани, стенками пор которых являются поверхностные слои рулонов гидросиликата магнезия и пришитые к ним пористые слои, привитые к аэросилу циклических N-ацетатзамещенных аминов. Асбестовую ткань пропитывали суспензией аэросила в растворе ПВХ в смеси бензилового спирта и тетрагидрофурана, с последующими термообработкой и кипячением в 4 моль/л растворе глицина натрия. Массовая доля асбеста 67 %. Сорбционная емкость: паров бензола 43 ммоль/г, жидкого бензола 480 ммоль/г. По методике [2] на базе сорбента был синтезирован никельсодержащий катализатор Ni-cat. Сорбент пропитывали 1 моль/л раствором аммиаката никеля (2+), после чего обрабатывали 6 моль/л боргидрида натрия и отмывали до прекращения выделения водорода. По аналогии [2], наиболее вероятными продуктами восстановления являются мелкодисперсный никель, бориды никеля (Ni_2B и Ni_3B) и гидриды никеля.

Тестирование активности полученного катализатора Ni-cat было проведено на примере важнейших каталитических реакций: в реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов и арилборных кислот (реакция Сузуки) и реакции присоединения арилсиланов к двойной связи углерод-углерод (реакция гидросилилирования) (рис. 1). Каталитическая активность гетерогенного

катализатора Ni-cat оказалась сравнима с используемыми для этих реакций коммерческими гомогенными катализаторами на основе благородных металлов (Pd, Pt). В результате проведения реакций в достаточно мягких условиях были получены соответствующие продукты с хорошими выходами.

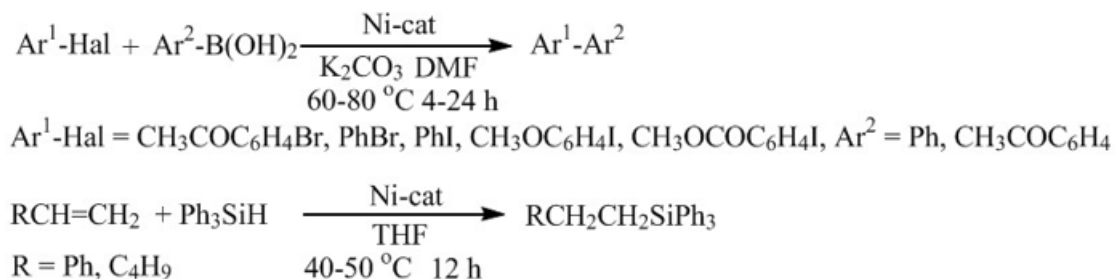


Рис.1. Реакции, катализируемые никель-содержащим тканевым материалом Ni-cat.

Таким образом, установлено, что данный никель-содержащий тканевый материал эффективно катализирует реакции кросс-сочетания (Сузуки) и присоединения к двойной связи (гидросилилирования). В дальнейшем будет исследована стабильность катализатора при многократном повторном использовании (рециклизации), а также возможный спектр применения в других каталитических реакциях и на более широком круге субстратов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках госзадания № 125012200626-9.

Литература

1. *Tzivadze A.Yu, Fridman A.Ya, Morozova E.M., Sokolova N.P., Voloshchuk A.M., Petukhova G.A., Bardishev I.I., Gorbunov A.M., Novikov A.K., Polyakova I.Ya, Titova V.N., Yavich A.A., Petrova N.V.* Sorbents based on asbestos with a layer of an hydroxyethylcyclam derivative of PVC containing aquacomplexes of sulfuric acid or sodium hydroxide with aza-crown groups. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016. V. 90. № 8. P. 1644.
2. *Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Кобрин М.Р., Петухова Г.А., Новиков А.К., Графов О.Ю., Хайрутдинова Д.Р.* Особенности формирования каталитического покрытия продуктами взаимодействия комплексов никеля (2+) с боргидридом натрия на стенках пор материала из целлюлозной ткани и привитых к аэросилу п-ацетатзамещенных макромолекулярных циклических аминов. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2025. Т. 61. №5. С. 548.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОДНОСТУПЕНЧАТОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ВОДОРОДА И АММИАКА

***Румянцев Р.Н., Овчинников Н.А., Долотов Г.О., Строганова Т.Е.,
Гордина Н.Е.***

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
e-mail: rrn@isuct.ru*

Паровая конверсия монооксида углерода является широко используемой промышленной реакцией, которая играет ключевую роль в производстве водорода, аммиака и других процессов, связанных с переработкой газа. В классических схемах для достижения наибольшего выхода целевого продукта – водорода, данный процесс проводят в две стадии. На первом этапе процесса применяются железохромовые катализаторы, которые эффективно преобразуют основную часть монооксида углерода, снижая его концентрацию в газе с 12-13 до 3-4 об.%. На втором этапе, для окончательной переработки остаточного монооксида углерода, используются медь-цинк-алюминиевые катализаторы, обеспечивающие высокую степень конверсии до остаточного содержания СО в газе на уровне 0,2-0,3 об.% [1]. В настоящее время ведутся различные модернизации технологических цепочек. Исследователи предлагают различные способы модернизации, например, проведение процесса конверсии СО в одну стадию с использованием катализаторов, функционирующих в широком диапазоне температур [2]. В работе предлагается проводить процесс конверсии СО в одну стадию в температурных диапазонах 200-230°C с применением катализатора с повышенным содержанием оксида меди.

Медь-цинк-алюминиевый ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) катализатор с составом 57/25/18 мас.% в пересчете на соответствующие оксиды металлов был синтезирован по оксалатной технологии из нитратных растворов [3]. Структурно-текстурные свойства изучены методами РФА, СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и хемосорбции. Каталитические испытания проведены на проточной установке при 0,15 МПа в интервале температур 200-230°C. Для оценки активности использовали газовые смеси с

содержанием CO 4,07; 8,33; 12,51 и 16,46 об.%. Состав продуктов анализировали методом газовой хроматографии.

Полученный катализатор характеризуется развитой удельной (140 м²/г) и об.%активной поверхностью меди (95 м²/г), узким распределением мезопор (3,5-8,5 нм) и высокой дисперсностью 15% при размере частиц меди ~5 нм, что превосходит характеристики известных аналогов (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализатора

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	S_{Cu} , м ² /г	$D_{окр}$, Å	Дисперсность меди, %	Размер частиц меди, нм
Полученный по оксалатной технологии	140	0.142	95	70	15	5
				50		
НТК-10 [4]	74	0.160	–	105	–	–

Установлено, что степень конверсии CO снижается с ростом его концентрации в исходной смеси. Максимальная степень конверсии CO (95,38%) зафиксирована при 210°C и содержании CO 4,07 об.%. При повышении концентрации CO до 16,46 об.% конверсия снижается до 69,61%, что демонстрирует устойчивость катализатора к повышенным концентрациям (рис. 1).

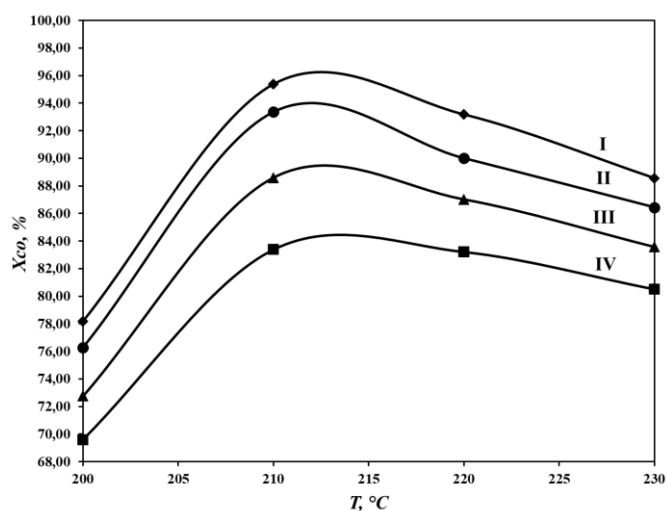


Рис. 1. Зависимости экспериментальных степеней превращения (I, II, III, IV) от температуры при 4,07, 8,33, 12,51 и 16,46 об.% CO.

Разработанный медь-цинк-алюминиевый катализатор обладает развитыми текстурными свойствами. Благодаря оптимальному составу и развитой пористой структуре он сохраняет значительную активность в широком диапазоне концентраций монооксида углерода. Катализатор обладает потенциалом для применения в одно- и двухступенчатых процессах конверсии СО в производствах водорода и аммиака.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Литература

- 2. Овчинников Н.А., Смирнова А.А., Румянцев Р.Н и др. Влияние параметров осаждения на свойства CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов // Совр. наукоем. технологии. Регион. прил. 2024. Т. 78. № 2. С. 129-135.*
- 3. Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Хасин А.А. и др. Повышение эффективности процесса паровой конверсии монооксида углерода: катализаторы и варианты организации катализаторного слоя // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112-1133.*
- 4. Ovchinnikov N.A., Smirnova A.A., Dolotov G.O. et al. CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for High-Performance Conversion of Carbon Monoxide under High Gas Loads // Pet. Chem. 2025. V. 65. № 3. P. 259-267.*
- 5. Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антонюк С.Н. и др. Катализаторы для процесса получения водородного топлива // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 6. С. 22-25.*

СИНТЕЗ СИЛИКАТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Гриценко П.В.^{1,2}, Андрющенко Э.Н.², Ярусова С.Б.^{1,2}, Панасенко А.Е.¹

¹ *Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, Россия*

² *Владивостокский государственный университет, 690014, Владивосток, Россия*

В Российской Федерации, включая Дальневосточный регион, сосредоточены значительные запасы минерального сырья и, соответственно, большие объёмы накопленных отходов, которые в настоящее время практически не перерабатываются. Примером таких многотоннажных отходов являются отходы производства борной кислоты (борогипс), из которых возможно получение силикатов кальция ($n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$) – многофункциональных материалов с широким потенциалом применения в различных отраслях промышленности [1].

Целью данной работы является синтез силикатно-кальциевого сорбента (СКС) на основе отходов борного производства и исследование его сорбционных свойств по отношению к метиленовому синему (МС).

Борогипс подвергали щелочной обработке (гидроксид калия) в автоклаве при температурах 120 °С и 200 °С в течение 24 ч [2]. Для изучения адсорбционных свойств образцов использовали метиленовый синий $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ («ч.д.а.», $M = 319,85$ г/моль). Концентрация красителя $C_0(\text{МС})=852,2$ мг/л. Исследование кинетики сорбции проводили в статических условиях при температурах 20, 40 и 60 °С (соотношение сорбент: раствор 1:1000) в течение 1–60 мин. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Фазовый состав и плотность полученных в результате щелочной обработки материалов приведены в табл.1.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции МС при температурах 20, 40 и 60 °С. Как видно из представленных кинетических кривых, сорбционная емкость достигает максимума в течение 30 мин, возрастая с повышением температуры. Сорбционная емкость СКС, полученного при температуре 120 °С, выше по сравнению с образцом СКС, полученным при 200 °С.

Таблица 1.

Степень прохождения реакции, фазовый состав и плотность осадков, полученных при температурах 120 °С и 200 °С в течение 24 ч

Температура гидротермальной обработки, °С	Степень превращения $KOH \alpha_t$	Фазовый состав образцов до обжига	Плотность образцов, г/см ³	
			до обжига	после обжига при температуре 1000°С
120	0.87	кальцит $CaCO_3$, кварц SiO_2 , тоберморит $9\text{\AA} Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$ триклинной модификации (PDF-2, 01-089-6458)	2.22	2.97
200	0.91	ксонотлит $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ моноклинной модификации (PDF-2, 00-023-0125), тоберморит $9\text{\AA} Ca_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 5H_2O$ моноклинной модификации (PDF-2, 01-089-6459), скоутит $Ca_7Si_6O_{18}CO_3 \cdot 2H_2O$ моноклинной модификации (PDF-2, 01-070-1279)	2.59	3.01

Полученные данные по зависимости сорбционной емкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка (табл. 2).

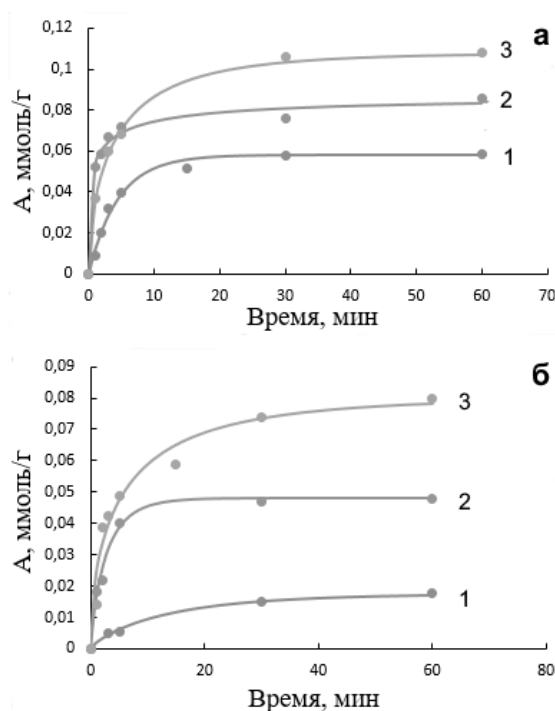


Рисунок 1. Кинетические зависимости сорбции МС при температурах 20 °С, 40 °С и 60 °С образцами СКС, полученными при различных температурах: а – 120 °С, б – 200 °С

Таблица 2. Результаты обработки кинетических кривых адсорбции МС моделями химической кинетики

Образец СКС	Температура, °С	Кинетическая модель					
		Псевдо-первого порядка			Псевдо-второго порядка		
		$A_{равн} \cdot 10^3$, ммоль/г	$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	R ²	$A_{равн} \cdot 10^3$, ммоль/г	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	R ²
120 °С	20	56.6	0.10	0.990	63.7	4.37	0.986
	40	76.5	0.39	0.863	81.4	19.3	0.958
	60	105.6	0.11	0.967	112.7	3.35	0.990
200 °С	20	17.4	0.04	0.990	21.5	3.72	0.996
	40	47.3	0.16	0.983	50.3	10.4	0.979
	60	71.3	0.12	0.947	79.9	4.21	0.973

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Таким образом, подтверждена возможность синтеза силикатно-кальциевых сорбентов на основе отходов борного производства. Гидротермальная обработка смеси борогипса с раствором КОН при температурах 120°С и 200°С приводит к формированию кристаллических силикатов кальция, преимущественно тоберморитовой группы. Результаты работы демонстрируют потенциал использования борогипса в качестве сырья для получения неорганических сорбентов органических красителей.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН FWFN-2025-0002.

Литература

1. Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография / под науч. ред. акад. РАН В.И. Сергиенко; отв. ред.: Е.К. Папынов, С.Б. Ярусова. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2022. – 240 с. ISBN 978-5-9736-0677-0; DOI: <https://doi.org/10/12466/0677-0-2022>
2. Андриященко Э.Н., Достовалов Д.В., Замараева А.В., Шлык Д.Х., Гордиенко П.С., Ярусова С.Б. Получение тоберморита из отходов борного производства // Материалы 3(74-й) региональной итоговой научно-практической конференции преподавателей и студентов БГПУ (г. Благовещенск, 24 апреля 2025 г.). В 2-х частях. Часть 1 – Благовещенск: Благовещенский государственный педагогический университет, 2025. С.254–256.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Hg-ПРОИЗВОДНОГО
4-АМИНОФУРАЗАН-3-КАРБОКСАМИДОКСИМА,
КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РАДИОИЗОТОПОВ ЙОДА ИЗ ЖИДКИХ СРЕД**

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

¹ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет»,
693000, ул. Ленина, д. 290, г. Южно-Сахалинск, Россия

²ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
690922, о. Русский, п. Аякс, 10, г. Владивосток, Россия

e-mail: d.edd@mail.ru

Мониторинг радиоизотопов йода (¹²⁹I, ¹³¹I) в природных жидких средах является критически важным инструментом для оценки радиозэкологической обстановки, особенно в контексте анализа последствий радиационных аварий. Долгоживущий ¹²⁹I ($T_{1/2} = 1.57 \cdot 10^7$ лет) служит индикатором оценки долгосрочного радионуклидного загрязнения и распространения, в то время как короткоживущий ¹³¹I ($T_{1/2} = 8.02$ сут.) позволяет реконструировать картину и оценить масштабы недавних выбросов. Определение ультранизких концентраций радионуклидов йода в сложных многокомпонентных системах, таких как морская вода, представляет затруднительную аналитическую проблему и требует обязательного этапа предварительного концентрирования. Существующие методы извлечения радиоизотопов йода, включают соосаждение, экстракцию, а также сорбцию на материалах природного и синтетического происхождения. К ним относятся неорганические материалы на основе серебра (Ag-содержащие матрицы - цеолиты, оксиды т др.), углеродные материалы (активированные угли, графеновые производные) и органические полимерные сорбенты. Несмотря на то, что Ag-содержащие адсорбенты проявляют наилучшие сорбционно-селективные свойства по отношению к йоду в жидких средах сложного состава, их практическое использование затруднительно, ввиду высокой стоимости, чувствительности к присутствию восстановителей и сульфид-ионов, способствующих пассивации активных центров и выщелачиванию ионов Ag⁺ в раствор.

В данной работе предложен синтез нового высокоселективного к йоду адсорбента, путем реакции поликонденсации сульфата ртути (II) и 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксима в растворе ацетата натрия и диметилформамида. В результате, был получен полимерный материал, представляющий собой гранулы желтого цвета, обладающие механической прочностью и химической устойчивостью в диапазоне pH 3-9. Исследования физико-химических свойств адсорбента методами ИК-спектроскопии, РФА и СЭМ, ЭДС и др. показали, что материал имеет неравномерную морфологию поверхности, при этом однородный химический и молекулярный состав.

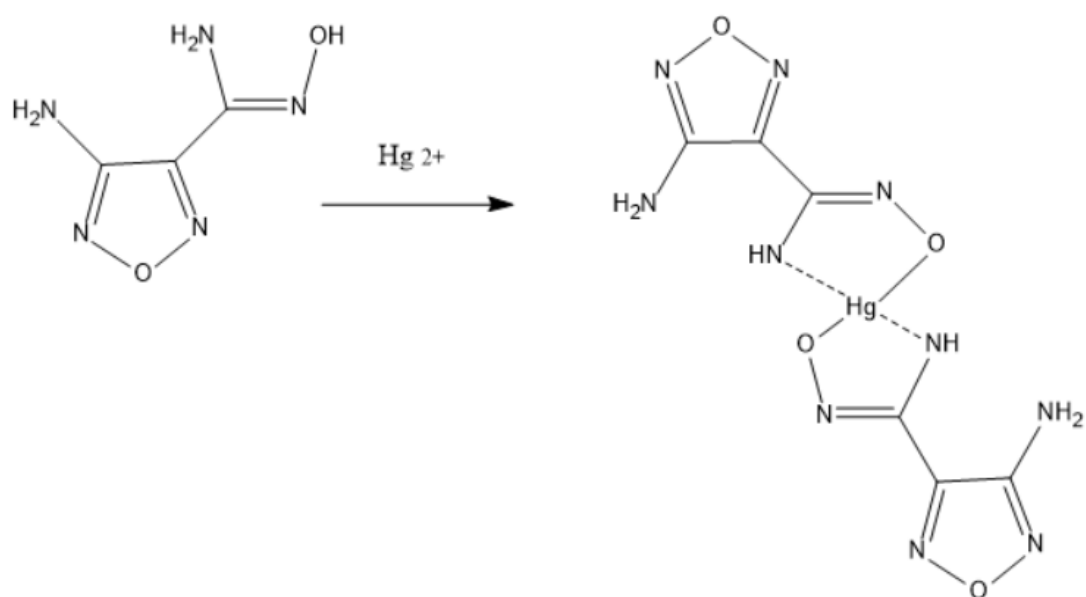


Рис.1. Схема получения адсорбента Hg-содержащего адсорбента на основе 4-аминофуразан-3-карбоксамидоксима

В статических условиях сорбции I-125 из модельного раствора 0.01 моль/л NaNO₃ при соотношении Т:Ж = 1:500, установлены основные сорбционно-селективные параметры (S , K_d , G_{max}). Показано, что значения коэффициентов распределения достигают более 10⁴ мл/г, а эффективность сорбции $\geq 95\%$, в широком диапазоне pH. В том числе в сильноокислой среде (pH 4), где преобладают нейтральные и слабоионизированные формы йода (I₂, HOI, что указывает на иной механизм сорбции, вероятно, включающий окислительно-восстановительные реакции или комплексообразование с участием ионов

ртути(II). Показано, что адсорбенты способные эффективно извлекает иодид- и иодат-ионы из модельного раствора морской воды, с эффективностью более 70%.

Таким образом, разработанные материалы имеют значительный потенциал использования в области радиоэкологии и могут быть использованы для мониторинга радиоактивного загрязнения морских и пресных вод, оценки воздействия ядерных объектов на окружающую среду и изучения миграции водных масс.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерство науки и высшего образования Российской Федерации шифр № FFFF 2024-0005

СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЖНЫХ ГИДРОКСИДНО-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3D-МЕТАЛЛОВ

Шапорова Е.А., Маковская Н.А.

*Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, 220109, г. Минск, Республика Беларусь
e-mail: elena.shapорова@sosny.bas-net.by*

Сложнооксидные материалы со структурой шпинели широко используются в процессах сорбционной очистки газовых и жидких сред в нефтеперерабатывающей и химической промышленности [1, 2]. Благодаря селективности гидроксидно-оксидные материалы находят применение и в качестве сорбентов радионуклидов и ионов тяжелых металлов из жидких радиоактивных сред [3]. Сочетание уникальных, подчас аномальных свойств, проявляемых оксидными шпинельными системами на основе хромитов переходных элементов, продолжает привлекать внимание исследователей [4].

Известно, что эффективность сорбентов зависит не только от природы материалов, но и от условий их синтеза, обуславливающих возможность получения развитой пористой структуры и особых физико-химических свойств поверхности [5]. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования [6], поэтому синтез шпинельных фаз из растворов представляется весьма актуальным. При этом реализуется наибольшая полнота взаимодействия гидроксоформ с образованием гетероядерных гидроксокомплексов в растворе [7, 8], что позволит получить требуемый фазовый состав материала, обладающего оптимальными сорбционными характеристиками [9].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию гидроксидно-оксидных материалов в системе Cr(III)-Zn(II) с различным соотношением ионов металлов. По результатам химического, дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии оксидов хрома, цинка и двойных систем Cr(III)-Zn(II) проведен анализ их структурных особенностей, на основании чего установлены оптимальные условия низкотемпературного синтеза шпинельной фазы $ZnCr_2O_4$. Исследована природа и количество

кислотно-основных центров на поверхности индивидуальных оксидов и полученных сложнооксидных материалов. Определено, что основной вклад в кислотность образцов вносят основные центры Льюиса, присутствуют также различные по кислотности центры Бренстеда. При этом количество кислотно-основных центров зависит от соотношения ионов металлов в образцах. На основании анализа результатов прогнозируется возможность получения наноразмерных сорбционных оксидно-гидроксидных материалов на основе хрома с рядом 3d-металлов, осаждаемых из растворов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Энергофизические системы и технологии» подпрограммы 1.3 «Развитие атомной энергетики, ядерных и радиационных технологий»

Литература

1. С.И. Печенюк, Сорбционные и хроматографические процессы (2008), **Т.8**, вып.3. – С. 380.
2. Б.В. Красий, Г.Л. Рабинович, И.И. Сорокин, Ю.Б. Запругалов, Ю.И. Емельянов, Б.Б. Жарков / Адсорбент для очистки газов от сероводорода : RU 2094114 опубл. 27.10.1997. – 6 с.
3. А.Ю. Санжаровский, О.П. Баринова. В.Н. Панюшкин, А.В. Ронов, А.Д. Смирнов, Успехи в химии и химической технологии (2012) **Т. XXVI**, № 6 (135) – С. 69.
4. Н.П. Шабельская, А.К. Ульянов, М.В. Таланов, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Электронный журнал «Инженерный вестник Дона» (2014), **Т.28**, №1. http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_83_shabelskaya.pdf_2297.pdf.
5. В.С. Комаров, Адсорбенты: Вопросы теории, синтеза и структуры. Минск: Беларуская навука, 1997. – 287 с.
6. О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская, Вестник Томского государственного университета. Химия (2016) № 1 (3). – С. 35.
7. А.М. Kirillov, М.Н. Kopylovich, V.R. Pupkevich, Е.А. Teluschenko, А.К. Baev, Journal of Molecular Liquids (2003) **volume** 103–104, page 275.
8. Е.А.Телущенко, М. Н. Копылович, А. К. Баев, Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. Навук (2001), **Т. 37**, № 3. – С. 37.
9. Е.А. Шапорова, А.А. Жукова, А.К.Баев, А.Ю. Сидоренко Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. Навук (2021), **Т. 57**, № 3. – С. 270.

СИНТЕЗ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РАЗВИТЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Покровская Е.А.¹, Смирнова О.А.¹, Прозоров Д.А.¹, Афинеевский А.В.¹

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Шереметевский проспект, д. 7, Иваново, Россия
e-mail: lispokr@yandex.ru*

В настоящее время процесс создания новых гетерогенных катализаторов и адсорбентов практически полностью не формализован и остается чисто экспериментальной задачей. Большинство работ, направленных на поиск новых подходов к получению катализаторов и адсорбентов, посвящены расширению сырьевой базы, либо использованию новых физико-химических методов интенсификации синтеза (например, механохимическая активация, ультразвуковая обработка, использование СВЧ-излучения и т.д.), оба направления имеют своей целью увеличение величин удельной поверхности и пористости полученных образцов.

Традиционно основой многих катализаторов и адсорбентов, применяемых в совершенно разных процессах, являются переходные металлы и их оксиды. Так, например, пористый никель может служить в качестве катализаторов гидрирования [1,2], и в качестве адсорбционной системы для аккумуляирования водорода [3]. В случае синтеза никелевых катализаторов проблему получения развитой удельной поверхности решают, используя различного вида подложки (чаще всего силикагели, γ - Al_2O_3 , угли), при синтезе адсорбентов использование никеля ограничивается именно невозможностью получения высоких значений текстурных параметров.

Цель настоящей работы – экспериментально установить возможность синтеза аммиачно-карбонатных солей переходных металлов и применение их в качестве сырья для синтеза металлов и их оксидов с высокими значениями пористости и удельной поверхности. Работа выполнена на примере Ni, Cu, Co, Mo.

В работе предложен синтез водных аммиачно-карбонатных растворов металлов состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{CO}_3)_x] \cdot [\text{Me}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_{2x}]$ (где Me – Ni, Cu, Co, Mo).

Приготовление аммиачно-карбонатных солей проводили по следующей схеме: 20 г оксида металла смешивали со 150 мл водного раствора нашатырного спирта ($\omega(\text{NH}_3) = 25 \%$), 100 г карбоната аммония (ч.д.а.) и 20 мл воды. Смесь выдерживали в герметичной ёмкости при 100°C (кипящая баня) до полного растворения осадка, что занимало от 5 до 10 часов в зависимости от металла.

Полученные растворы выпаривали при 85°C . В отдельных опытах с помощью термогравиметрического анализа (прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH) определяли минимальные температуры полного разложения аммиачно-карбонатных солей. Эксперимент проводили в атмосфере воздуха, при термическом разложении в любой другой газовой среде, по-видимому вследствие недостатка кислорода, смещались температуры разложения и достигались более низкие значения текстурных характеристик.

Далее проводили определение оптимальных значений температур восстановления оксидных материалов (адсорбционный комплекс Хемосорб). Восстановление проводили в токе водорода при температуре $250\div 470^\circ\text{C}$ в зависимости от природы металла (скорость нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка при максимальной температуре – 15 мин).

Полученные таким образом пористые металлы имели показатели величин удельной поверхности в диапазоне от 9,5 до $256 \text{ м}^2/\text{г}$, данная величина росла в ряду $\text{Ni} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Mo}$.

Анализ данных рентгенофазового анализа и термогравиметрических кривых показал, что температура разложения аммиачно-карбонатных солей зависит от природы металла и включает стадии выделения H_2O , NH_3 , CO_2 . Для никелевых соединений разложение начинается уже при $\sim 100^\circ\text{C}$ и происходит интенсивно до NiO , практически без разделения стадий. Остальные соли разлагаются ступенчато, что приводит к образованию оксидов: CuO , CoO и MoO_x (смесь MoO_2 и MoO_3), а также частично сохранившихся карбонатов и гидроксидов. Количество неразложившихся солей металлов достигает $1\div 1,5$ мас.%, при этом полное их разложение возможно при увеличении температуры, однако при этом заметно падает пористость и удельная поверхность, что

позволяет предполагать структурообразующую роль неразложившихся солей по аналогии добавки 0,1 мас.% железа в никеле Ренея [4].

В работе также показана возможность получения аммиачно-карбонатных солей металлов в условиях механохимической активации. С этой целью получен ряд образцов оксида никеля следующей последовательностью: 20 г оксида никеля и 50 г карбоната аммония обрабатывали в ролико-кольцевой вибрмельнице, варьируя время и частоту. Температура термического разложения 250 °С. Получены образцы оксида никеля с величиной удельной поверхности 128 м²/г. Меньшее значение величин удельной поверхности, по сравнению с растворным методом, можно объяснить неполным протеканием реакции в условиях механохимического синтеза, при этом увеличение времени обработки приводит к разрушению пористой структуры и коагуляции частиц, что соответствует литературным данным [5].

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

Литература

1. A.V. Afineevskii, D.A. Prozorov, K.A. Nikitin, T.Y. Osadchaya, A.Y. Meledin, Russian Journal of General Chemistry (2021), vol. 91, no. 3, p. 401.
2. А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Т.Ю. Осадчая, М.В. Лукин, Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология (2015), т. 58, № 11, с. 40.
3. Н.Е. Галушкин, Н.Н. Язвинская, Д.Н. Галушкин, Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки (2014), № 6 (181), с. 96.
4. Дж. Андерсон, Структура металлических катализаторов (Мир, Москва, 1978), 485 с.
5. Ю.Г. Широков, Механохимия в технологии катализаторов (ИГХТУ, Иваново, 2005), 350 с.

СИНТЕЗ ХЕМОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ЗАДАНЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Сальникова Н.В., Прозоров Д.А.

ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 153000, г. Иваново, Российская Федерация
e-mail: nata_salnikova@list.ru

Оксид цинка традиционно играет ключевую роль в процессе очистки природного газа, выступая в качестве хемосорбента, эффективно удаляющего такие нежелательные примеси, как сероводород и меркаптаны. Это особенно важно, поскольку природный газ, предназначенный для первичного риформинга, должен соответствовать строгим стандартам чистоты: концентрация сероводорода не может превышать 0,02 мг/м³, а меркаптановой серы – 0,036 мг/м³. Дальнейшее совершенствование технологий производства этих поглотителей сероводорода является крайне важным направлением исследований [1,2].

Цель настоящей работы заключалась в разработке научных основ получения гранулированного хемосорбента на основе оксида цинка, обладающего гидрирующей способностью и необходимыми прочностными характеристиками.

Синтез гранулированного цинкового поглотителя заключался следующим образом. Исходный оксид цинка, с удельной поверхностью около 5 м²/г, смешивали с карбонатом аммония в соотношении 5:1 и подвергали пятиминутной механообработке в ролико-кольцевой вибрмельнице. Этого времени достаточно, чтобы полностью усреднить массу с получением аммиаката цинка. Разложение аммиаката цинка проводили при 200 °С до постоянной массы. В результате чего удельная поверхность оксида цинка увеличилась до ~ 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 [3]. 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).

Для достижения достаточной прочности гранул в их состав была введена добавка в виде карбоната натрия в различных количествах. Было выявлено, что наилучшим результатов обладают гранулы с данной добавкой в количестве 2 %, поскольку прочность при этом достаточная (144,6 Н), и добавка не оказывает влияние на эксплуатационные характеристики.

С помощью энергодисперсионного анализа и растровой электронной микроскопии были сделаны картирования поверхности полученного в работе хемосорбента на основе оксида цинка. Предложенная методика синтеза позволяет получать гранулы с равномерным распределением элементов. На рисунке 1 показан разрез гранулы диаметром 6,2 мм и указаны точки, в которых определялся элементный состав, который подтверждает равномерность распределения всех компонентов в грануле.

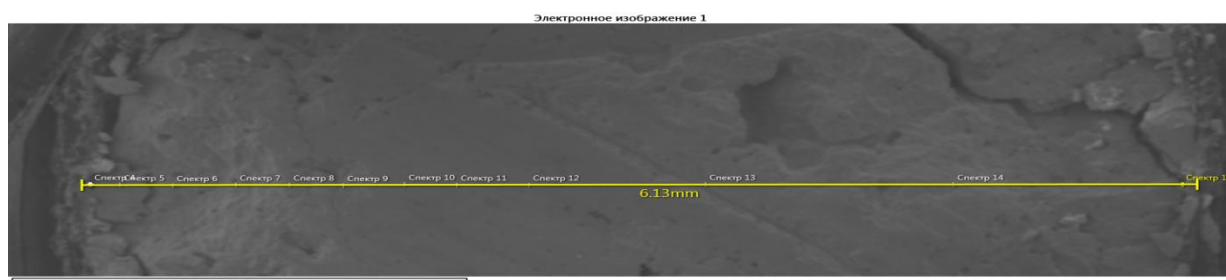


Рис. 1. Гранула хемосорбента состава 98 мас.% ZnO, 2 мас.% Na₂O, диаметром 6,2 мм.

Так же в работе было замечено изменение окраски оксида цинка. С удельной поверхностью порядка 5 м²/г он обладает выраженным белым цветом. При этом при увеличении удельной поверхности оксида цинка до ~ 47 м²/г, он менял цвет с белого на розовый. Можно предположить, что изменение окраски может говорить о возможности прогнозирования величин удельной поверхности, и как следствие адсорбционной емкости по отношению к сероводороду, оксида цинка по его цвету.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР

(Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

Литература

1. С.В. Афанасьев, А.А. Садовников, В.Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнев, Промышленный катализ в газохимии. Монография. – Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2018 г., с.160
2. Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов / А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, Д.В. Смирнов, Е.П. Смирнов, Н.Е. Гордина, Р.Н. Румянцев, Т.Ю. Осадчая, К.А. Никитин // Росс. хим. журнал. 2022. Т. 66. № 4. С. 55. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.
3. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках / В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина // *Стекло и керамика*. 2014. №. 1. С. 11.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МОКС СТРУКТУР

***Соловцова О.В., Пономарев И.В., Осадчая Е.А., 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, 31, корп.4
e-mail: o.solovtsova@phychе.ac.ru*

Микропористые адсорбенты могут быть использованы для хранения энергетических газов, например, метана и водорода, в качестве эффективных аккумуляторов за счет повышения плотности газовой фазы, а также для очистки газов от нежелательных примесей. Аккумуляция газа в пористых материалах, таких как металл-органические каркасные структуры (МОКС) или активированный уголь, происходит на большой удельной поверхности материала, это обеспечивает эффективное связывание молекул газа и их последующую десорбцию, при этом нет необходимости в использовании высокого давления при хранении [1].

Цеолитовые имидазолатные каркасы (ZIF- zeolitic imidazolate frameworks) представляют собой незаменимый подкласс металл-органических каркасных структур, являющийся новым классом трехмерных пористых кристаллов с тетраэдрической топологией цеолитного типа [2]. ZIF строятся путем мостикового связывания атомов азота с переходными металлами (например, Zn, Co) через имидазолатные (Im) звенья или функционализированные Im с образованием 4-, 6-, 8- или 12-членных кольцевых тетраэдрических кластеров, что приводит к образованию расширенного каркаса с регулируемыми нанопорами (рис. 1). Поскольку угол мостикового связывания M-Im-M аналогичен углу Si-O-Si в цеолите (145°), большинство ZIF расширяются до тетраэдрической топологической структуры цеолита [3]. ZIF объединяют в себе превосходные свойства как цеолитов, так и МОКС, привлекая внимание большого числа исследователей. Структура ZIF, образованная регулярными порами и каналами, демонстрирует большую гибкость в модификации

структуры, и, кроме того, характеризуется превосходной механической и химической стабильностью по сравнению с другими МОКС благодаря прочным связям металл-азот [4]. Среди большого разнообразия подобных структур наиболее изученным является ZIF-8, образованный катионами цинка и 2-метилимидазола. Данный ZIF обладает развитой, регулируемой пористой структурой и обилием активных центров [5].

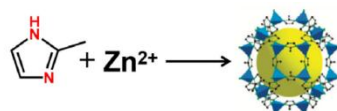


Рис.1. Упрощенная схемы образования ZIF-8.

ZIF-8 может быть синтезирован различными способами, но условия синтеза оказывают ключевое влияние на характеристики получаемого ZIF, таких как размер частиц, морфология, кристалличность и т.д. Задачей данного исследования было модифицирование синтеза ZIF-8 для уменьшения количества задействованных токсичных реактивов (например, метанола) [5], при этом, чтобы это не ухудшало качество синтезированного адсорбента.

Образец ZIF-8 синтезирован с использованием сольвотермального синтеза. В качестве источника металла использовали нитрат цинка, мольное соотношение металл/лиганд при синтезе 1:1. Продолжительность синтеза составляла 24 часа, температуру синтеза меняли в диапазоне 130-180 °С. В таблице 1 приведены данные анализа пористой структуры синтезированных образцов, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции паров азота. На рисунке 2 приведена рентгеновская дифрактограмма образца, синтезированного при 140 °С.

Таблица 1. Структурные-энергетические характеристики пористой структуры синтезированных ZIF-8.

$T_{\text{синтеза}}$, °С,	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$W_{\text{ме}}$, см ³ /г
130	0.04	17,5	0.68	100	0.06
140	0.39	16,6	0,72	860	0.01
150	0.31	19,2	0.62	670	0.03
180	-	-	-	50	-

W_0 – объем микропор, W_{ME} – объем мезопор $\text{см}^3/\text{г}$; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; x_0 – радиус микропор; $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ.

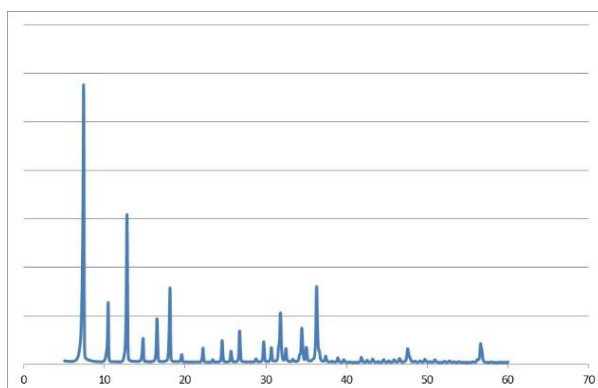


Рис.2. Рентгеновская дифрактограмма ZIF-8 (140 °С).

Согласно полученным данным, при температуре синтеза 140 °С полученный образец имеет наиболее развитую пористую структуру из представленных образцов, а также высокую кристалличность. Следующим этапом работы планируется развитие пористой структуры за счет изменения отношения $m\text{Im}/\text{Zn}$ в процессе синтеза, использование УЗ синтеза, а также замена растворителя в процессе и по завершении синтеза ZIF.

ZIF на основе пятичленных азотсодержащих гетероциклических лигандов имеют ряд общих свойств с цеолитами и современными углеродными материалами: большую поверхность, пористость и содержат центры связывания, в том числе метана и водорода. При сопоставимых значениях адсорбционной емкости по газам карбоксилатных МОКС и для имидазолатных, триазолатных и тетразолатных ZIF, последние обладают высокой стабильностью на воздухе, при кипячении в воде и даже в кислых средах, что является конкурентным преимуществом в области использования данных материалов в системах хранения метана и водорода [6]. Поэтому изучение синтеза ZIF на основе гетероциклических лигандов с различным количеством атомов азота в цикле и их водородопоглощающей способности имеет большие перспективы.

Финансирование и благодарности

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

Литература

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумуляции природного газа. Успехи Химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978.
2. Phan A., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J., Knobler C.B., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. Acc. Chem. Res. 2010. Vol. 43. P. 58–67.
3. Venna S.R., Jasinski J.B., Carreon M.A. Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8. J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. P. 18030–18033.
4. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. Science. 2008. Vol. 319. P. 939–943.
5. Jin C.-X., Shang H.-B. Synthetic methods, properties and controlling roles of synthetic parameters of zeolite imidazole framework-8: A review. J. of Solid State Chemistry. 2021. Vol. 297. 122040.
6. Wu H., Zhou W., Yildirim T. Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8. J. of the American Chemical Society. 2007. Vol 129. P. 5314-5315.

О ВЗАИМОСВЯЗИ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР И НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНУЛИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ

***Романов Ю.А., Соловцова О.В., Пономарев И.В.,
Меньщиков И.Е., 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.
e-mail: romanov@phycha.ac.ru*

Формованные адсорбенты в большинстве случаев на практике получают путем грануляции диспергированных в шаровой мельнице твердых частиц, при смешивании со связующими, образующих коллоидные структуры (пасты, суспензии, гели). Эти, по терминологии П.А. Ребиндера, коагуляционные структуры характеризуются высокоэластичными свойствами и обладают незначительной прочностью. В результате сушки и термической обработки коагуляционные структуры могут образовывать прочные конденсационно-кристаллизационные образования [1].

И.Ф. Ефремов обратил внимание, что для большинства коллоидных структур по экспериментальным данным соблюдается энергетическая и геометрическая упорядоченность или регулярность при распределении микрообъектов в дисперсной системе. Это дало основание автору определить эти системы как периодические коллоидные структуры (ПКС) [2]. Исследования условий образования и ряда свойств концентрированных суспензий и паст показывает, что особенности периодичности их структуры оказывает существенное, преимущественное влияние на формирование структуры, механическую прочность и строение формованных адсорбентов. Гранулы, образованные при формировании ПКС, сохраняют их плотность и содержание объемной доли твердой фазы, которая после сушки и сокращения в размерах прослоек связующего, изменяется незначительно, образуя объем вторичных пор. При длительном диспергировании в шаровой мельнице формируемые частицы приобретают изотропную шароподобную структуру с моодисперсным распределением по размерам. Это позволяет воспользоваться представлениями А.П Карнаухова и на основе предложенной им глобулярной модели по

интерполяционным зависимостям [3] рассчитывать преобладающий размер вторичных пор исходя из преобладающего размера формуемых частиц и содержания их в объеме дисперсии с учетом небольшой усадки. Из опыта следует, что для большинства паст, формуемых с использованием шнековых и гидравлических прессов, объемная доля формуемых частиц составляет около 0.65-0.70. Это соответствует кубической объемно-центрической упаковке ($n=8$) при отношении преобладающего диаметра вторичных пор к среднему размеру формуемых частиц 0.23-0.29.

Анализ данных лабораторных и промышленных образцов цеолита, активного оксида алюминия, активного угля показывает, что отношение среднего размера формуемых частиц, измеренного с использованием микроскопического и седиментационного методов, к величине преобладающего диаметра макропор гранул, полученной на основе ртутной порометрии, составляет 0.2-0.4, что близко к применяемой модели.

При исследовании взаимодействия между связующим и формуемыми частицами в дисперсной системе было найдено, что в случае адсорбции компонентов связующего, получаемые гранулы имеют сравнительно однородную структуру с близким содержанием связующего в центральных и в периферийных участках гранул. При отсутствии адсорбционного взаимодействия с компонентами связующего гранулы теряют однородность и имеет место повышенное содержание связующего на периферии гранул по сравнению с центральной частью. Современное микроскопическое исследование грануляции позволило установить, что даже для гранул одинакового размера, взятых из одной партии в одно и тоже время отбора, присутствует неоднородность [4]. Поэтому для получения хорошо воспроизводимых результатов при разработке технологии и в процессе грануляции необходимо строго контролировать много факторов; в том числе размеры формуемых частиц и капель связующего, его вязкость, порядок и время смешивания, параметры работы лопастной мешалки. Механическая прочность гранулированных сорбентов во многих случаях находится в прямой зависимости от структурной прочности ПКС, определяемой на основании реологических испытаний.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект «Физикохимия межфазных границ» № 125012200583-5.

Литература

1. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика как новая область знания - В кн.: Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика/ П.А. Ребиндер, Избранные труды. М.: Наука.1979, с. 28-39
2. *Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. - Изд-во «Химия», Л.1971, 192с.
3. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, СО РАН. 1999-469с., с.222-252
4. *Le P., Avontuur P., Hounslow M.J., Salman A.D.* A microscopic study of granulation mechanisms and their effect on granule properties // Powder Technology, 2011, v. 206, Issues 1-2, pp.18-24.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО ПОЛИМЕРА Y-BTC ДЛЯ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Мельник О.Е.^{1,2}, Гринченко А.Е.², Школин А.В.²

¹Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

²Лаборатория сорбционных процессов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Россия
e-mail: o.e.melnik@phychе.ac.ru

Водород является перспективным энергоносителем, обладающим высокой энергетической плотностью (142 МДж/кг) и экологической чистотой [1]. Основные проблемы использования водорода связаны с его хранением: традиционные методы (компримирование, сжижение) требуют высоких давлений или криогенных температур [2]. Альтернативным решением является физическая адсорбция H₂ на высокопористых материалах, обеспечивающая обратимость процесса и быструю кинетику [2].

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют особый интерес благодаря большой удельной поверхности, регулируемой пористости и наличию дополнительных адсорбционных центров [3]. МОКП на основе редкоземельных элементов обладают повышенной термической стабильностью (400-550°C) в сравнении с МОКС на основе переходных металлов (250-350°C) [4, 5].

В настоящей работе разработана оптимизированная методика синтеза МОКП Y-BTC на основе иттрия (III) и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (H₃BTC) с использованием уксусной кислоты в качестве модулятора. Синтез проводили сольво-термическим методом в N,N-диметилформамиде при температуре 130°C в течение 24 часов.

Структурные характеристики полученных образцов определяли методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Образец Y-BTC имеет игольчатую кристаллическую структуру с размером частиц 30-50 мкм (рисунок 1а).

Структурно-энергетические характеристики: удельный объем микропор $W_0 = 0,40$ см³/г, средний эффективный радиус микропор $x_0 = 0,35$ нм, удельная площадь поверхности $S_{БЭТ} = 830$ м²/г.

Термогравиметрический анализ показал высокую термическую стабильность материала до 520°C. Десорбция растворителя происходит в интервале 200-300°C, на основании чего выбрана температура активации 200°C. (рисунок 1б)

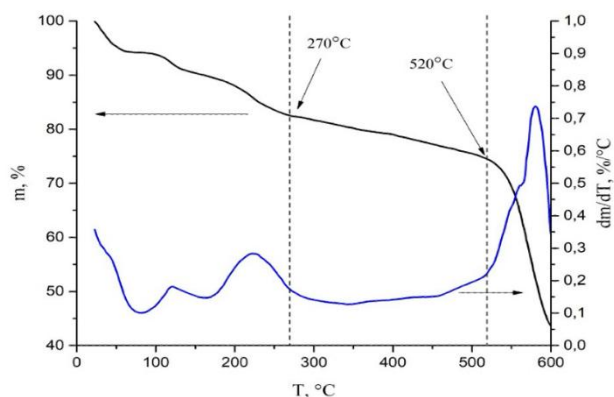
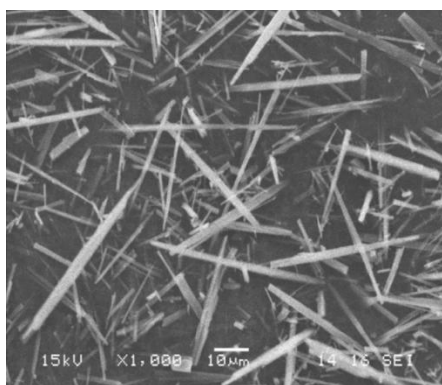


Рисунок 1. а) СЭМ-снимок образца Y-BTC, б) ТГА образца Y-BTC

Измерения адсорбции водорода проводили при 77 К. Образец YBTC, синтезированный с добавлением уксусной кислоты, демонстрирует максимальную адсорбционную емкость среди аналогичных материалов при давлении 1 бар. (Таблица 1)

Таблица 1. Сравнение адсорбции по водороду на различных адсорбентах.

МОКС	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$a_{\text{H}_2}, \text{ масс\%}$	Ссылка
Y-BTC (образец 3)	830	2.8	настоящая работа
$\text{Mg}(\text{NDC})_3$ TUDMOF-2	520	0.78	6
$\text{Fe}_3(\text{OH})(\text{pbpc})_3$	1200	1.6	7
$\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{BTB})_{8/3}$	1121	2.1	8
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, HKUST-1	1239	2.18	9
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, HKUST-1	1507	2.48	10
$\text{Cu}(\text{BDC})_2$ (dabco)	1461	1.8	11
$\text{Zn}(\text{BDC})(\text{bpy})_{0.5}$, MOF-508	946	0.8	12
$\text{Zn}(\text{NDC})(\text{bpe})_{0.5}$	303	2.0	13
$\text{Zn}_2(\text{dhtp})$, MOF-74, CPO-27-Zn	783	1.75	10
$\text{Zn}(\text{NDC})(\text{dabco})$	1000	1.7	14
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_3$	150	0.41	15
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, MOF-5, IRMOF-1	3362	1.32	16
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$, MOF-177	4526	1.23	16
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{NDC})_3$, IRMOF-8	890	1.45	9
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{NDC})_3$, IRMOF-8	1466	1.48	16

Разработанная методика синтеза обеспечивает воспроизводимое получение МОКС Y-BTC с адсорбционными характеристиками по водороду, превышающим аналоги. Материал сохраняет структурную стабильность при длительном хранении. Полученные результаты подтверждают перспективность МОКС на основе редкоземельных элементов для систем хранения водорода и позволяют рассматривать Y-BTC как перспективный адсорбент для практических применений.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием на 2025-2027гг Минобрнауки РФ, тема № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ» и в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 25-03-460 – 01.

Литература

1. I. Vinoth Kanna, P. Paturu. *International Journal of Ambient Energy*. 2020. Vol 41. P. 1616.
2. M. Hirscher, L. Zhang, H. Oh. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2023. Vol. 129. P. 1.
3. Баркова М.И., Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров (Дис. канд. хим. наук, Москва, 2014), с. 45.
4. S. Pal et al. *Chemistry - A European Journal*. 2015. Vol. 21. P. 2789.
5. F. Habimana, Y. Huo, S. Jiang, S. Ji. *Adsorption*. 2016. Vol. 22. P. 1147.
6. Senkovska I., Kaskel S. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 2006. P. 4564.
7. Jia J., Lin X., Wilson C., *Chem. Commun.* 2007. P. 840.
8. Choi S. B., Seo M. J., Cho M., *Cryst. Growth Des.* 2007. Vol. 7. 2290.
9. Krawiec P., Kramer M., Sabo M. et al. *Adv. Eng. Mater.* 2006. Vol. 8. P. 293.
10. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. J. *Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 1304.
11. Lee J.Y., Olson D.H., Pan L. *Adv. Funct. Mater.* 2007. Vol. 17. P. 1255.
12. Chen B., Liang C., Yang J. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 1390.
13. Chen B., Ma S., Zapata F. *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45. P. 5718.
14. Chun H., Dybtsev D.N., Kim H. *Chem.–Eur. J.* 2005. Vol. 11. P. 3521.
15. Ma S., Wang X.-S., Collier C. D. *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 8499.
16. Panella B., Hirscher M., Putter H. *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. P. 520.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИОУГЛЕЙ ИЗ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД И МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Новикова Л.А., Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жужукин К.В.,
Ходосова Н.А., Бережная М.В.*

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им.
Г.Ф. Морозова», 394087, г. Воронеж, Россия, ул. Тимирязева, 8
e-mail: novikov-la@yandex.ru*

Проблема накопления осадков сточных вод (ОСВ) заключается в их непрерывном образовании, высокой токсичности и отсутствии эффективных методов утилизации. В иловых картах скапливаются тонны отходов (до 2 млрд. м³ с влажностью 95-98%), содержащих тяжелые металлы, патогены и токсичные органические вещества, что создает экологическую угрозу для почв, грунтовых вод и требует внедрения современных методов обезвреживания и переработки, таких как анаэробное сбраживание или сжигание [1]. Пиролиз ОСВ позволяет снизить объем отходов ОСВ до 50% и одновременно получить материал с высоким содержанием углерода (биоуголь) [2]. Целью данной работы явилось изучение возможности синтеза новых образцов магнитных композитных сорбентов на основе биоуглей из осадка сточных вод и оценка их сорбционной способности к ионам тяжелых металлов в водной среде.

Объектами исследования являлись образцы углеродных сорбентов U400, U500, U600 (фракция 200-300 мкм), полученные пиролизом ОСВ очистных сооружений г. Воронеж при 400, 500 и 600 °С соответственно. На их основе синтезированы образцы композитных материалов U400-F, U500-F и U600-F, содержащие 16 масс. % феррита цинка (F, 40-80 нм) [3, 4]. Химический состав и физико-химические свойства образцов охарактеризованы методами рентгеноспектрального анализа и ИК-спектроскопии. Сорбционная способность образцов изучена в водных растворах 0,005-0,075 н CuSO₄ при соотношении сорбент/раствор=1:100 и t=20 °С. Возможность регенерации отработанных сорбентов определялась при действии 0,1 н HCl в течение 30 мин. Магнитные

свойства композитных материалов оценены качественно при действии внешнего магнитного поля неодимового магнита.

Химический состав ОСВ и образцов биоуглей определяется преимущественно углеродом и кислородом, за счет присутствия органических веществ в сточной воде, а также примесями Si, Ca, Al, P, Fe, S, K, Mg. Пиролиз ОСВ сопровождается процессами дегидратации, комплексом реакций разложения органических веществ, что приводит к удалению летучих соединений, коксообразованию и формированию результирующего аморфного материала с элементами структуры графита. В результате пиролиза для исследуемых образцов U400-U600 характерно снижение содержания влаги (от 77% для ОСВ до 2-3%), кислорода (на 10%) и серы, и повышение содержания углерода (на 5%), Al – в ~2 раза, Si – в ~3 раза, фосфора, микроэлементов Mg, Ca, K, Fe – в ~2-7 раз по сравнению с исходным ОСВ. С повышением температуры пиролиза насыпная плотность биоуглей снижается, удельный объем возрастает, что обусловлено формированием пористой структуры образцов и ростом их удельной поверхности. При формировании композита U-600F морфология поверхности сохраняется и включает также присутствие отдельных агломератов наночастиц феррита цинка. В ИК-спектрах феррита цинка и композитов биоуголь/ $ZnFe_2O_4$ характерными являются полосы поглощения катионов $Me^{+}-O$ в тетраэдрической ($600-500\text{ см}^{-1}$) и октаэдрической ($\sim 450-350\text{ см}^{-1}$) решетках.

Кинетические кривые сорбции ионов меди из водного раствора 0,01 н $CuSO_4$ образцами биоуглей и композитов показали интенсивное протекание сорбции на первом этапе процесса (10-40 мин) и установлении равновесия через 120 мин для всех образцов. Наибольшая сорбционная емкость обнаружена для образца феррита цинка (167,9 мг/г) и полученных композитов (131,5-142,6 мг/г), тогда как емкость образцов углей существенно ниже (в 2-9 раз) и снижается в ряду U600>U500>U400. Следовательно, сорбционная емкость композитных сорбентов определяется как температурой синтеза углей из ОСВ, так и введением фазы феррита в композит [3]. Модель кинетики псевдо 2го порядка наилучшим образом описывает полученные кинетические кривые, а значения

констант скорости k_2 свидетельствуют о снижении скорости сорбции в ряду $U400 > U500 > U600$, что может быть связано с диффузионными ограничениями в системе сформированных пор образцов при различных температурах синтеза.

Равновесие сорбции ионов меди образцами U600, U600-F и F указывает на формирование мономолекулярного слоя на поверхности сорбента и с большей степенью адекватности описывается моделью Ленгмюра. Наибольшую степень очистки воды обеспечили композитный сорбент U600-F (73%) и феррит цинка (82,4%). При повторном использовании отработанных сорбентов U600-F и U600 их сорбционная способность снижается на 38-47%, причем регенерация не влияет на сохранение сорбционной способности. Сорбционная емкость чистого феррита цинка во втором и последующих циклах преимущественно сохраняется [4]. Благодаря магнитным свойствам композитные сорбенты биоуголь/ $ZnFe_2O_4$ легко и эффективно отделяются от водной фазы действием внешнего магнитного поля.

Литература

1. А.Ю. Потапова, О.А. Бархатова. Проблемы накопления осадков сточных вод на территории канализационных очистных сооружений // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. 2024. Т. 48. С. 57–73. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2024.48.57>
2. E. Portillo, S. Flores, R. Carrizosa, S. Álvarez-Torrellas, J. Carbajo, V.I. Águeda, J. García, Sustainable adsorbents from sewage sludge: Efficient removal of cytostatic compounds in single and complex aqueous matrices, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 13, Issue 3, 2025, 116927, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116927>
3. E. Tomina, L. Novikova, A. Kotova, A. Meshcheryakova, V. Krupskaya, I. Morozov, T. Koroleva, E. Tyupina, N. Perov, Y. Alekhina. $ZnFe_2O_4$ /Zeolite Nanocomposites for Sorption Extraction of Cu^{2+} from Aqueous Medium // *AppliedChem*. 2023. V. 3, pp. 452-476. <https://doi.org/10.3390/appliedchem3040029>
4. Л.А. Новикова, Е.В. Томина, О.Н. Молчанова, Е.А. Жукова, А.В. Дорошенко, Е.А. Тюпина. Сорбция ионов меди из водных растворов высокодисперсными ферритами кобальта и цинка, *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2024; 24(5): 695-710. <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/12509>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Першин Е.А., Фарберова Е.А., Носкова О.А., Максимов А.С.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614000, Пермь, Россия
e-mail: eareshin@pstu.ru*

Растительные материалы выступают важным природным сырьевым источником в технологии получения активированных углей. На основе плотных растительных материалов (древесина, скорлупа орехов и фруктовых косточек) возможно получение дробленых и порошкообразных активированных углей, в то время как менее плотные части растений (листья, стебли, солома, лузга, шелуха и т.д.) могут быть использованы при получении порошкообразных активированных углей. Использование растительного сырья при получении активированных углей позволяет не только расширить ассортимент выпускаемых углеродных сорбентов, но и решает проблему утилизации растительных отходов.

Основное содержание углерода в растительных материалах приходится на целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин. Различие углеродной структуры в растительных материалах зависит от ряда факторов, в число которых входят вид растения, условия его произрастания и другие физико-химические факторы.

Активированные угли на основе древесины и скорлупы орехов в настоящее время находят наибольшее применение. Использование в качестве сырья менее плотных частей растений менее изучено, но представляет интерес вследствие больших объемов образующихся сельскохозяйственных растительных отходов. Известны работы по получению активированных углей на основе соломы различных сельскохозяйственных культур [1-3]. В большинстве работ сделан упор на технологическую составляющую процесса получения активированных углей, при этом зависимость количественного выхода и характеристик получаемых сорбентов на разных стадиях

технологического процесса от состава исходного сырья практически не рассматривается.

В данной работе проведено исследование влияния состава растительного сырья на характеристики активированных углей на их основе.

В качестве сырья для получения активированных углей исследовались стебли бамбука и злакового растения. В таблице 1 приведена характеристика состава исследуемых образцов.

Таблица 1. Характеристика состава растительного сырья

Вид сырья	Массовая доля, %				
	Целлюлозы	Лигнина	веществ, экстрагируемых		
			органическими растворителями	горячей водой	холодной водой
Бамбук	48,5	26,9	1,18	8,99	8,82
Злак	54,2	-	0,22	7,42	5,87

Отсутствие лигнина в злаковом растении свидетельствует о более мягкой структуре растительного материала, что в свою очередь позволяет сделать вывод о возможности более легкого термического разложения.

Определение параметров процессов карбонизации и активации проводилось с использованием метода синхронного термического анализа на приборе STA 449C Jupiter. В таблице 2 приведены выходы полупродуктов и продуктов на основе исследуемых растительных материалов.

Таблица 2. Выход полупродуктов и продуктов на разных стадиях технологического процесса

Вид сырья	Выход на стадии, %		
	Карбонизации	Активации	Общий
Бамбук	40,9	58,2	23,8
Злак	43,6	38,1	16,6

Низкий общий выход активированного угля на основе злакового растения (по сравнению с бамбуком) подтверждает предположение о влиянии содержания лигнина на термическое разложение растительных материалов.

Определение характеристик пористой структуры полученных образцов активированных углей проводилось методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием быстродействующего анализатора сорбции

газов Quantachrome Nova 1200e. Определение сорбционной емкости по парам бензола проводилось эксикаторным методом в статических условиях. В таблице 3 приведены характеристики исследуемых образцов активированных углей.

Таблица 3. Характеристики образцов активированных углей

Вид сырья	$S_{\text{вст}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$W_0, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мн}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Сорбционная емкость по парам бензола, $\text{см}^3/\text{г}$
Бамбук	510	0,28	0,25	0,18
Злак	600	0,36	0,29	0,23

Отсутствие лигнина в злаковом растении приводит к увеличению объема сорбционных пор.

Приведенное на рисунке 1 распределение объемов микропор по размерам показывает, что основной объем микропор полученных активированных углей приходится на поры в интервале полуширины щели 0,5-0,6 нм.

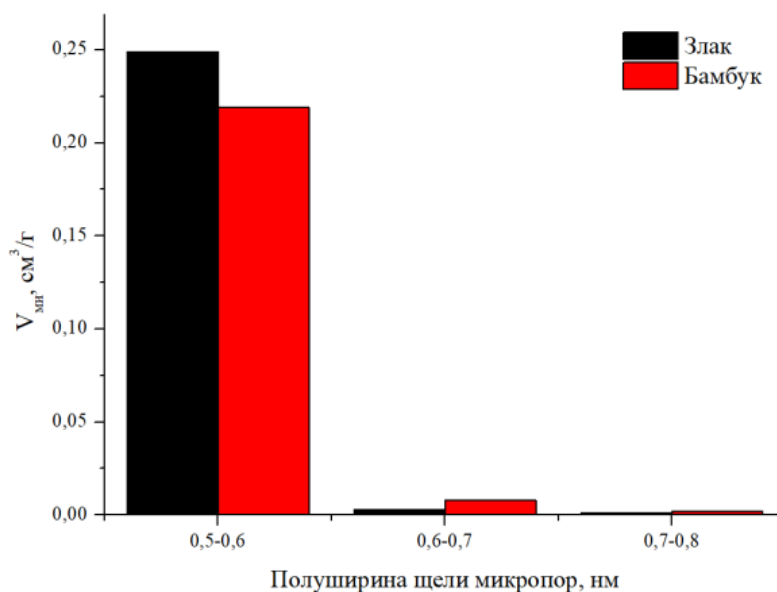


Рис.1. Распределение объемов микропор по размерам

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о влиянии состава исходного сырья на технологические и качественные характеристики активированных углей на их основе.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена 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. К.А. Хвиюзова, Н.И. Богданович, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, Активные угли, полученные методом термохимической активации соломы рапса, Химия растительного сырья, 2020, №1, с. 337-346.
2. Л.А. Земнухова, О.Д. Арефьева, Н.П. Моргун, М.А. Цветнов, А.В. Ковехова, Удаление сульфид-ионов из водных растворов углеродсодержащим сорбентом из соломы риса, Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук, 2018, №5, с. 113-119.
3. О.Д. Арефьева, Л.А. Земнухова, А.В. Ковехова, Н.П. Моргун, М.А. Цветнов, Получение, состав и свойства углеродсодержащих материалов из растительного сырья, Химия растительного сырья, 2020, №2, с. 381-388.

АДСОРБЦИЯ НИКЕЛЯ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТАХ

Дударев В.И.*, Иринчинова Н.В.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВО
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия
e-mail: vdudarev@mail.ru

Повышение требований к качеству воды, переход предприятий к использованию очищенных сточных вод в системах замкнутого оборотного водоснабжения требуют применения широкого круга различных физико-химических методов, обеспечивающих удовлетворение экологических требований по воде и полное удаление поллютантов, одним из которых является никель. Повышенное его содержание в питьевой воде оказывает негативное воздействие на сердечно-сосудистую систему, кожу, вызывает аллергию [1]. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах концентрация никеля колеблется обычно от 0,8 до 10 мкг/дм³, в загрязненных она составляет несколько десятков микрограммов в литре. В подземных водах, контактирующих с никельсодержащими горными породами, концентрация никеля иногда возрастает до 20 мг/дм³ [2]. При этом, предельно допустимая концентрация никеля (II) в воде водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 0,01 мг/дм³[1].

Нами исследована возможность сорбционного извлечения никеля из различных водных растворов углеродсодержащими сорбентами, полученными на основе ископаемых углей [3]. Сорбенты представляют собой неоднородпористые структуры, различающиеся как составом, так и широким набором функционально-активных центров на большей части поверхности. Это предопределяется наличием в исходном сырье множества сложных соединений органической и неорганической природы, так или иначе участвующих во взаимодействии с сорбируемыми ионами металла. Модельные растворы, содержащие ионы никеля (II), получали растворением солей NiSO₄ · 7H₂O и NiCl₂ · 6H₂O квалификации «хч» в бидистиллированной воде. Концентрацию ионов металла контролировали атомно-адсорбционным и фотометрическим

методами количественного анализа. Методика изучения адсорбционной активности, способы приготовления и анализа растворов отражены в работе [4].

Установлено, что на результативность сорбции оказывают существенное значение ионное состояние взаимодействующих компонентов и кислотность среды. Изучение влияния температуры показало, что процесс сорбции может не отвечать классическому представлению об экзотермичности, поскольку количество сорбированного металла возрастает с повышением температуры, если в растворе появляются ионы, способные к комплексообразованию с никелем. Информация о проявлении взаимодействия из результатов физико-химических исследований методами видимой, УФ-, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии показывает, что присутствие на углеродной поверхности сорбентов функциональных карбоксильных, фенольных, гидроксильных группировок атомов, различающихся по способности к ионизации, определяют активность по отношению к никелю. Схема сорбции может быть обоснована донорно-акцепторным взаимодействием π -электронов полисопряженной системы сорбента и d -электронов атомов металла. В водной среде может существовать комплексный положительно заряженный акваион никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}]$, который сорбируется на углеродной поверхности за счет электростатического притяжения и конкурентного замещения по месту локализации отрицательных зарядов с последующим образованием ионных и координационных связей с функционально-активными группировками сорбентов. Дополнительное координационное взаимодействие с поверхностными группами с образованием поверхностных комплексов способствует упрочнению образовавшихся соединений.

Финансирование и благодарности

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

Литература

1. *Чугунов А.Д., Филатова Е.Г.* Тяжелые металлы: химические вопросы экологической безопасности. Иркутск: изд-во ИРНИТУ, 2024. 180 с.
2. *Дударева Г.Н., Филатова Е.Г., Дударев В.И.* Химия металлов. Иркутск: изд-во ИРНИТУ, 2018. 100 с..
3. *Леонов С.Б., Елиин В.В., Дударев В.И., Рандин О.И., Ознобихин Л.М.* Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Изд-во ИРГТУ, 2000. 243 с
4. *Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н., Климова О.В., Минаева Л.А., Рандин О.И.* //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015, № 1(81). С. 16-23.

АДСОРБЦИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОВОГО НА ДИАТОМИТЕ ИНЗЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Алехина М.Б.¹, Божко А.А.¹, Убаськина Ю.А.²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева», Миусская пл., 9, Москва, 125047, Россия;

² НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, дом,
Москва, 123182, Россия

e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Промышленные сточные воды, содержащие органические красители, представляют собой одну из наиболее значимых экологических и технологических проблем современности, требующих сложного комплексного подхода к решению. Актуальность исследования обусловлена тем, что красители, присутствующие в сточных водах предприятий, представляют собой сложные для очистки химические соединения, производство которых в мире ежегодно увеличивается.

К положительным качествам адсорбционного метода очистки можно отнести очистку сточных вод ниже значений предельно допустимых концентраций (ПДК), возможность совместного удаления различных по природе примесей, включая красители молекулярной структуры различной сложности, рекуперацию сорбированных веществ и возврат очищенной воды после корректировки pH. Главным недостатком данного метода является дороговизна и дефицитность сорбентов.

Одним из перспективных природных материалов в области сорбционной очистки водных ресурсов является диатомит. Этот адсорбент представляет собой опал-кристобалитовую породу, сформированную из диатомового ила и глинистых и песчано-алевритовых фракций.

Целью исследования стало сравнительное изучение адсорбционных свойств диатомита в порошковой и гранулированной формах по отношению к органическим красителям.

В качестве объектов исследования были выбраны порошкообразный и гранулированный образцы диатомита Инзенского месторождения. Для эксперимента была выбрана отсеянная фракция порошка с размером частиц от 0,25 до 0,50 мм. Вторым объектом исследования послужил гранулированный

диатомит, фракция 0,8-2,0 мм. Карьерный диатомит гранулировали и опудривали порошком тонкодисперсного диатомита в лабораторном смесителе интенсивного действия Eirich R02. Полученные гранулы сушили при температуре 150°C, затем подвергали термообработке во вращающейся печи при температуре 550°C.

Для моделирования растворов сточных вод, содержащих красители, был выбран катионный краситель малахитовый зеленый ($C_{23}H_{25}ClN_2$).

Значения насыпной плотности и текстурные характеристики порошка и гранул диатомита, определенные по экспериментальным изотермам адсорбции азота при 77 К, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики образцов диатомита Инзенского месторождения

Образец диатомита	Насыпная плотность, г/см ³	$S_{уд}$ по БЭТ, м ² /г	Суммарный объем сорбирующих пор V_s , см ³ /г	W_0 по Д-Р, см ³ /г	E_0 по Д-Р, кДж/моль	Объем мезопор, $V_s - W_0$, см ³ /г
Порошок	0,47	31,5	0,07	0,01	5,17	0,06
Гранулы	0,68	28,6	0,08	0,01	4,78	0,07

Начальная область изотерм адсорбции малахитового зеленого из водных растворов на образцах порошкового и гранулированного диатомита при 20 °С представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Адсорбционная способность (в мг/г) по малахитовому зеленому порошкообразного и гранулированного диатомита Инзенского месторождения при 20 °С при малых значениях его концентрации в водных растворах (рН=6)

Порошок 0,25-0,50 мм	Равновесная концентрация красителя в водном растворе, мг/л								
	0,005	0,01	0,03	0,034	0,05	0,12	5,01	9,64	13,96
	8,33	7,13	16,59	19,97	24,95	33,23	47,14	49,67	53,61
Гранулы 0,8-2,0 мм	Равновесная концентрация красителя в водном растворе, мг/л								
	0,13	0,23	0,25	0,30	0,35	0,45	0,70	0,91	1,13
	0,53	0,95	1,19	1,34	0,77	0,57	1,72	2,02	2,57

Как следует из данных табл. 2, равновесная адсорбционная емкость гранулированного диатомита существенно ниже емкости порошкообразного образца. Это является следствием высокотемпературной обработки диатомита в процессе гранулирования, когда происходит отщепление поверхностных реакционноспособных гидроксильных групп различной природы, являющихся активными центрами сорбции красителя.

Для обработки изотерм адсорбции была использована модель Дубинина-Радушкевича, которая в упрощенной записи [1] имеет вид уравнения (1):

$$a = a_0 \exp(-k \cdot \varepsilon^2), \quad \varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_p}\right) \quad (1),$$

где C_p – равновесная концентрация красителя в воде, a_0 – величина предельной адсорбции в микропорах, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, k – константа, связанная с энергией адсорбции; ε – потенциал Поляни. Величина характеристической энергии адсорбции E определяет механизм адсорбции и рассчитывается по формуле (2):

$$E = - (2k)^{-0,5} \quad (2).$$

Рассчитанные параметры модели приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича, рассчитанные графическим методом

Параметры модели	Образец	
	Порошок	Гранулы
$k_{Д-Р}$, моль ² /кДж ²	-0,0137	-4593,7
a_0 , мг/г	52,24	2,11
E , кДж/моль	6,04	0,01

Модель Дубинина-Радушкевича считается более общей моделью, предположение которой не основано на однородной поверхности или постоянном потенциале адсорбции, что совпадает с идеей энергетической неоднородности сорбентов с химически активными группами, локализованными на поверхности. Считается [1], что если значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. На основании этого сделан вывод, что процесс сорбции малахитового зеленого из водного раствора на диатомите имеет физическую природу.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, тема 2.15.4.М. Регистрационный номер 24-03-460-25.

Литература

2. Филатова Е.Г., Шаглаева Н.С., Пожидаев Ю.Н., Багинов Д.Б., Станевич Л.М. Сорбционные свойства сополимера на основе дивинилсульфида и 4-винилпиридина // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. Т. 9, № 1. С. 13–21. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-1-13-21.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЮ

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
e-mail: medugli@ihcp.ru*

Одна из наиболее перспективных областей науки и техники — применение биополимеров в медицинских технологиях. Биологически активный полимер (БАП) — материал, обладающий способностью взаимодействовать с биологическими структурами организма, обеспечивая оптимальные условия для заживления ран, восстановления тканей и доставки лекарственных веществ.

В настоящее время существует несколько классификаций полимеров с биологически активными свойствами:

- по происхождению (природные и синтетические);
- по структуре (линейные, сетчатые, аморфные);
- по назначению (медицинские препараты, имплантируемые устройства, косметические материалы и прочее);
- по растворимости (водорастворимые (гидрофильные), нерастворимые (гидрофобные) и полимеры, набухающие в воде).

Физико-химические свойства биополимеров включают прочность, эластичность, способность удерживать влагу и др. Важно отметить биосовместимость и биоразлагаемость — именно благодаря этим качествам биополимеры широко используются в медицине. Механизм взаимодействия с организмом включает адгезионные процессы, миграцию клеток, стимуляцию роста сосудов и тканей. Эти особенности позволяют применять биополимеры для решения широкого спектра медицинских проблем.

Существует три ключевых направления применения биополимеров в медицине: 1) имплантаты и протезы; 2) пролонгированное высвобождение лекарственных препаратов; 3) создание новых типов материалов для тканевой инженерии и аппликационной медицины.

Последнее направление открывает большие возможности. Биоразлагаемые полимеры востребованы в сердечно-сосудистой хирургии, ортопедии, травматологии и стоматологии, их используют для изготовления штифтов и стентов, протезов кровеносных сосудов, искусственных клапанов сердца, систем искусственного кровообращения. В настоящее время широкое применение находят углеродные материалы с нанесенными олиго-, полимерами, обладающими биологически активными свойствами для аппликационной медицины.

Биологически активные полимеры и их комбинации с углеродными материалами — передовое направление в медицине, обеспечивающее адресную доставку лекарств, создание биосовместимых имплантатов и раневых покрытий.

Последние исследования и достижения в области биологически активных полимеров:

- наноструктурирование БАП (комплексообразование с водорастворимыми полимерами для повышения растворимости и эффективности лекарств);
- создание углерод-полимерных гибридов (нанесение биоактивных полимеров на углеродные материалы позволяет преодолеть их низкую смачиваемость и улучшить взаимодействие с биологическими средами);
- разработка гидрогелей БАП (создание полимерных гидрогелей, насыщенных лекарствами для локального высвобождения).

Центр новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск) активно развивает направление по созданию новых углеродных функциональных материалов, включая изделия медицинского назначения и лекарственные средства, используя свои знания в области технологии, физической химии композиционных материалов на основе аморфного углерода. Разработки ориентированы на создание новых углеродных материалов, модифицированных биологически активными олигомерами, для медицины и ветеринарии. Разработаны методики синтеза углеродных сорбентов различных форм, модифицированных гидроксикислотами, бетулином, трибутирином и т.д.

Наибольший интерес представляют исследования по модифицированию

углеродной поверхности поливинилпирролидоном, гликолевой кислотой, полиальбумином. Изучены физико-химические свойства полученных материалов и проведены стендовые испытания.

Выбранные направления модифицирования углеродной поверхности позволяют получить широкий спектр эффективных специфических углеродных материалов медицинского назначения нового поколения.

Финансирование и благодарности

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

ОБ ОБРАТИМОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ЛАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В H⁺-ФОРМЕ

Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Богдан А.Е.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
e-mail: deineka@bsuedu.ru*

Бентонитовые глины, содержащие в качестве основного минерала монтмориллонит, часто исследуются в качестве сорбентов для различных веществ, включая природные органические соединения, которые могут быть достаточно химически лабильными. Монтмориллонит относится к слоистым минералам с типом структуры 2:1 – т.е. один октаэдрический алюмогидроксидный октаэдрический слой закрыт двумя (сверху и снизу) кремнекислородными тетраэдрическими слоями за счет общих атомов кислорода смежных слоев, образуя пакет. Такая структура может быть электрически нейтральной, но важная особенность монтмориллонита состоит в том, что из-за гетеровалентного замещения Al³⁺ в октаэдрическом слое (главным образом на ионы Mg²⁺), этот тройной слой приобретает отрицательный заряд [1]. По этой причине для нейтрализации заряда между пакетами располагается еще и слой катионов (и воды). Благодаря такому строению монтмориллонит обладает катионообменными свойствами, и глина интенсивно набухает в воде благодаря хорошей гидратации катионов, в идеале распадаясь на гидратированные водой изолированные пакеты. Но в большом числе опубликованных работ в качестве удельной поверхности бентонитовых глин принимается результат, полученный при анализе низкотемпературной сорбции азота, хотя в этом случае измельченная сухая глина имеет весьма отдаленное отношение к набухшему в воде материалу.

Монтмориллонит существенно отличается от обычных ионообменных сорбентов тем, что в его структуре отсутствуют функциональные анионные группы как продукты диссоциации соответствующих кислотных групп, т.е. ионы водорода ведут себя как ионы очень сильных кислот. Монтмориллонит может

сорбировать вещества и за счет образования водородных связей, предоставляя для таких связей поверхностные силоксановые группы кремнекислородных тетраэдрических слоев.

Толщина слоя гидратированных катионов между пакетами зависит от степени гидратации, поэтому рассчитываемый по положениям малоугловых дифракционных максимумов на порошковых рентгенограммах параметр кристаллической решетки лишен смысла без строгого контроля влажности материала, что в большинстве публикаций игнорируется. Межпакетное пространство может быть заполнено и гидратированными органическими катионами. Эти органические катионы могут сохранять достаточно высокую остаточную гидрофобность, что приводит к объединению пакетов за счет дисперсионных взаимодействий, образуя интеркалаты. В нашей лаборатории было получено большое количество интеркалатов антоцианов в бентонитовые глины, которые без особых условий хранения (кроме отсутствия доступа прямого солнечного света) сохраняют окраску в течение нескольких лет, хотя антоцианы быстро разрушаются в обычных условиях.

Образование интеркалатов следует учитывать при построении изотерм адсорбции из-за проблем с обратимостью сорбции, поскольку десорбция антоцианов из межпакетного пространства проблематична. Но наши исследования по сорбции различных антоцианов на бентонитовых глинах показали, что

- 1) изменения в концентрации антоцианов над сорбентом заканчиваются достаточно быстро, т.е. сорбция лимитируется только внешней диффузией, хорошо описываемой исправленным нами уравнением Лагергрена [2];
- 2) если использовать два водных экстракта с различным строением антоцианов, и поменять местами надосадочные равновесные растворы, то после новой выдержки в течение 0.5 ч ВЭЖХ показывает наличие в новых равновесных растворах смеси обоих антоцианов [3], что в целом подтверждает обратимость сорбции;
- 3) быстрая десорбция всех сорбированных антоцианов в водно-этанольные экстрагенты практически невозможна, из-за образования интеркалатов, хотя это

мало сказывается на выходе очищенных антоцианов при многократном циклическом использовании глин при сорбционной очистке [4].

Отметим, что при сорбции антоцианов использовали глины, переведенные в H^+ -форму, поскольку антоцианы устойчивы только в сильноокислых средах. Но ионы водорода известны как важнейшие катализаторы превращения большого числа чувствительных и рН соединений, включая каротиноиды. Поэтому удивительно было обнаружить ряд публикаций по беспроблемной сорбции каротиноидов на таких глинах. Поэтому мы выполнили исследования по сорбции диэфиров лютеина экстракта лепестков цветков бархатцев. В итоге было установлено, что использование бентонитовых глин в H^+ -форме приводит к необратимому разрушению по крайней мере части каротиноидов, поэтому следует с осторожностью относиться к сорбции химически лабильных соединений на бентонитовых глинах.

Литература

1. Uddin F. Chapter 1. Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization / *In: Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*. Ed. Zoveidavianpoor M. IntechOpen, 2018. 202 p. 10.5772/intechopen.71295.
2. Дейнека В.И., Доронин А.Г., Дейнека Л.А. Уравнение динамики необратимой сорбции первого порядка на примере сорбции антоцианов бентонитовой глиной // *Журнал физической химии*, 2020, том 94, № 1, с. 121–124
3. Дейнека В.И., Доронин А.Г., Олейниц Е.Ю., Блинова И.П., Дейнека Л.А., Чулков А.Н. Сорбция антоцианов на бентонитовой глине // *Журнал физической химии*, 2020, том 94, № 6, с. 920–925
4. Дейнека Л.А., Блинова И.П., Чулков А.Н., Саенко И.И., Дейнека В.И., Сорокопудов В.Н. Метод экстракции и очистки антоцианов из плодов аронии черноплодной. // *Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина. Фармация*. - 2012. - №.10 (129), Вып. 18/2. – С. 60-64.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Парих К.А., Голубева О.Ю.

*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС,
199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ksusha.parikh@gmail.com*

Присутствие антибиотиков в окружающей среде представляет собой одну из наиболее актуальных и глобальных проблем современности. Основной причиной является стремительное развитие антимикробной резистентности, которое приводит к снижению эффективности или полной утрате терапевтического действия данных препаратов. Распространение устойчивых к антибиотикам микроорганизмов создает угрозу возврата к эпохе, когда обычные инфекции становились смертельно опасными из-за отсутствия эффективных методов их лечения.

На данный момент в сточных водах присутствуют антибиотики преимущественно таких классов, как фторхинолоны, поликетиды, макролиды, бета-лактамы, сульфаниамиды и т.д. При этом ципрофлоксацин, тетрациклин и азитромицин обнаруживаются в самых высоких концентрациях [1].

Традиционные методы очистки сточных вод недостаточно эффективны в отношении антибиотиков, что требует разработку новых сорбентов. К сорбентам, сочетающим в себе высокую сорбционную способность и низкую стоимость, можно отнести глинистые минералы группы смектита, в частности – монтмориллониты [2]. Стоит отметить, природные минералы изменчивы по химическому и фазовому составу, что затрудняет установление корреляций между их характеристиками и адсорбционной активностью. Поэтому направленный синтез аналогов природных минералов с заданными характеристиками является оптимальным путём для решения задачи получения эффективных сорбентов.

В качестве объекта исследования был выбран синтетический монтмориллонит (МТ), отвечающий составу – $\text{Na}_{0.2}\text{Al}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Его синтез осуществлялся в гидротермальных условиях, где прекурсором служил высушенный гель соответствующего состава. На данном материале осуществляли сорбцию в водных растворах ципрофлоксацина, тетрациклина и азитромицина с концентрацией 0,3 г/л в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Конечные концентрации измерялись с помощью УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 275 нм для ципрофлоксацина, 357 нм для тетрациклина и на 200 нм для азитромицина.

Таблица 1 – Адсорбционная способность синтетического монтмориллонита по отношению к антибиотикам различных классов

	Название антибиотика		
	Ципрофлоксацин	Тетрациклин	Азитромицин
Адсорбционная емкость, мг/г	298 ± 4	305±8	120±2

Таким образом, высокая адсорбционная способность (таблица 1) по отношению к антибиотикам может определяться вкладом ионного обмена, электростатического взаимодействия и поровой диффузии. Это подтверждает перспективность монтмориллонита указанного состава как сорбента для эффективного удаления антибактериальных препаратов из сточных вод.

Литература

1. S.K. Ahmed, S. Hussein, K. Qurbani, R.H. Ibrahim, A. Fareeq, K.A. Mahmood, M.G. Mohamed, Antimicrobial resistance: Impacts, challenges, and future prospects, J. Med. Surgery, Public Heal. (2024) 2 100081.
2. J.M. Huggett, Sedimentary rocks | Clays and Their Diagenesis, in: R.C. Selley, L.R.M. Cocks, I.R.B.T.-E. of G. Plimer (Eds.), Elsevier, Oxford, 2005 62.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

Мамурова А.Н., Филатова Е.Г.

*ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», 664074, г. Иркутск, РФ, ул. Лермонтова, 83
anna.mamurova@mail.ru*

Цеолиты обладают уникальным комплексом свойств, включая селективность, высокую структурную стабильность, способность к регенерации, а также разнообразные ионообменные и сорбционные характеристики. Эти свойства определяются рядом факторов, таких как кристаллическая структура, размер пор, плотность и заряд анионного каркаса. Природные цеолиты, в частности, отличаются высокой химической стабильностью, развитой удельной поверхностью и низкой стоимостью, что обуславливает их широкое применение в охране окружающей среды, в частности, для глубокого удаления ионов тяжелых металлов из водных источников [1]. Избыточное содержание марганца в питьевой воде ухудшает ее органолептические свойства (придает неприятный привкус и запах), повышает мутность и снижает эксплуатационные характеристики воды [2].

Клиноптилолит относят к отдельной группе цеолитов, которая включает минералы с моноклинной сингонией, являющиеся гидратированными алюмосиликатами щелочных и щелочноземельных металлов [3]. В условиях глобального дефицита пресной питьевой воды очистка поверхностных, подземных и сточных вод от микроэлементов, в том числе от марганца, является одной из приоритетных задач. Понимание механизмов сорбции марганца на клиноптилолите необходимо для эффективного использования этого минерала в качестве адсорбента для глубокой очистки различных типов вод.

В связи с этим целью данной работы являлось исследование возможности глубокого удаления ионов марганца(II) из водных растворов с помощью природного клиноптилолита. Перед проведением экспериментов клиноптилолит фракции +0,4 мм подвергали сушке при температуре 100 °С в течение 3 часов для удаления адсорбционной влаги. Уменьшение массы клиноптилолита при его подготовке составило 3,9 % от исходной массы.

Адсорбцию проводили на модельных растворах при температуре 20 °С, соотношение Т/Ж составило 1/100 (навеска цеолита – 1г, объем модельных растворов –100 мл), перемешивание осуществляли в течение 3 часов. Исходную и остаточную концентрацию марганца определяли с использованием атомно-абсорбционного и спектрофотометрического методов по методикам ПНД Ф 14.1:2.61-96 [4] и М-МВИ-539-03 [5]. Погрешность измерения при этом составила не более 10 %.

По результатам рентгенофазового исследования установлено, что исследуемые цеолиты содержат клиноптилолит-Na и примесную породу – кварц [6]. Нами получена изотерма адсорбции ионов марганца на клиноптилолите-Na. Обменная емкость по ионам марганца составила 1,4 мг-экв/г. Также экспериментально подтверждена возможность достижения нормативов предельно допустимой концентрации (0,1 мг/л) по содержанию марганца в воде с помощью адсорбции на природном клиноптилолите. Полученные результаты обосновывают перспективность использования данного минерала для очистки воды от ионов марганца(II).

Литература

1. Mancinelli, M. Exploring the Potential of Zeolites for Sustainable Environmental Applications / M. Mancinelli, A. Martucci // Sustainable Chemistry. – 2025. – Vol. 6, № 9. – 18 p.
2. Vistuba, J. P. Adsorption behaviour of the zeolite, Controll M.F. 574® in removing iron and manganese from natural water / J. P. Vistuba, L. A. Coral, B. S. Pizzolatti [et al.] // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 55, № 6. – P. 1523-1533.
3. Iskander, A. L. Zinc and manganese sorption behavior by natural zeolite and bentonite / A. L. Iskander, E. M. Khald, A. S. Sheta // Annals of Agricultural Sciences. – 2011. – Vol. 56, № 1. – P. 43-48.
4. ПНД Ф 14.1:2.61-96 Методика измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония
5. М-МВИ-539-03 (ФР.1.31.2004.01271) Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома, цинка в питьевой, природной и сточной воде атомно-абсорбционным методом с ЭТА
6. Филатова Е.Г. Исследование кинетики адсорбции ионов кобальта(II) и никеля(II) природными сорбентами // Сорбционные хроматографические процессы. – 2025. – Т. 25, № 4. – С. 499-508.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaX ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Бардышев И.И., Котенев В.А., Фомкин А.А.

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

Проведено исследование деструкции синтетического цеолита NaX, имеющего химический состав $0.98\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.36\text{SiO}_2 \cdot 0.02\text{H}_2\text{O}$, объем микропор $W_o = 0.323 \text{ см}^3/\text{г}$, параметр кристаллической решетки $r_o = 2.496 \text{ нм}$, размер пор 9-10 Å подвергнутого внешнему давлению до 40 кбар на аппаратуре высокого давления наковален типа Бриджмена, совмещенного со сдвиговой деформацией.

Изменение микроструктуры и адсорбционных свойств пористых кристаллов при воздействии высоких давлений необходимо учитывать в процессах диссипации энергии и разработки специфических адсорбентов для высокоскоростных процессов разделения газов. Ранее было показано, что разрушение кристаллической структуры цеолита NaX при давлениях на матрицу свыше

10 кбар адсорбция уменьшалась на 7%. По данным рентгенофазового анализа часть кристаллов цеолита становилась аморфной.

На таких образцах измерена адсорбция паров воды при 293 К при давлениях от 0.004 до 1.0 р/ps, проведены термогравиметрические (ТГА), рентгенографические, оптико-микроскопические (ОМ), ИК-спектроскопические и позитрон-аннигиляционные спектроскопические (АП) исследования.

Адсорбционные исследования показали, что адсорбционная активность цеолита начинает падать при давлениях более 10 кбар. На изотермах адсорбции в области высоких относительных давлений появляется петля адсорбционного гистерезиса, свидетельствующая о появлении мезопор во вторичной пористой структуре.

Методом АП в модификации угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) обнаружено, что спектры УКАИ состоят из двух компонент – широкой (ШК), связанной с аннигиляцией позитронов в кристаллической матрице цеолита и узкой (УК), которая связана с аннигиляцией атомов пара-позитрония (p-Ps), захваченных наноразмерными порами в структуре цеолита. При этом эффективный радиус нанопор-ловушек p-Ps может быть рассчитан из полуширины узкой компоненты кривой УКАИ: $R(\text{Å})=16.6 / \Gamma - 1.66$, где Γ – значение полной ширины на половине высоты УК в мрадиан.

Показано, что эффективный размер пор в структуре цеолита, подвергнутого давлению, увеличивается (Табл.) Если средний диаметр пор в исходном образце $D_{\text{исх}}=6.7(\pm 0.1)\text{Å}$, то после обработки давлением (при 10кбар) $D=8.9(\pm 0.1)\text{Å}$.

Это свидетельствует о разрушении исходной кристаллической структуры цеолита, что приводит к частичной деструкции перегородок между порами, приводящей к увеличению эффективного размера пор. Одновременно наблюдается заметное сужение компоненты (ШК) в кривых УКАИ, что указывает на разрыхление структуры кристаллической матрицы цеолита, по-видимому, вследствие аморфизации кристаллической матрицы.

Термогравиметрические измерения проводились на приборе Q100 (Intertech Corporation) в области температур 25-250°C при скорости нагрева 5°C/мин. Для этих же образцов ТГА показал уменьшение потери воды (при нагреве до 500°) от 25.1% до 23.8% , что свидетельствует об уменьшении суммарного объема пор., что указывает на разрыхление структуры, по-видимому вследствие аморфизации кристаллической матрицы.

Образцы изучены методом порошковой рентгеновской дифракции в геометрии "на отражение" (по Брэггу-Брентано) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Показано, что исходный образец представляет собой хорошо закристаллизованное вещество. Барическая обработка (прессование) приводит к постепенной аморфизации вещества, которая особенно хорошо заметна при давлениях 10 и 20 кбар. Аморфизация проявляется как уширение дифракционных пиков, уменьшении их интенсивности, появлении аморфного

"гало". При использовании максимального давления резко уменьшается интенсивность основных дифракционных максимумов и увеличивается доля аморфной компоненты. При умеренных давлениях основные изменения наблюдаются в области больших углов, соответствующих малым межплоскостным расстояниям. Одним из возможных объяснений является разрушение перегородок, разделяющих поры в структуре цеолита.

Малоугловое рентгеновское рассеяние определяется неоднородностями нанометрового размера и не дает информации о пористой структуре материала.

По данным ОМ степень неоднородности матрицы цеолита возрастает с давлением. По данным рентгеновской дифракции общий структурный мотив решетки цеолита сохраняется во всем диапазоне давлений. Однако при давлениях 10 кбар и выше наблюдается частичная аморфизация решетки, проявляющаяся как появление аморфных составляющих как в области средних углов (брегговские расстояния порядка 2.9 Å), так и в малоугловой области. Обработка давлением также сопровождается значительным уменьшением размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) от более чем 150 нм для исходного образца до 40-50 нм для образца 20 кбар. Совокупность рентгеновских данных можно интерпретировать как начало разрушения решетки на межатомных расстояниях при сохранении общей структуры материала. Данные ИК спектроскопии в целом подтверждают рентгеновские. Интенсивность пика деформационных колебаний молекулярной воды максимальна в образце 20 кбар, что может указывать на образование микрокапель жидкой воды в новообразованных порах относительно большого размера.

Таблица 1. Изменение параметров цеолита NaX в результате прессования при давлении 10 кбар

	Исходный цеолит NaX	Цеолит NaX после обработки давлением 10 кбар
Эффективный диаметр пор, Å	6.7 ± 0.1	8.9 ± 0.1
Интенсивность узкой компоненты, %	6.1	4.8
Концентрация пор, отн.ед.	2.8	2.3
Полная ширина на половине высоты компоненты ШК, мрadian	10.4	9.8

ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ОКСИДАХ И ЦЕОЛИТАХ

Цыганенко А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: atsyg@yandex.ru*

Латеральные взаимодействия в адсорбированных слоях играют важную роль в адсорбции, катализе, диссипации энергии возбуждения и в других химических и физических процессах на поверхностях. Такие взаимодействия, хорошо изучены для металлов [1] и оксидов [2, 3]. В спектрах адсорбированного СО метод изотопного разбавления позволяет различать сдвиги частот, вызванные статическим и динамическим взаимодействием. Разница в частотах определенной изотопной модификации в качестве примесного или преобладающего изотополога в спектрах адсорбированных изотопных смесей является мерой динамического взаимодействия, в то время как общий сдвиг полосы с изменением степени покрытия поверхности является результатом обоих типов взаимодействий. Для металлов статический сдвиг незначителен, а баланс между двумя эффектами зависит от природы металла.

Для оксидов металлов динамический эффект лишь частично компенсирует сильный низкочастотный сдвиг, вызванный статическим взаимодействием. Экспериментально невозможно отделить эффект взаимодействия, передаваемого непосредственно через пространство и опосредованного твердым телом, однако сдвиги частоты, вызванные прямым взаимодействием между адсорбированными молекулами, могут быть оценены теоретически как взаимодействие колеблющихся диполей. Такая оценка показывает, что и динамический и статический сдвиги оба усиливаются поверхностью адсорбента, причем статический сдвиг усиливается в несколько раз больше динамического. Из этого был сделан вывод, что статическое взаимодействие усиливается за счет вклада ионной поляризуемости твердого вещества, т.е. смещения поверхностных ионов в результате адсорбции [4].

Принято считать, что для цеолитов влияние латеральных взаимодействий на адсорбцию пренебрежимо мало, поскольку катионы металлов слабо связаны с каркасом и взаимодействие между молекулами, адсорбированными на разных катионах, не может быть сильным. Однако было обнаружено, что молекулы

фтороформа CHF_3 , адсорбированные непосредственно на мостиковых атомах кислорода каркаса, проявляют неслабое взаимодействие друг с другом [5]. Мы изучили это явление более подробно, пользуясь методикой низкотемпературной спектроскопии, подробно описанной ранее [6]. Образцы цеолита, содержащие ионы NO^+ , были получены в соответствии с процедурой, описанной в [7].

С использованием ионов NO^+ в качестве теста, было показано, что основность атомов кислорода на поверхности цеолита резко меняется при адсорбции газообразных кислот на соседних центрах. Сдвиг частоты N-O в сторону увеличения, достигающий 107 см^{-1} при добавлении SO_2 , демонстрирует значительное снижение электронодонорных свойств поверхностных атомов кислорода в результате латерального взаимодействия.

Частота колебаний O-H гидроксильных групп также должна быть чувствительна к адсорбции на соседних атомах кислорода каркаса, но возмущение OH-групп молекулами, которые должны были адсорбироваться на атомах кислорода каркаса, не позволяет нам увидеть этот эффект отдельно. Поэтому мы попытались определить влияние изменения кислотности OH, добавляя газообразные кислоты к образцам с предварительно адсорбированным CO. Низкочастотное смещение полосы возмущенных OH-групп показывало увеличения силы H-связи. Кислотность мостиковых гидроксильных групп Si-OH-Al, выявляемая по дополнительному сдвигу полосы колебания O-H групп, возмущенных адсорбированным CO, действительно, достаточно чувствительна к совместно адсорбированным кислотам.

Попытки обнаружить взаимодействие между ионами NO^+ не увенчались успехом. Эксперимент со смесями изотопов не выявил сдвигов частот, вызванных динамическим эффектом. Однако проявления динамического взаимодействия были успешно обнаружены в спектрах молекул с высокой поглощающей способностью, таких как SF_6 [8] или CO_2 , адсорбированных на цеолитах при высоких покрытиях. Наблюдаемое расщепление полос может быть сопоставимым или даже большим, чем в спектре кристаллической пленки. Тогда это можно было бы рассматривать как доказательство роли электронной поляризуемости каркаса в механизме динамического взаимодействия в цеолитах.

Полученные результаты свидетельствуют, что решетка цеолита представляет собой не жесткий каркас, на котором закреплены активные центры, а податливую структуру, способную передавать влияние адсорбированной

молекулы с одного центра на другой. Изученный эффект объясняет явление “самоусиления” адсорбции молекул, проявляющих как кислотные, так и основные свойства при адсорбции на H-цеолитах. Полученные результаты позволяют объяснить механизм стимулирующего действия диоксида углерода на каталитическую активность цеолитов в реакциях, которые могут происходить на мостиковых гидроксилах, кислотность которых повышается из-за адсорбции CO₂ на соседних атомах кислорода. Полученные данные показывают, что изучаемое явление латерального взаимодействия, т.е. влияние адсорбции на силу окружающих центров, является общим свойством цеолитов, так же как это было установлено ранее для металлов или оксидов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 24-23-00606

Литература

1. *S.A.Kennedy, P.Hollins, J.M.Chalmers*. Vibrational Spectroscopy of Supported Metal Catalysts. In: J. M. Chalmers and P.R. Griffiths (eds), John Wiley & Sons Handbook of Vibrational Spectroscopy, Chichester, 2002, vol. 4, p. 3072.
2. *A.A.Tsyganenko, L.A. Denisenko, S.M. Zverev, V.N. Filimonov*. Infrared study of lateral interactions between carbon monoxide molecules adsorbed on oxide catalysts. *J. Catal.* (1985), **94**, 10.
3. *A.N.Dobrotvorskaia, O.S.Pestsov, A.A.Tsyganenko*. Lateral interaction between molecules adsorbed on the surfaces of non-metals. *Top. Catal.* (2017), **60**, 1506.
4. *A.A.Tsyganenko, S.M.Zverev*. Mechanism of lateral interactions between molecules adsorbed on oxide surfaces. *React. Kinet. Catal. Lett.* (1988), **36**, 269.
5. *A.A.Tsyganenko, N.V.Zakharov, P.D.Murzin*. CHF₃ as a probe for surface basicity. *Catalysis Today.* (2014), **226**, 73.
6. *A.Tsyganenko*. Variable temperature IR spectroscopy in the studies of oxide catalysts. *Topics in Catalysis.* (2013), **56**, 905.
7. *K.Hadjiivanov, J.Saussey, J.L. Freysz, J.C.Lavalley*. FT-IR study of NO + O₂ co-adsorption on H-ZSM-5: Re-assignment of the 2133 cm⁻¹ band to NO⁺ species. *Catal Letters*, (1998) **52**, 103.
2. *A.N.Dobrotvorskaia, T.D.Kolomiitsova, S.N.Petrov, D.N. Shchepkin, K.S.Smirnov, A.A. Tsyganenko*. Effect of resonance dipole-dipole interaction on spectra of adsorbed SF₆ molecules. *Spectrochim Acta A Mol Biomol. Spectrosc.*, (2015), **148**, 271.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ N₂, Ar и H₂ НА ЦЕОЛИТЕ ZSM-5

Аюнов А.Б., Гренев И.В., Гаврилов В.Ю.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия
e-mail: greneviv@catalysis.ru*

Адсорбционные методы исследования морфологии поверхности и пористого пространства широко используются для характеристики микропористых материалов. Так, анализируя различные участки изотермы адсорбции N₂ при 77 К, можно получить информацию о внешней поверхности образца, объеме микропор и распределения мезопор по размерам. В то же время, адсорбция азота при 77 К на высокомодульных цеолитах ZSM-5 демонстрирует нехарактерное для других микропористых материалов поведение. Это проявляется на изотерме адсорбции в области давлений от 0.1 до 0.4 P/P_0 в виде обратимого гистерезиса.

В литературе данное явление объясняют наличием обратимого адсорбционно-индуцированного фазового перехода из моноклинной (пространственная группа $P2_1/n$, далее MONO) в орторомбическую (пространственная группа $P2_12_12_1$ или $Pnma$, далее ORTHO) сингонию. Триггерами такого фазового перехода могут являться изменение температуры системы, внешнего давления или концентрации адсорбата, находящегося в микропористом пространстве цеолита. В случае фазового перехода MONO – ORTHO, вызванного адсорбцией азота при 77 К, происходят небольшие изменения в форме микропористого канала, которых достаточно для перераспределения молекул адсорбата в каналах цеолита, что, в свою очередь, приводит к увеличению плотности адсорбата и к скачку на изотерме адсорбции.

В данной работе исследовано влияние цеолитного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) серии образцов ZSM-5 на их сорбционные свойства. Показано, что на изотермах адсорбции азота при 77 К на высокомодульных цеолитах ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80, 300$ и 550) присутствует обратимый гистерезис в области давлений 0.1-0.4 P/P_0 . С другой стороны, для образцов с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 30$ и 55 такой гистерезис не обнаружен. Из-за наличия гистерезиса на изотермах высокомодульных цеолитов

H-ZSM-5 применение сравнительного t-метода в диапазоне P/P_0 от 0.1 до 0.4 для адсорбционной ветви изотермы приводит к занижению определяемых значений объемов микропор (V_μ) и завышению значений площади внешней поверхности (S_a). При применении t-метода к десорбционной ветви в том же диапазоне давлений приводит к обратному эффекту. Таким образом, наличие MONO – ORTHO фазового перехода в цеолитах ZSM-5 затрудняет определение V_μ традиционными адсорбционными методами. В работе показано, что в качестве альтернативы адсорбции азота при 77 К можно использовать адсорбцию Ag при 87 К. В этом случае адсорбционно-индуцированный фазовый переход MONO – ORTHO происходит в диапазоне давлений $10^{-3} - 10^{-2} P/P_0$, что не пересекается с диапазоном применения сравнительного t-метода.

Начальный линейный участок изотерм (область Генри) в области низких давлений определяется в основном взаимодействием адсорбат-адсорбент. По этой причине константа Генри должна быть чувствительна к исходному фазовому состоянию структуры цеолита ZSM-5. Для проверки данного предположения в работе измерены изотермы адсорбции H_2 при 77 К и Ag при 112 К. Обнаружено, что константы Генри плотности H_2 и Ag в микропорах, определенные из изотерм адсорбции, линейно зависят от концентрации Al в цеолите. Важно отметить, что замещение атомов Si на атомы Al в структуре ZSM-5 не приводит к заметному изменению в дисперсионных силах взаимодействия адсорбат-адсорбент, и наличие/отсутствие собственного мультипольного момента, как показано, не приводит к изменению линейной формы зависимости константы Генри от концентрации Al. Это может свидетельствовать о том, что концентрация Al в цеолите определяет исходное соотношение долей MONO/ORTHO фаз.

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).

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ПРЕДОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КИНЕТИКУ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА НИЗКОНАТРИЕВОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5

Севергина Е.С., Гордина Н.Е.

*ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", 153000, Иваново, Россия
e-mail: esevergina@yandex.ru*

Цеолиты ZSM-5 – относятся к числу наиболее востребованных сорбентов как в химической, так и в смежных отраслях промышленности. Особый интерес представляют низконатриевые формы [1], а прямой их синтез позволяет упростить технологию и снизить стоимость продукта [2].

Традиционный гидротермальный синтез ZSM-5 отличается длительностью и высоким энергопотреблением [3, 4]. Перспективная альтернатива – микроволновая (СВЧ) активация реакционной смеси, ускоряющая нуклеацию и способствующая получению более мелкокристаллического продукта [3].

Критически важный этап синтеза – удаление темплата. Кинетика его термического разложения определяет энергозатраты, структуру и каталитические свойства цеолита, однако механизм процесса изучен недостаточно [5].

Для изучения кинетики термических твердофазных процессов широкое распространение получили неизотермические изоконверсионные методы на основе уравнения [6]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 f(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}}$$

где α – степень превращения; $f(\alpha)$ – дифференциальная функция конверсии; k_0 – предэкспонента в уравнении Аррениуса, E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹), T – температура.

Таким образом, в основу проекта было заложено сравнительное исследование кинетики термического разложения моноэтаноламина (МЭА) в

низконатриевом цеолите ZSM-5, синтезированном классическим гидротермальным и с использованием СВЧ-обработанным способами.

Подробно методы приготовления образцов описаны в публикации [1].

Для кинетического анализа был выбран процесс термического разложения МЭА (200 – 400°C). Анализ проводили по данным термогравиметрического анализа (ТГА), полученным в атмосфере аргона при скоростях нагрева 5, 10 и 15 °С/мин в интервале от комнатной температуры до 900 °С.

Ввиду невозможности описания всего процесса единым формальным кинетическим уравнением применены два независимых изоконверсионных метода: дифференциальный метод Фридмана и интегральный метод Киссенджера-Акахиры-Суносе (КАС). Оба метода показали статистически согласующиеся значения эффективной энергии активации в зависимости от степени превращения.

Установлено, что в широком интервале степеней превращения энергия активации (100 – 160 кДж·моль⁻¹) остаётся практически постоянной, что указывает на единый механизм разложения шаблона на всём протяжении процесса (рис. 1).

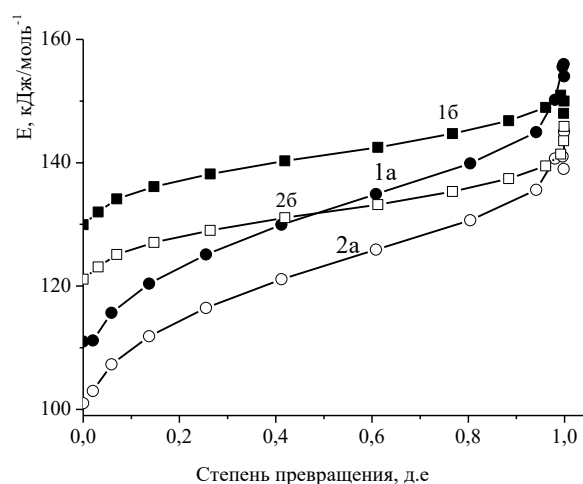


Рис.1. Зависимости эффективной энергии активации от степени превращения, рассчитанные методами Фридмана (1) и КАС (2): а – ГК при 150 °С, 130 часов; б – СВЧ-активация 5 мин, ГК при 150 °С, 48 часов

Сравнение образцов показало заметное снижение энергетического барьера для цеолита, синтезированного с предварительной СВЧ-обработкой реакционной смеси (100–140 кДж·моль⁻¹) по сравнению с традиционным ГК

(110–160 кДж·моль⁻¹). Полученные результаты свидетельствуют о том, что СВЧ-активация способствует формированию более однородной или менее прочно связанной с каркасом цеолита «темплат–цеолитной» композиции, что существенно облегчает удаление органического шаблона. А, следовательно, СВЧ – активация как метод интенсификации процесса синтеза является более перспективной в сравнении с традиционным гидротермальным подходом.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Литература

1. Севергина Е.С., Смирнова О.П., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е. Термоаналитическое исследование влияния СВЧ-активации на механизм кристаллизации цеолита ZSM-5. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2025. Т. LXIX. № 3. С. 117-124. DOI: 10.6060/rcj.2025693.13.
2. Q. Zou, M. Liu, M. Fan, Y. Ding, Y. Chen, S. Shen. Effect of Na⁺ on catalytic performance of CoCe/ZSM-5 catalysts for oxidation of toluene // Journal of Rare Earths. 2021. V. 39. N. 4. P. 409-418. DOI: 10.1016/j.jre.2020.07.017
3. N. E. Gordina, R. N. Rumyantsev, T. N. Borisova et al. Use of combinations of ultrasonic treatment and microwave crystallization to intensify the synthesis of LTA zeolite membranes //Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. N. 3. P. 292-298. DOI: 10.1134/S096554412103021X
4. D. K. Nguyen, V. P. Dinh, H. Q. Nguyen, N. T. Hung. Zeolite ZSM-5 synthesized from natural silica sources and its applications: a critical review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2023. V. 98. N. 6. P. 1339-1355. DOI: 10.1002/jctb.7380
5. W. Widayat, A. N. Annisa. Synthesis and characterization of ZSM-5 catalyst at different temperatures // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017. V. 214. N. 1. P. 012032.
6. V. Y. Prokof'ev, N. E Gordina., T. N. Borisova, N. V. Shamanaeva. Study of the kinetics of water desorption on binder-free pellets of SOD and LTA zeolites using model-free isoconversion analyzes // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 280. P. 116-123. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.028

АДСОРБЦИЯ НЕОНА И ВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТАХ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Куприянов М.Ю., Мирошкин А.С., Ян Л.

*Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва, Россия
e-mail: yanl@bmstu.ru*

На сегодняшний день гелий и неон являются востребованными продуктами разделения воздуха. В процессе воздухоразделения они выделяются совместно с водородом. Для получения чистых неона и гелия требуется разделение неоно-гелиевой смеси и глубокая очистка. Одним из наиболее перспективных подходов к выделению неона из газовых смесей являются адсорбционные технологии [1]. В качестве адсорбентов часто используют активные угли [2].

Молекулы водорода обладают квадрупольным моментом, что потенциально усиливает адсорбцию его на материалах с полярной поверхностью. Цеолиты, являясь сильнополярными адсорбентами, имеют регулярную структуру с большим объемом микропор и более высокую насыпную плотность по сравнению с активными углями [3]. Эти особенности делают цеолиты перспективными для создания компактных адсорбционных узлов, предназначенных для улавливания неона и водорода. В научной литературе наблюдается дефицит систематических данных по изотермам адсорбции неона и водорода на современных цеолитах в области криогенных температур (особенно ниже 77 К).

Теория объемного заполнения микропор широко используется как при расчете адсорбционных равновесий на микропористых адсорбентах, так и при расчете реальных адсорбционных процессов в промышленности [4]. В данной работе были проведены эксперименты равновесной адсорбции неона, водорода и азота на цеолитах CaA и NaX при 27 и 77 К, также оценена применимость теории объемного заполнения микропор для описания этих изотерм.

Литература

1. Фастовский В.Г. Труды ВЭИ: Низкие температуры и редкие газы. Вып. 61. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1958. 286 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1984. 592 с.
3. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. – Одесса: ПО «Издательский центр», 2009. 232 с.
4. Фомкин А.А., Синицын В.А. Защита металлов, 2008, том 44, с163.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ

Бежин Н.А.¹, Шибецкая Ю.Г.¹, Разина В.А.¹, Турянский В.А.¹,
Тарасевич Д.В.¹, Милютин В.В.², Тананаев И.Г.³

¹ Севастопольский государственный университет,
299053, г. Севастополь, Россия

² Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Россия

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.
И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, Россия
e-mail: nickbezhin@yandex.ru

Естественные радионуклиды служат эффективными инструментами для исследования природных процессов: ⁷Be позволяет анализировать вертикальный перенос в атмосфере и водной толще; пары ²²⁶Ra/²²⁸Ra используются для трассирования поступления пресных вод (включая субмаринную разгрузку); ²¹⁰Pb/²¹⁰Po и ²³⁸U/²³⁴Th – для определения параметров седиментации и потоков взвешенного органического углерода; а ³²P/³³P – для оценки биодинамики фосфора. Совместное применение этих трассеров дает комплексную картину экологического состояния природных вод.

Однако корректное использование указанных радионуклидов требует их концентрирования из больших объемов воды, что невозможно без эффективных сорбционных материалов. В связи с этим нами проведен синтез ряда сорбентов (путем подбора оптимальных материалов и условий получения) для концентрирования и определения радионуклидов в природных водах. Изучены их структурные, сорбционно-селективные и физико-химические свойства. Выполнено масштабирование и оптимизация систем динамического сорбционного концентрирования. С использованием разработанных материалов в ходе сухопутных и морских экспедиций (Черное море, Охотское море, Тихий океан) решен ряд задач экологии и радиоэкологии.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-02207, <https://rscf.ru/project/25-43-02207/>.

СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ

*Шибетская Ю.Г.¹, Бежин Н.А.¹, Разина В.А.¹, Турянский В.А.¹, Тарасевич
Д.В.¹, Токарь Э.А.^{1,2}, Драньков А.Н.^{1,3}, Тананаев И.Г.^{1,3,4}*

¹СевГУ, 299053, г. Севастополь, РФ

²СахГУ, 693008, Сахалинская область, РФ

³ДВФУ, 690922, г. Владивосток, РФ

⁴КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, РФ

e-mail: iuliia.shibetskaia@gmail.com

Важным фактором, определяющим эффективность сорбентов импрегнированного типа, является природа органического разбавителя, в котором растворен краун-эфир. Традиционно используемые разбавители имеют существенные недостатки: воспламеняемость алифатических спиртов и парафинов, высокая стоимость и высокая вязкость ионных жидкостей, плохие гидродинамические характеристики и нестабильность состава смесевых разбавителей за счет различной вымываемости компонентов. В этой связи перспективным является получение новых сорбентов импрегнированного типа на основе фторированных разбавителей: 1,1,7-тригидрододекафторгептанол (спирт-теломер n-3 СТ), нитроароматический фторированный растворитель F-3, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат ВК-1, бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метан FN-1, бис(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-метан FN-2. Данные разбавители являются «идеальными» для краун-эфиров, т.к. они химически стабильны, негорючи, обладают хорошими гидродинамическими свойствами, умеренной полярностью, эффективно растворяют краун-эфиры и не образуют трудноудаляемых продуктов гидролиза и радиолиза.

Поэтому нами были получены сорбенты импрегнированного типа на основе различных фторированных разбавителей и краун-эфиров (бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6, дициклогексил-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6, дибензо-21-краун-7, дибензо-24-краун-8). Для всесторонней оценки сорбционных свойств синтезированные сорбенты испытывались на многокомпонентных модельных растворах (48 элементов) в средах различной природы и кислотности: азотная (0,02–9 М) и соляная (0,05–9 М) кислоты, растворы с

регулируемым рН (2–6), а также среды с высаливающими (нитрат лития) и комплексообразующими (роданид аммония, пикриновая кислота) добавками. Выполнена оценка влияния концентрации и природы кислоты, рН раствора, концентрации и типа высаливающих добавок. Выбраны наиболее эффективные сорбенты и среды для извлечения различных металлов. Изучено влияния материалов (носителя, растворителя, концентрации краун-эфира) и условий получения (отмывка носителя, температура и время импрегнирования) сорбентов на параметры извлечения.

Выявлены высокоселективные системы для извлечения важных металлов и радионуклидов. Так, например, значительный интерес представляют результаты по элементам, востребованным в ядерной медицине. Установлено, что индий эффективно извлекается из роданидных сред сорбентом на основе дибензо-21-краун-7 в разбавителе F-3, а рений селективно концентрируется из пикратных растворов системами на основе дициклогексил-18-краун-6 и его производного ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6. Достигнут рекордный коэффициент распределения кобальта (более 30 000 мл/г) из роданидных растворов сорбентом на основе дибензо-24-краун-8 и разбавителя F-3, что может быть использовано для его выделения из жидких РАО и решения задач радиоэкологического мониторинга. Сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 в разбавителях F-3, ВК-1 и FN-1 показали высокие коэффициенты распределения свинца из азотнокислых сред (до 6500 мл/г), что превышает показатели известных зарубежных аналогов. Сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 с разбавителями F-3 и СТ также эффективно извлекают стронций из концентрированных азотнокислых растворов, не сорбируя иттрий.

Полученные результаты демонстрируют потенциал фторированных разбавителей для создания эффективных сорбционных материалов для задач радиохимии и ядерной медицины.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-73-20027.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$

Иванец А.И., Разумовская Д.В., Кузнецова Т.Ф.

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

Оксиды Li-Mn со структурой кубической шпинели (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$) являются перспективными адсорбентами для селективного извлечения ионов Li^+ . Низкая устойчивость кристаллической структуры шпинелей при многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ является основным лимитирующим фактором для их практического использования [1]. Повышение стабильности структуры шпинели наблюдается при изовалентном (Al^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} и др.) или гетеровалентном (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и др.) замещении ионов Mn^{3+} [2].

Цель работы – синтез и изучение физико-химических свойств адсорбентов на основе металл-допированных (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^+) шпинелей $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$.

Синтез металл-допированных образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ осуществляли цитратным золь-гель методом. В качестве реагентов использовали ацетат марганца, ацетат лития, ацетат магния, нитрат алюминия, нитрат железа(III) и лимонную кислоту в качестве хелатирующего агента. Перевод оксидных образцов в Н-форму осуществляли обработкой 0,1 М раствором HCl при температуре 25 °С и времени контакта 24 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Advance D8 (Bruker, Германия) с CuK_α -излучением в интервале 2Θ 10-70°. ИК-спектры полученных образцов оксидов и Н-форм записывали на ИК-спектрометре с Фурье преобразователем Tensor-27 (Bruker Optik GmbH, Германия) в диапазоне волновых чисел (ν) 4000-400 cm^{-1} . Адсорбционные и текстурные свойства образцов изучали методом низкотемпературной (77 К) физической адсорбции-десорбции азота на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Морфологию поверхности образцов

исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Адсорбцию лития изучали на модельном растворе LiCl с концентрацией Li^+ 1,0 г/л при 50 °С, времени контакта 24 ч и соотношении массы навески адсорбента к объему аликвоты модельного раствора 40 мг/10,0 мл. Концентрацию ионов лития, марганца и металлов-допантов в растворе определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (Thermo Scientific, США) [3].

В результате выполненных исследований: (i) установлено влияния температуры синтеза на кристаллическую структуру, текстурные характеристики и морфологию оксидов $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$; (ii) выявлены закономерности получения металл-допированных (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^+) шпинелей $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$; (iii) изучены физико-химическое и адсорбционные свойства полученных адсорбентов; (iv) экспериментально обоснована эффективность металл-допированных оксидов $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li^+ .

Литература

1. Qian F., Zhao B. et al. Enhancing the Li^+ adsorption and anti-dissolution properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ with Fe, Co doped // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 193. – Article number 105291.
2. Liu Zh., Chen K. et al. The modification of $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ by Al/Mg doping to enhance lithium adsorption and reduce manganese dissolution with application to brines // Hydrometallurgy. – 2023. - Vol. 219. – Article number 106078.
3. Ivanets A.I., Razumovskaya D.V., Prozorovich V.G., et al. Determination of structure stability and adsorption performance of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ adsorbents // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34. – P. 436-439.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы и технологии» (задание 2.1.07). Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии 2.15.6.СМ.

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co
Zr-СОДЕРЖАЩИМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СРЕДНИХ
Ca-Mg ФОСФАТОВ**

*Иванец А.И.¹, Дикая А.С.¹, Шашкова И.Л.¹,
Китикова Н.В.¹, Милютин В.В.²*

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

² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

Обращение с эксплуатационными жидкими радиоактивными отходами включает концентрирование основных дозообразующих радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и их иммобилизации в твердотельной матрице для захоронения. В настоящее время разработан широкий ряд адсорбционных материалов для извлечения указанных радионуклидов, наибольшее распространение среди которых получили ионообменные смолы, цеолиты, силикаты, ферроцианиды, оксиды и фосфаты многовалентных металлов.

Актуальным является разработка адсорбентов, характеризующихся селективностью к нескольким радионуклидам и возможностью последующего преобразования в устойчивую твердотельную матрицу. Ранее нами разработаны Zr-содержащие адсорбенты на основе средних Ca-Mg фосфатов для извлечения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co . Выявлено формирование сложных фосфатов $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ и $\text{MgZr}_4(\text{PO}_4)_6$ структуры NZP при термической обработке адсорбентов.

Цель работы – установить закономерности десорбции радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , а также обосновать эффективность иммобилизации радионуклидов Zr-содержащие адсорбенты на основе средних Ca-Mg фосфатов.

Адсорбенты Zr-2-2 и Zr-2-4 получали гетерогенным взаимодействием фосфатированного доломита $\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ФД) и водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ при соотношении Zr/ФД 1,2 и 3,6 ммоль/г. Адсорбцию радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co осуществляли из раствора с исходной удельной активностью 100 кБк/л при V/m 250-500 мл/г и времени контакта 24 ч. Насыщенные образцы прокаливали при 1000 °С в течение 5 ч.

Десорбцию радионуклидов проводили из дистиллированной и морской воды в течение 29 сут. С увеличением Zr/ФД наблюдается рост десорбции радионуклидов ^{137}Cs , $^{85,90}\text{Sr}$, ^{60}Co от 1,1-11,4 до 1,0-65,6 % в дистиллированной и от 17,9-90,0 до 32,1-94,3 % в морской воде Термическая обработка насыщенных адсорбентов снижает десорбцию радионуклидов до 1,9-20,5 % в морской воде (рисунок 1).

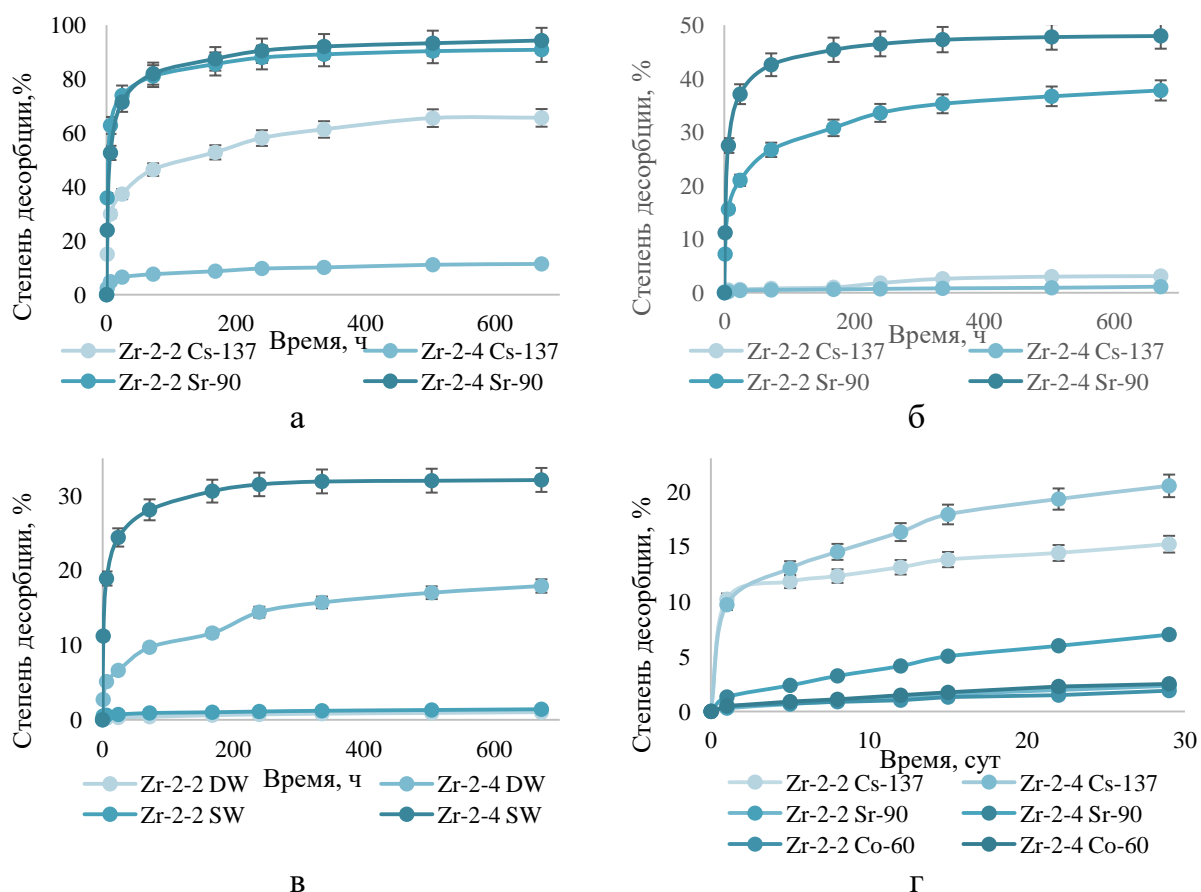


Рисунок 1. Десорбция радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co из образцов до (а-в) и после (г) термической обработки

Таким образом, полученные Zr-содержащие адсорбенты на основе средних Ca-Mg фосфатов являются перспективными материалами для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co .

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках ГП «Наука для экономики и общества» подпрограммы 3 «Научное обеспечение ядерной энергетики».

**ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Fe^{3+} , Zr^{4+} И Mg^{2+}
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ОКСИДОВ Li_2TiO_3 И $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$**

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

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072 Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь
e-mail: Andreiiivanets@yandex.ru*

Природные рассолы и отработанные материалы литий-ионных аккумуляторов представляют собой потенциально перспективные объекты для извлечения ионов Li^+ . Адсорбенты на основе Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ демонстрируют высокую емкость (до 78-142 мг/г) по отношению к ионам Li^+ . Однако низкая скорость диффузии ограничивает кинетику процессов адсорбции и десорбции.

Структура оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относится к кубической, с пространственной группой $Fd-3m$, где тетраэдрические позиции $8a$ полностью заняты Li^+ и частично (1/6) октаэдрические позиции $16d$, остальные $16d$ -позиции заняты Ti^{4+} . Моноклинный оксид Li_2TiO_3 (пространственная группа $C2/m$) характеризуется локализацией лития преимущественно в октаэдрах TiO_6 и межслойных интервалах, с долей около 2/3 лития внутри слоев. Допирование ионами Fe^{3+} , Zr^{4+} и Mg^{2+} ведёт к перестройке кристаллической решётки, что повышает адсорбционную емкость и кинетику обменных процессов [1].

Цель исследования – определить закономерности синтеза металл-допированных (Fe^{3+} , Zr^{4+} и Mg^{2+}) адсорбентов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , установить структурно-фазовые изменения, а также обосновать эффективность их применения в циклических процессах адсорбции-десорбции Li^+ из водных растворов.

Образцы исходных и допированных оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ были получены методом твердофазного синтеза с использованием реагентов: Li_2CO_3 , TiO_2 (анатаз), Fe_2O_3 , ZrO_2 и MgO . Допирование осуществлялось с варьированием состава $\text{Li}_2\text{Me}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Li}_{1,33}\text{Me}_x\text{Ti}_{1,67-x}\text{O}_4$ и последующей термообработкой в электрической печи В180 (Nabertherm, Германия) при 700 и 750 °С, соответственно. Для перевода адсорбентов в ионный Н-формат применяли

обработку 0,1 М раствором HCl при 70 °С в течение 48 ч с постоянным перемешиванием (200 об/мин) в шейкер-инкубаторе ES-20/60 (BioSan, Литва).

Допирование различными катионами Fe³⁺, Zr⁴⁺ и Mg²⁺ приводит к заметным изменениям структуры и параметров решетки. Допирование ионами Fe³⁺ с сохранением структуры исходных оксидов выявлено в диапазонах $x=0,1-0,6$ для Li₄Ti₅O₁₂, и $x=0,05-0,2$ для Li₂TiO₃. Ионы Zr⁴⁺ замещают Ti⁴⁺ без нарушения моноклинной (*C2/m*) или кубической (*Fd-3m*) симметрии, сопровождаясь увеличением параметров ячейки и размером кристаллитов (до ~36-38 нм), что обусловлено образованием кислородных вакансий. Допирование ионами Mg²⁺ вызывает появление новых полос Mg-O (527–552 см⁻¹) и смещение полос Ti-O. Выявлено появление характерных полос Fe₂O₃ (447-453 и 581-641 см⁻¹) и полос Zr-O и смещение Ti-O (517-528 см⁻¹) при допировании ионами Fe³⁺ и Zr⁴⁺, что подтверждает влияние допантов на структуру оксидов.

Для образца Li_{1,23}Fe_{0,3}Ti_{1,47}O₄ максимальная емкость достигла 59,95 мг/г после пяти циклов регенерации, уменьшаясь до 45 мг/г. Аналогично, для Li_{1,9}Fe_{0,05}Ti_{0,95}O₃ максимальная емкость составила 50,3 мг/г, а после регенерации – 42,4 мг/г. Для образца Li_{1,33}Zr_{0,1}Ti_{1,57}O₄ максимальная емкость достигла 64,1 мг/г, уменьшаясь до 47,9 мг/г после циклов регенерации. Для образца Li₂Zr_{0,02}Ti_{0,98}O₃ показатели составили 50,0 мг/г первоначальной емкости и 38,4 мг/г после регенерации. Значения для Li_{1,33}Mg_{0,25}Ti_{1,42}O₄ составили 37,7 мг/г, после регенерации – 26,4 мг/г, а для Li₂Mg_{0,02}Ti_{0,98}O₃ – 65,2 мг/г и 54,7 мг/г соответственно [2-4].

Кинетика адсорбции Li₂TiO₃ и Li₄Ti₅O₁₂, допированных ионами Fe³⁺, Zr⁴⁺ и Mg²⁺, описывается моделью псевдвторого порядка, достигая равновесия в течение 30-60 минут. Механизм адсорбции ионов Li⁺ включает внутричастичную диффузию на начальном этапе до 30 мин.

Разработаны и оптимизированы условия твердофазного синтеза металл-допированных (Me: Mg, Fe, Zr) адсорбентов на основе Li_{1,33}Me_xTi_{1,67-x}O₄ и Li₂Me_xTi_{1-x}O₃ с возможностью целенаправленного контроля фазового состава и структурных параметров. Полученные материалы характеризуются повышенной адсорбционной емкостью (до 65,2 мг/г), высокой стабильностью и

эффективностью при практической эксплуатации в многократных циклах адсорбции-десорбции ионов Li⁺.

Литература

1. Sun, Y. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine / Y. Sun, Q. Wang, Y. Wang, et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 256. – Article ID 117807.
2. Ivanets A., Bicheva E., Prozorovich V., Kouznetsova T., Hosseini-Bandegharai A., Su X., Ruzimuradov O. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2025. – V. 705. – ID 135605.
3. Ivanets A., Bicheva E., Kouznetsova T., Silerio-Vázquez F. de J., Torsykbayeva B., Hosseini-Bandegharai A. // *Separation and Purification Technology.* – 2025. – V. 374. – ID 133645.
4. A. I. Ivanets, E. S. Bicheva, T. F. Kouznetsova, F. de J. Silerio-Vázquez, A. Hosseini-Bandegharai, O. Baigenzhenov, X. Su // *Separation and Purification Technology.* – 2026. – V. 388. – ID 136754.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ИНСЕКТИЦИДА КЛОТИАНИДИНА

***Кочева Л.С.^{1*}, Карманов А.П.², Семенов Э.И.³, Канарский А.В.⁴,
Возняковский А.П.⁵, Долматов В.Ю.⁶***

¹ *Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Россия*

² *Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Россия*

³ *Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, 420075, Казань, Россия*

⁴ *Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, Россия*

⁵ *ФУГП «НИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева», 198035, Санкт-Петербург, Россия*

⁶ *ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», 192077, Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: karko07@mail.ru*

В рамках широкомасштабных исследований, посвященных поиску эффективных энтеросорбентов, рекомендуемых для применения в эфферентной терапии, нами проводится оценка адсорбционной способности различных препаратов и продуктов, в том числе, в отношении пестицидов (инсектицидов, гербицидов и фунгицидов) в условиях, имитирующих среду желудочно-кишечного тракта млекопитающих.

Так, одним из активно применяемых для борьбы с вредителями (колорадский жук, тля и др.), высокоэффективным инсектицидом из класса [неоникотиноидов](#) является клотианидин, N-(2-хлортиазол-5-илметил)-N'-метил-N'-нитрогуанидин [1]. Несмотря на то, что препарат относится к 3-му классу опасности, являясь «умеренно опасным» веществом для человека, и достаточно быстро метаболизируется, он способен накапливаться во внутренних органах, тканях и биологических жидкостях, приводя к развитию различных заболеваний.

Эксперименты по сорбции-десорбции клотианидина (Клотиамет, ВДГ, д.в. 500 г/кг клотианидина) проведены в условиях *in vitro* в водных средах при pH 2 (моделируют условия в желудке) и pH 8 (моделируют условия в двенадцатиперстной кишке). Сорбционную активность сорбентов в отношении клотианидина оценивали по модифицированной двухфазной методике [2]. В качестве сорбентов использовали перспективные продукты и материалы, имеющие высокий инновационный потенциал: образцы алмазосодержащей

шихты (АШ) и детонационных наноалмазов (ДНА), синтезированные путем подрыва взрывчатых веществ (тротил-гексоген), а также углеродные наноматериалы, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из природного диоксанлигнина березы (УНМ-1) и технического лигнина (УНМ-2).

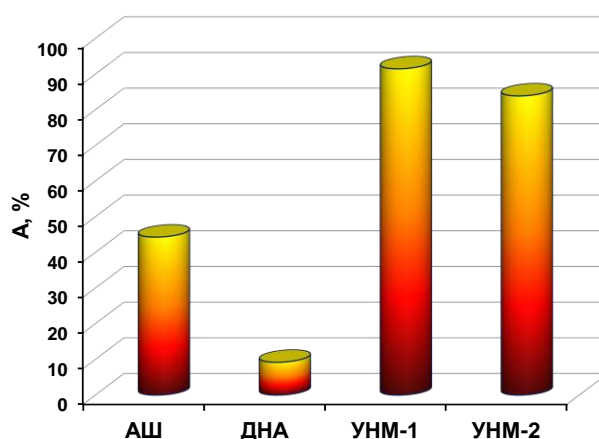


Рисунок. Показатель «истинной» адсорбции A, % клотианидина для исследованных образцов в условиях *in vitro* (n=3).

Для характеристики образцов использован комплекс физико-химических методов: элементный и рентгенофлуоресцентный анализ, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, ЭПР- и ИК-Фурье спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота. Исследуемые образцы имеют различную сорбционную способность по отношению к клотианидину (рисунок): наибольшую сорбционную активность показали сорбент УНМ-1, «истинная» адсорбция A которого составила 91.5 %, и УНМ-2 (83.8 %). Для сорбента АШ наблюдается среднее значение «истинной» адсорбции клотианидина (44.9 %), а наименьшая сорбционная активность – у сорбента ДНА (9.2 %).

Анализ результатов исследований показал, что различия в сорбционных свойствах образцов зависят как от особенностей их поверхностно-пористой структуры (таблица), так и от их химического строения.

Таблица. Характеристика поверхностно-пористых свойств образцов сорбентов

Показатель	Сорбент			
	АШ	ДНА	УНМ-1	УНМ-2
УПП ¹ , м ² /г	257	295	288	261
V _Σ ² , см ³ /г	1.117	1.225	0.236	0.141
V _{micro} ³ , см ³ /г	0.084	0.088	0.132	0.123
V _{micro} ⁴ , см ³ /г	0.092	0.112	–	–
Ширина микропор ⁵ , нм	1.383	1.159	1.12	1.13
Ширина мезопор ⁶ , нм	17.4	16.59	–	–

¹ Удельная площадь поверхности согласно методу Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ), ² суммарный объем пор по методу БЭТ, ³ объем микропор согласно метода Дубинина-Радушкевича, ⁴ объем микропор согласно метода Хорват-Кавадзоэ, ⁵ ширина микропор по Хорват-Кавадзоэ, ⁶ ширина пор по БЭТ.

В целом, наилучшие показатели сорбции инсектицида клотианидина демонстрируют наноуглеродные материалы, полученные методов СВС из лигнинсодержащих прекурсоров. Следует также отметить, что данные образцы характеризуются низкой десорбцией D, равной 2.24±0.04 % для УНМ-1 и 1.41±0.03 % для УНМ-2, что говорит о прочной фиксации токсиканта на сорбенте. Для сравнения: D составляет 17.04±0.10 для АШ и 22.47±2.78 для ДНА. Полученные результаты свидетельствуют о высоком биомедицинском потенциале наноуглеродных материалов, полученных методом СВС, как сорбентов инсектицидов.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00196-П, <https://rscf.ru/project/22-13-00196/>.

Литература

1. V. Silva, H.G.Mol, P. Zomer, M. Tienstra, C.J. Ritsema, V. Geissen, Pesticide residues in European agricultural soils—A hidden reality unfolded, *Science of the Total Environment* (2019), **653**, 1532.
2. N.N. Mishina, E.I. Semenov, M.Ya. Tremasov. To the problem of prevention of mixed T-2 and aflatoxicosis, *Modern Mycology in Russia* (2008), **2**, 259.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

***Ярусова С.Б.*^{1,2}, *Папынов Е.К.*², *Иванец А.И.*³, *Шичалин О.О.*²,
*Иванов Н.П.*², *Нехлюдова Е.А.*¹, *Гордиенко П.С.*¹**

¹ *Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, Владивосток, Россия;*

² *Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия;*

³ *Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук
Беларуси, 220072, Минск, Республика Беларусь;*

e-mail: yarusova_10@mail.ru

Спектр силикатов кальция и композитных материалов на их основе, которые применяются в настоящее время, либо активно изучаются в качестве сорбентов для очистки окружающей среды, весьма обширен. Их сорбционная активность доказана в отношении широкого круга загрязнителей: ионов тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, пестицидов, красителей, фенолов, неорганических анионов, а также патогенных и условно-патогенных микроорганизмов.

К наиболее известным соединениям данного класса относятся гидрометасиликат кальция CSH(I) , ксонотлит $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, 11 Å тоберморит $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, риверсайдит $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Если проанализировать хронологию научной литературы по данному вопросу, то можно найти значительное количество исследований, которые проводятся более 40 лет.

Современные исследования сосредоточены на создании гибридных материалов и модифицированных сорбентов. В частности, ведутся работы по внедрению силикатов кальция в матрицы из силикагеля и кальцита, их сочетанию с гидроксиапатитом или цеолитами. Активно применяются методы химической модификации (например, полиэтиленимином или тиолами) и придание сорбентам магнитных свойств за счет наночастиц магнетита, что позволяет не только повысить сорбционную емкость, но и упростить утилизацию отработанного материала.

Авторами данных исследований выполнен обзор научно-технической литературы по указанному классу сорбентов, приведены результаты собственных исследований, связанных с синтезом в различных многокомпонентных системах и изучением сорбционных свойств силикатов кальция по отношению к ионам тяжелых металлов, микроорганизмам, некоторым неорганическим ионам и органическим красителям [1,2].

На основе данных, полученных по сорбции ионов Co^{2+} и Sr^{2+} из водных растворов без солевого фона, авторами работы показана возможность получения твердотельных керамических матриц методами искрового плазменного спекания (ИПС) и холодного прессования и спекания (ХПС), высокое качество которых подтверждено соответствием ГОСТ Р 50926-96, ANSI/ANS 16.1 [3–5].

К ключевым перспективам дальнейших исследований в области применения силикатов кальция для очистки водных сред можно отнести: оптимизацию синтеза гибридных и композитных материалов с синергетическим эффектом, превосходящим по сорбционной емкости индивидуальные фазы; разработку магнитных форм сорбентов; углубленное изучение селективности и механизмов сорбции конкретных загрязнителей в сложных многокомпонентных средах; разработку и усовершенствование методов регенерации и утилизации отработанных сорбентов; расширение спектра исследуемых поллютантов и продуктов их трансформации в водной среде.

Литература

2. Комплексная переработка борсодержащего минерального сырья и техногенных отходов : монография / кол. авторов ; под науч. ред. д-ра техн. наук, проф. П. С. Гордиенко ; отв. ред. С. Б. Ярусова, И. Ю. Буравлев. Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2024. 198 с. DOI: 10.24866/9736-0725-8
3. Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография / под ред. В.Ю. Цыганкова, С.Б. Ярусовой. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2023. 370 с. DOI: 10.24866/0685-5-2022-380.
4. Shichalin O.O., Yarusova S.B., Ivanov N.P., Papunov E.K., Belov A.A., Azon S.A., Buravlev I.Yu, Myagchilov A.V., Fedorets A.N., Rastorguev V.L., Zernov Ya.G.,

Budnitskiy S.Yu., Mayorov V.Yu, Gridasova E.A., Tananaev I.G., Ivanets A.I., Gordienko P.S. Calcium silicate solid-state matrices from boric acid production waste for ^{60}Co removal and immobilization by spark plasma sintering // Journal of Water Process Engineering. 2024. V.59. 105042. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105042.

5. Shichalin O.O., Yarusova S.B., Ivanets A.I., Papynov E.K., Belov A.A., Azon S.A., Buravlev I.Yu, Panasenko A.E., Zadorozhny P.A., Mayorov V.Yu, Shlyk D.Kh, Nepomnyushchaya V.A., Kapustina O.V., Ivanova A.E., Buravleva A.A., Merkulov E.B., Gordienko P.S. Synthesis and spark plasma sintering of solid-state matrices based on calcium silicate for ^{60}Co immobilization // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol.912. 165233. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165233

6. Шичалин О.О., Дикая А.С., Ярусова С.Б., Иванов Н.П., Иванец А.И., Буравлев И.Ю., Буланова С.Б., Белов А.А., Папынов Е.К., Гордиенко П.С. Техногенные отходы и материалы на их основе как сырье для получения керамических матриц для иммобилизации кобальта-60 и стронция-90 // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 т. Т. 2. М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. С.187.

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ СИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Ярусова С.Б.^{1,2}, Гордиенко П.С.¹, Иванов Н.П.², Нехлюдова Е.А.¹, Шичалин О.О.², Папынов Е.К.², Драньков А.Н.²*

¹*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток, Россия*

²*Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия
e-mail: yarusova_10@mail.ru*

В научной литературе приведены результаты исследований большого числа сорбентов для извлечения стронция из водных сред [1, 2]. Ряд работ посвящен исследованию природных и синтетических силикатов кальция различных структурных типов [3, 4]. Ранее авторами данного исследования были получены данные по сорбционным характеристикам синтетических рентгеноаморфных силикатов кальция, полученных в различных многокомпонентных системах [5]. Влияние температуры на кинетические и диффузионные параметры сорбции не исследовали.

Цель настоящего исследования – изучение диффузионных и кинетических параметров сорбции стронция материалами на основе силикатов кальция, полученных в различных многокомпонентных системах.

В качестве исследуемых материалов выбраны силикаты кальция, синтезированные в модельных системах $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O--KOH--H}_2\text{O}$ (образцы 1 и 2, соответственно) и в системе на основе гипсосодержащих техногенных отходов (образец 3), согласно методикам, описанным в [5]. Фазовый состав исследуемых образцов, их удельная поверхность и плотность приведены в табл. 1

Опыты по кинетике сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400, и температуре 20, 40 и 60 °С из водных растворов хлорида стронция $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без солевого фона с начальной концентрацией ионов Sr^{2+} 1.14 ммоль/л (pH=6.6). Определение концентрации стронция выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 7600 Duo (Thermo Scientific, USA).

Таблица 1.

Фазовый состав, удельная поверхность и плотность сорбентов

Образец (система)	Фазовый состав образца	Удельная поверхность, м ² /г; плотность, г/см ³
1 (CaCl ₂ -Na ₂ SiO ₃ -H ₂ O)	Аморфная фаза, кальцит CaCO ₃	105.9 м ² /г; 2.05 г/см ³
2 (CaSO ₄ ·2H ₂ O-SiO ₂ ·nH ₂ O-КОН-H ₂ O)	Аморфная фаза, волластонит CaSiO ₃ моноклинной модификации; гидросиликат кальция Ca _{1.5} SiO _{3.5} ·xH ₂ O/1.5CaO·SiO ₂ ·xH ₂ O, тоберморит 9 Å Ca ₄ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₂ ·5H ₂ O	146.4 м ² /г; 2.63 г/см ³
3 (отходы производства борной кислоты)	Аморфная фаза, тоберморит 9 Å Ca ₄ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₂ ·5H ₂ O;	102.4 м ² /г; 2.65 г/см ³

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

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

где k – константа, имеющая размерность (время)⁻¹; t – время сорбции; A_t и A_m – текущее и максимальное значение сорбционной емкости.

Для определения диффузионных характеристик процесса сорбции ионов Sr²⁺ использован подход, предложенный Д.П. Тимофеевым [7] для высокодисперсных материалов:

$$Y_t = Y_0 + (2S/V) \cdot (\sqrt{t} \cdot \sqrt{D}) / \sqrt{\pi}, \quad (2)$$

где Y_t , A_t/A_m – относительная величина сорбции; S – удельная поверхность сорбента, см²·г⁻¹; V – объем образца сорбента, см³; t – время, с; D – коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; $\pi=3.14$.

Применение данной модели требует экспериментальных значений $Y_t < 0.5$. Однако такие малые относительные величины сорбции достигаются при времени процесса $t < 1/K_t$, что экспериментально реализовать затруднительно. Поэтому для вычисления $Y_t = A_t/A_m$ при указанных малых временах использованы

расчетные данные, полученные с помощью уравнения (1), преобразованное в уравнение прямой вида ($y=a+bx$).

Значения максимальной сорбционной емкости и коэффициенты диффузии ионов Sr^{2+} для температур 20 °С, 40 °С и 60 °С, рассчитанные по вышеприведенной методике, приведены в табл.2. Анализ диффузионных характеристик исследуемых образцов (табл.2) показывает, что сорбция ионов Sr^{2+} на исследованных силикатах кальция не является простым физическим процессом, а определяется химическим взаимодействием (ионный обмен) и фазовыми и структурными особенностями сорбентов, полученными в различных условиях.

Таблица 2.

Значения максимальной сорбционной емкости и коэффициенты диффузии

Образец	Температура, °С	A_m , ммоль/г	Коэффициент диффузии D , $см^2 \cdot с^{-1}$
1	20 °С	0.247	$0.09 \cdot 10^{-10}$
	40 °С	0.26	$0.08 \cdot 10^{-10}$
	60 °С	0.261	$0.063 \cdot 10^{-10}$
2	20 °С	0.22	$0.03 \cdot 10^{-10}$
	40 °С	0.22	$0.05 \cdot 10^{-11}$
	60 °С	0.196	$0.022 \cdot 10^{-11}$
3	20 °С	0.15	$0.01 \cdot 10^{-9}$
	40 °С	0.11	$0.03 \cdot 10^{-9}$
	60 °С	0.096	$0.07 \cdot 10^{-10}$

Для аморфных и карбонатсодержащих материалов (образец 1) скорость диффузии лимитируется, предположительно, стадией химической реакции или структурными изменениями поверхности, что приводит к снижению D с ростом температуры. Для сорбентов 2 и 3 наблюдаются немонотонные зависимости D , что, вероятно, связано с формированием кристаллических фаз силикатов кальция в гидротермальных условиях (тоберморит, волластонит). Образец 3, синтезированный из отходов, демонстрирует наименее стабильные диффузионные характеристики, что может быть связано наличием примесных фаз, перешедших из отходов производства борной кислоты, или неполным протеканием реакции, в результате чего в составе может присутствовать

непрореагировавший сульфат кальция, растворимость которого при повышении температуры снижается. Это требует дополнительного изучения его фазового состава и морфологии для объяснения такого значения коэффициента диффузии при 40°C.

Полученные данные подчеркивают важность учета температурного фактора при прогнозировании поведения сорбентов на основе силикатов кальция в реальных условиях очистки жидких сред, где температура может варьироваться в широких пределах.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № FZNS-2024-0014.

Литература

1. Wang J. Chapter 3 - Adsorption of nuclides (Cs, Sr, Co, U, and Tc) by various adsorbents // Nuclear Wastewater Treatment by Adsorption Process. 2025. P. 139–268. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-26706-2.00003-6>
2. İnan, S. Inorganic ion exchangers for strontium removal from radioactive waste : a review // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2022. Vol. 331. P. 1137–1154. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08206-3>
3. Kittnerová J., Drtinová B., Štamberg K., Vopálka D., Evans N., Deissmann G., Lange S. Comparative study of radium and strontium behaviour in contact with cementitious materials // Applied Geochemistry. 2020. Vol. 122.104713. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104713>
4. Tsutsumi T., Nishimoto S., Kameshima Y., Miyake M. Hydrothermal preparation of tobermorite from blast furnace slag for Cs⁺ and Sr²⁺ sorption // Journal of Hazardous Materials. 2014. Vol. 266. P. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.024>
5. Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е., Харченко У.В., Беленева И.А., Нехлюдова Е.А. Потенциал использования синтетических силикатов кальция для очистки водных сред от различных поллютантов (глава 24) // Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография / под ред. В.Ю. Цыганкова, С.Б. Ярусовой. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2023. 370 с. <https://doi.org/10.24866/0685-5-2022-380>
6. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Жевтун И.Г., Василенко О.С. Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах // Журнал физической химии. 2019. Т. 93(11), С. 1724–1730. <https://doi.org/10.1134/S0044453719110128>
7. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Издательство Академия наук СССР, 1962. 250 с.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ ПРИ УДАЛЕНИИ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Кушнарёва О.П., Каньгина О.Н.

*Оренбургский государственный университет
460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13
olga8-11@yandex.ru*

Возрастающее загрязнение водных объектов солями тяжелых металлов, вызванное производственной деятельностью создает серьезную экологическую угрозу. Ионы тяжелых металлов высокотоксичные и имеют низкую биоразлагаемость, вследствие этого остро встает необходимость разработки эффективных методов очистки промышленных и бытовых сточных вод. Для решения этой задачи могут быть использованы глинистые минералы, обладающие высокой удельной поверхностью и ионообменными свойствами, как недорогие и доступные сорбенты.

В нашей работе исследовались сорбционные свойства природных глинистых минералов Оренбургской области по отношению к ионам меди. Были проведены эксперименты с образцами монтмориллонит содержащей глины (ММ), полиминеральной глины (ПМ), природного полиминерального комплекса (ППК), а также диоксидом титана, взятым в качестве эталонного сорбента, имеющего однородный химический и фазовый составы. Стандартным ситовым методом были выделены фракции с размером частиц 160 мкм; химический и фазовый составы ранее представлены в работе [1]. Определение ионов меди осуществлялось фотометрическим методом - с помощью образования окрашенных комплексов с индикатором ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол) в присутствии изопропанола в аммиачном буфере [2]. Адсорбционная способность образцов оценивалась с помощью показателя степень извлечения; концентрации модельных растворов ионов Cu^{2+} составляли от 0,2 мг/л до 3,18 мг/л. Результаты показаны в таблице 1.

Для всех изучаемых образцов отмечается рост степени извлечения с увеличением концентрации раствора. В нативных образцах самые высокие адсорбционные свойства установлены для образца монтмориллонит содержащей глины. Данный факт связан с особенностями фазового состава [3].

Таблица 1 – Степень извлечения ионов меди различными природными сорбентами

Образец	Концентрация ионов меди, мг/л				
	0,21	0,43	1,06	2,12	3,18
	Степень извлечения, %				
ММ	55,1	57,6	64,62	69,18	74,75
ПМ	41,14	52,67	62,07	64,19	70,81
ППК	38,13	41,41	61,83	58,55	65,17
TiO ₂	19,05	23,26	43,41	51,89	46,54

Планируется дальнейшая работа по активации адсорбционных свойств природных глинистых сорбентов с использованием методов физического и химического воздействия.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Госбюджетной НИР «Структурные отклики оксидов, составляющих природные глины, на воздействие микроволнового поля», регистрационный номер АААА-А20_120012390061-7.

Литература

1. Адсорбционная активность природных глин Оренбургской области [Электронный ресурс] / О. Н. Каныгина, О. П. Кушнарера, В. А. Бабичева, Т. О. Лялюкова, В. А. Салавьева // Сорбционные и хроматографические процессы, 2024. - Т. 24, № 4. - С. 530-541.
2. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг; пер. с нем. О. М. Петрухина. – Москва: МИР, 1975. – 833 с.
3. Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции: аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; РАН. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009 - 155 с.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЫМСКОГО КИЛА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Турянский В.А., Шибецкая Ю.Г., Разина В.А., Тарасевич Д.В.,
Бежин Н.А.*

*Севастопольский государственный университет,
299053, г. Севастополь, Россия
e-mail: morsavin@bk.ru*

Интенсивное развитие горнодобывающей, металлургической и химической промышленности приводит к накоплению в гидросфере поллютантов, среди которых особую опасность представляют ионы тяжелых металлов. Их высокая токсичность, способность к биоаккумуляции и миграции по трофическим цепям требуют разработки надежных и экономичных методов очистки. Анализ современных технологий водоочистки (реагентное осаждение, мембранное концентрирование, электрокоагуляция) указывает на их недостатки: высокие энергозатраты, сложность утилизации вторичных шламов или недостаточную эффективность при низких исходных концентрациях [1, 2].

В связи с этим, перспективным направлением является синтез сорбционных материалов на основе доступного местного минерального сырья. Крымский регион обладает уникальными ресурсами глинистых минералов, в частности кила (голубая глина). Данный алюмосиликат характеризуется слоистой структурой, высокой катионообменной способностью и развитой удельной поверхностью. Однако природный кил часто демонстрирует слабую селективность в многокомпонентных системах и недостаточную гидродинамическую устойчивость. Для устранения этих недостатков требуется химическое модифицирование и перевод материала в гранулированную форму, устойчивую к размыванию.

Целью настоящей работы является разработка научно обоснованных подходов к получению гранулированных сорбентов на основе Крымского кила с улучшенными сорбционными характеристиками за счет комбинированной обработки (кислотно-щелочная активация с нанесением наночастиц) и оптимизации процесса грануляции.

Исходный кил подвергали промывке, сушке при 105°C до постоянной массы и помолу до фракции ≤ 100 мкм. После чего для поверхностной активации обрабатывали растворами серной кислоты (1-10%) и гидроксида лития (1-10%) при постоянном перемешивании в течение 6 часов при температуре 80°C. В активированную суспензию кила при ультразвуковом диспергировании вводили растворы солей Fe^{3+} и Al^{3+} с последующим осаждением при подщелачивании раствором NaOH. Концентрация осаждаемых металлов варьировалась от 0,5 до 30 г/л. Ультразвуковая обработка способствовала равномерному закреплению наночастиц на поверхности и в межслоевом пространстве минерала.

Полученный модифицированный порошок смешивали с растворами связующих (карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) или альгината натрия (АН) в концентрациях от 0,5 до 5%) для гранулирования.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме на модельных растворах, содержащих ионы Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{2+} с концентрацией 3 мг/л. Анализ концентраций выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Квант-2».

Экспериментально установлено, что обработка исходного кила гидроксидом лития является более эффективной по сравнению с сернокислотной активацией. Это обусловлено частичным растворением аморфной фазы кремнезёма, обнажением дополнительных силанольных групп, а при более высоких концентрациях – перестройкой алюмосиликатного каркаса с формированием цеолитоподобных фаз, обладающих развитой системой пор и дополнительными центрами связывания. Кислотная активация, напротив, приводит к снижению коэффициентов распределения, что связано с частичным разрушением алюмосиликатного каркаса и потерей активных центров ионного обмена, несмотря на возможное увеличение удельной поверхности.

Осаждение наночастиц гидроксидов железа и алюминия на предварительно активированную поверхность приводит к формированию композитного материала с высокой сорбционной способностью. При этом нанесение наночастиц железа эффективнее наночастиц алюминия.

Сорбция всех исследованных тяжелых металлов сильно зависит от pH раствора. Для Fe^{3+} максимальная сорбция достигается в кислой области (pH 3–5),

что связано с гидролизом и образованием гидроксокомплексов. Pb^{2+} и Cu^{2+} наиболее эффективно сорбируются в слабокислых и нейтральных условиях (рН 4–7), тогда как для Zn^{2+} оптимум сдвинут в слабощелочную область (рН 8–9), что обусловлено образованием гидроксокомплексов $ZnOH^+$. Cd^{2+} демонстрирует рост сорбции вплоть до рН 9–11, что указывает на значительный вклад механизма поверхностного осаждения гидроксида. Mn^{2+} сорбируется умеренно в интервале рН 5–8, однако его извлечение остаётся относительно невысоким по сравнению с другими металлами.

Сравнение свойств гранулированных форм показало, что использование КМЦ (0,5-0,75%) в качестве связующего обеспечивает формирование более упругих и механически устойчивых гранул по сравнению с АН.

В результате проведенных исследований разработана эффективная методика получения гранулированного сорбента на базе регионального сырья – Крымского кила. Показано, что двухстадийная модификация (щелочная активация с последующим осаждением наночастиц Fe/Al) позволяет значительно увеличить сорбционную способность алюмосиликата по отношению к тяжелым металлам. Применение КМЦ в качестве связующего обеспечивает получение механически прочных гранул, пригодных для использования в промышленных фильтрах. Полученные материалы могут быть рекомендованы для извлечения тяжелых металлов из технологических (сточных) и природных растворов, а также для создания систем доочистки.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-02207, <https://rscf.ru/project/25-43-02207/>

Литература

1. Б.С. Ксенофонов, А.С. Козодаев, Р.А. Таранов, М.С. Виноградов, Усовершенствование технологической схемы физико-химической очистки сточных вод, *Экология и промышленность России* (2021) **25**, 10.
2. J. Ayach, W. El Malti, L. Duma, J. Lalevée, M. Al Ajami, H. Hamad, A. Hijazi, Comparing Conventional and Advanced Approaches for Heavy Metal Removal in Wastewater Treatment: An In-Depth Review Emphasizing Filter-Based Strategies, *Polymers* (2024) 16, 1959. DOI : 10.3390/polym16141959.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
ДИ-ТРЕТ-БУТИЛДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6
И ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ**

***Разина В.А.¹, Тарасевич Д.В.¹, Шибеецкая Ю.Г.¹, Турянский В.А.¹,
Бежин Н.А.¹, Смирнов И.В.², Тананаев И.Г.^{1,3}***

¹ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
299053, г. Севастополь, Россия

² АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, г. Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.
И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209, г. Апатиты, Россия
e-mail: razina.v@mail.ru

Несмотря на широкий выбор разбавителей для получения сорбентов на основе краун-эфиров, все они имеют известные недостатки: воспламеняемость алифатических спиртов и парафинов; высокая стоимость и вязкость ионных жидкостей; плохие гидродинамические характеристики и нестабильность состава смесевых разбавителей за счет различной вымываемости компонентов [1, 2]. В настоящей работе предлагается получение сорбентов импрегнированного типа на основе новых фторированных разбавителей: 3-нитробензотрифторид F-3, бис(2,2,3,3-тетрафторпропил) карбонат ВК-1, бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метан FN-1. Данные соединения являются перспективной альтернативой для краун-эфиров, т.к. они имеют хорошие гидродинамические свойства, химически стабильны, негорючи, умеренно полярны, способны хорошо растворять краун-эфиры и не образуют трудноудаляемых продуктов гидролиза и радиолитического распада.

Нами синтезирован ряд сорбционных материалов на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 и указанных разбавителей путем подбора оптимальных материалов (носителей, растворителей) и условий синтеза (температуры и времени импрегнирования, концентрации краун-эфира). Исследована структура полученных материалов с использованием ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ, ЭДС.

Исследована селективность полученных сорбентов в азотнокислых и солянокислых средах. Установлено, что максимальные коэффициенты

распределения свинца (для сорбента на основе ВК-1 – 6510 мл/г, F-3 – 4850 мл/г, FN-1 – 4350 мл/г) достигаются в 1М HNO₃, при этом сорбенты проявляют высокую избирательность по отношению к свинцу в присутствии таллия, тантала и других элементов. В солянокислых растворах сорбция свинца существенно ниже и осложнена конкуренцией со стороны таллия и тантала. При исследовании извлечения ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po полученные результаты соотносятся с результатами, полученными на стабильном свинце.

Кинетические исследования показали, что сорбция протекает достаточно быстро: степень извлечения за первые 4 ч достигает 92–96%. Экспериментальные данные были обработаны с помощью моделей внутрочастичной диффузии, псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также модели Еловича. Наилучшее описание достигнуто при использовании модели псевдо-второго порядка, что свидетельствует о химической природе взаимодействия. Изотермы сорбции, проанализированные по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича и Темкина, подтверждают этот вывод. Предельная сорбционная ёмкость по свинцу составляет от 24,4 до 38,8 мг/г в зависимости от типа разбавителя. Показано, что сорбент с разбавителем ВК-1 обеспечивает максимальную селективность при низких концентрациях, а с разбавителем F-3 – наибольшую статическую ёмкость.

Далее планируется исследование динамики сорбции свинца полученными сорбентами и их испытание в практических условиях для концентрирования ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po из проб природных вод.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-73-20027, <https://rscf.ru/project/25-73-20027/>.

Литература

1. J. Rais, S. Tachimori, E. Yoo, J. Alexová, M. Bubeníková, Extraction of Radioactive Cs and Sr from Nitric Acid Solutions with 25,27-Bis(1-octyloxy)calix[4]-26,28-Crown-6 and Dicyclohexyl-18-Crown-6: Effect of Nature of the Organic Solvent, *Separation Science and Technology* (2015) **50**, 1202.
2. Y. Sasaki, K. Morita, Y. Kitatsuji, K. Ito, K. Yoshizuka, Solvent Extraction of Cesium Using DtBuDB18C6 into Various Organic Solvents, *Solvent Extraction Research and Development* (2021), **28**, 121.

ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ^{210}Pb И ^{210}Po И ПОТОКОВ ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПУТЕМ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{210}Pb И ^{210}Po ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

*Тарасевич Д.В.¹, Разина В.А.¹, Турянский В.А.¹, Шибецкая Ю.Г.¹,
Токарь Э.А.^{1,2}, Бежин Н.А.¹*

¹ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
299053, г. Севастополь, Россия

² ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет»,
693000, г. Южно-Сахалинск, Россия
e-mail: ledi_di2020@bk.ru

Для определения количественных показателей процессов седиментации взвешенного вещества и потоков взвешенного органического углерода используются природные радионуклиды ^{210}Pb и ^{210}Po . Их корректное определение в растворенных и взвешенных формах требует эффективных методов концентрирования, особенно в экспедиционных исследованиях. В настоящей работе применены разработанные нами волокнистые сорбенты на основе гидроксида железа(III), обладающие высокой селективностью к указанным радионуклидам и высокой скоростью сорбции, что позволяет проводить анализ больших объемов воды непосредственно в рейсе.

С использованием данных сорбентов впервые выполнена комплексная оценка распределения растворенных и взвешенных форм ^{210}Pb и ^{210}Po в Черном море, Охотском море и северо-западной части Тихого океана, на основе которой рассчитаны вертикальные потоки взвешенного вещества (SPM) и органического углерода (POC).

Установлено существование контрастных биогеохимических режимов: седиментационного в продуктивных водах Черного и Охотского морей и рециклирующего в олиготрофных водах открытого океана. Рассчитанные потоки POC подтвердили высокую эффективность «биологического насоса» в прибрежных водах.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-02207, <https://rscf.ru/project/25-43-02207/>.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДА ЦЕЗИЯ-137 ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ФЕРРОЦИАНИДА Ni/K И МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Попова А.Н.¹, Мацкевич А.И.^{1,2}, Токарь Э.А.^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет»,
693000, ул. Ленина, д. 290, г. Южно-Сахалинск, Россия
² ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
690922, о. Русский, п. Аякс, 10, г. Владивосток, Россия
e-mail: alena.nikonovna@gmail.com

В рамках перехода к ядерной энергетике, как ключевой низкоуглеродной технологии, актуальным вызовом остается управление РАО, к источникам которых также относят последствия ядерных испытаний и аварийные ситуации на объектах ядерно-топливного цикла. Среди продуктов ядерного деления особое внимание уделяют долгоживущему Cs-137, который является основным дозообразующим нуклидом, обладающим относительно высокой радиотоксичностью. Высокая миграционная активность цезия в окружающей среде, в сочетании с присутствующими ионами калия и натрия в высокосолевых средах, ограничивают селективность извлечения радионуклида. Использование сорбционных методов, как наиболее перспективных, основывается на применении синтетических материалов, обеспечивающих высокую эффективность извлечения, в также экологичность и экономичность. В связи с этим разработка новых материалов для концентрирования цезия из высокосолевых растворов, включая морскую воду, является важной технологической задачей.

Гексацианоферраты переходных металлов обладают уникальной кристаллической структурой, которая обеспечивает высокую селективность по отношению к ионам цезия. Ферроцианиды (ФОЦ), получаемые в виде порошков, обладают низкой механической прочностью и высокой диспергируемостью в водных растворах, что затрудняет разделение твердой и жидкой фаз, а также использование их в динамических условиях. Для преодоления этих ограничений получают композиты, где в качестве матриц используются различные по природе материалы: неорганические (силикагель, вермикулит, цеолит и др.),

синтетические органические полимеры (полиакрилонитрил, ПММА, и др.), полимеры природного происхождения (хитозан, целлюлоза и др.).

С целью увеличения механической прочности и повышения сорбционно-селективных свойств за счет увеличения числа активных центров в настоящей работе были получены и исследованы новые сорбционные композитные материалы на основе смешанного ФОЦ Ni-K и метилцеллюлозы (МЦ) в форме полиоснования. Для установления оптимальных условий синтеза была исследована зависимость сорбционных свойств от соотношения исходных компонентов реакционной смеси. Для этого были получены сорбционные материалы с использованием 1%, 2% и 3% растворов МЦ.

С помощью физико-химических методов исследования таких как ИК, РФА, СЭМ, ЭДС и др. установлено, что в процессе соосаждения и последующей обработки таннином образуются сферогранулированные композитные частицы (рис.1) с равномерным распределением ФОЦ Ni-K по всему объему, за счет прочного связывания с МЦ-матрицей.

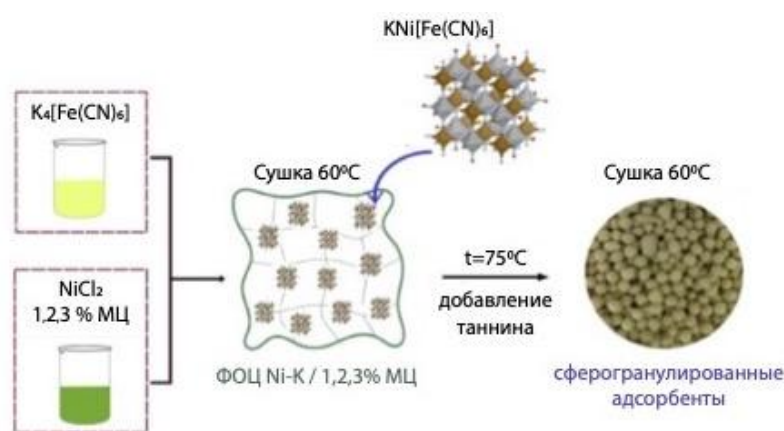


Рис.1. Схема синтеза композиционного сорбента на основе ФОЦ Ni-K и метилцеллюлозы

Сорбционно-селективные свойства полученных материалов были исследованы в статических условиях сорбции микроколичеств и макроколичеств цезия ($Cs-133$ и $Cs-137$). Установлено, что полученные материалы проявляют высокие сорбционно-селективные свойства по отношению к цезию в широком диапазоне pH 3-11, значения коэффициентов распределения (K_d) для всех сорбентов достигают порядка 10^5-10^7 мл/г. При этом наблюдается прямая

зависимость роста значения K_d с уменьшением массового содержания МЦ, что, вероятно, связано с доступностью сорбционных центров – плотный слой МЦ создаёт кинетические барьеры для подхода и диффузии ионов Cs^+ к ферроцианидным центрам, что приводит к снижению сорбционной ёмкости. Показано, что присутствие конкурирующих ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в количестве от 0,1 до 1,0 моль/л не оказывает значительного влияния на эффективность извлечения цезия, которая составляет более 95%.

Путем аппроксимации экспериментальных данных уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и SIPS установлено, что материалы имеют единый механизм связывания, включающий физическую адсорбцию, ковалентное связывание и ионный обмен. При этом значения предельной адсорбции (G_{max}) увеличиваются при переходе от 3% к 1% МЦ и составляют 336, 380 и 531 мг/г, соответственно.

Экспериментальные данные в условиях кинетической сорбции хорошо описываются моделью псевдо-второго порядка ($R>0,99$), что подтверждает смешанный диффузионный механизм.

Показано, что полученные композитные материалы могут быть использованы для эффективного извлечения и концентрирования Cs-137 из высокосолевых растворов сложного состава.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерство науки и высшего образования Российской Федерации шифр № FEEF 2024-0005.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ СЛОИСТЫЕ ГИДРОСИЛИКАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ ТЯЖЁЛЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

Богданов В.С.¹, Акатов А.А.², Красилин А.А.¹, Храпова Е.К.¹

¹ *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021, Санкт-Петербург, Россия*

² *Кафедра инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии,
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: bogdanow224@gmail.com*

Слоистые гидросиликаты магния со структурой хризотила и его ближайшие аналоги [1,2] представляют собой перспективные природные и синтетические материалы для решения задач экологической безопасности, связанных с удалением тяжёлых и радиоактивных металлов из водных сред. Их уникальная тубулярная морфология, высокая удельная площадь поверхности, наличие поверхностных гидроксильных групп и ионообменных центров обуславливают высокую сорбционную активность по отношению к катионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cs^{+} , Sr^{2+} и Co^{2+} [3,4].

Структура хризотила характеризуется чередованием тетраэдрических слоёв SiO_4 и октаэдрических слоёв MgO_6 , которые из-за размерного несоответствия самопроизвольно сворачиваются в полые наносвитки. Такая конфигурация создаёт доступные активные центры как на внешней, так и на внутренней поверхности частиц. Преимуществами данных материалов являются природная доступность сырья, сравнительно низкая стоимость, химическая стойкость и возможность регенерации. Таким образом, слоистые гидросиликаты со структурой хризотила представляют собой эффективные и экономически целесообразные адсорбенты для очистки природных и техногенных вод от тяжёлых и радиоактивных металлов.

В данной работе исследован процесс адсорбции катионов тяжелых металлов (Co^{2+} и Cu^{2+}) из водных растворов нанотубулярными гидросиликатами $Me_3Si_2O_5(OH)_4$ ($Me = Mg, Ni, Co$) со структурой хризотила и $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ со структурой галлуазита. Все образцы были исследованы методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Получены кинетические кривые и

изотермы адсорбции. Рассмотрено влияние строения и состава нанотубулярных гидросиликатов на их сорбционные свойства. Определен коэффициент распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co с использованием синтетического хризотила в качестве сорбента.

Эксперименты по кинетике адсорбции ионов Cu^{2+} показали, что все образцы демонстрируют быстрый процесс адсорбции. В течении первых минут сорбируется основное количество ионов Cu^{2+} , что свидетельствует о почти мгновенном процессе адсорбции и низком сопротивлении диффузии. Галлуазит показал сравнительно более низкую эффективность адсорбции, что может быть связано с его строением.

В результате лучшими адсорбционными свойствами обладают $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ из-за развитой поверхности и частичной аморфизации, которая приводит к увеличению числа центров адсорбции. Как правило, кинетика адсорбции связана со свойствами полифункциональных групп, числом доступных адсорбционных центров и пористостью адсорбента. Способность нанотубулярных гидросиликатов со структурой, подобной структуре хризотила, сорбировать тяжелые металлы может быть обусловлена комплексообразующей способностью гидроксильных групп (Si-OH и Me-OH) и ионообменными свойствами ионов Me внутри слоев.

При адсорбции ^{60}Co $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ продемонстрировал лучшие показатели по сравнению с существующими адсорбентами, например бентонитом, что позволяет его рассматривать в качестве потенциального адсорбента радионуклидов.

Литература

1. Andrea Bloise, Ilaria Fuoco, Carmine Apollaro, Giovanni Vespasiano, Ekaterina Khrapova, Andrei Krasilin, Applied clay science (2026) V. 281., № 108088
2. Andrei A. Krasilin, Ekaterina K. Khrapova, Tatiana P. Maslennikova, Crystals (2020) V. 10(8), P. 654
3. Kun Liua, Binnan Zhua, Qiming Fenga, Qian Wanga, Tao Duanb, Leming Oua, Guofan Zhanga, Yiping Lua, Applied clay science (2013) V. 80, P. 38.
4. Shaoming Yu, Long Zhai, Yajun Wang, Xiguang Liu, Lianchi Xu, Leilei Cheng, Journal of environmental chemical engineering (2015) V. 3, P. 752.

ЭНТРОПИЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗДЕЛЕНИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНО БЛИЗКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СОРБЕНТАХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЖИДКОСТНОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Покровский О.И.^{1,2,*}, *Ростовщикова И.Н.*^{1,2}, *Овчинников Д.В.*³,
*Косяков Д.С.*³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук*

² *ООО «Терра Интеллидженс»*

³ *Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»
Северного (Арктического) Федерального Университета им. М.В. Ломоносова*

* e-mail: pokrovskiy@terraint.ru

Управление селективностью разделения низкомолекулярных веществ в хроматографии, в отличие от промышленной адсорбции, нередко ориентируется преимущественно на энтальпийный фактор, т. е. на разницу в силе ван-дер-ваальсовых либо специфических взаимодействий сорбатов с сорбентом. Энтропийный фактор, управляющий вероятностью осуществления тех или иных контактов сорбатов с сорбентом, применительно к низкомолекулярным соединениям нередко упускается из рассмотрения при исследовании механизмов удерживания в хроматографии, а если учитывается, то преимущественно в виде представлений о факторе размера молекул в сравнении с размером пор сорбента по аналогии с эксклюзионной хроматографией либо в форме представлений от трёхточечном взаимодействии в хиральных разделениях. Это относится и к аналитической, и даже к препаративной хроматографии, в которой, несмотря на нелинейный вид изотерм адсорбции, нагрузку на сорбент всё равно предполагают невысокой, а адсорбцию — преимущественно однослойной.

Меж тем, практика работы с ахиральными соединениями в жидкостной (ЖХ) и сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) показывает, что при структурном сходстве разделяемых сорбатов (гомологи, позиционные изомеры, Z/E-изомеры и проч.) межмолекулярные взаимодействия, определяющие энтальпийный вклад в ΔG адсорбции, нередко оказываются очень близкими, и энтропийный фактор может играть гораздо более существенную, иногда

определяющую роль в обеспечении селективности хроматографического разделения. В настоящей работе рассмотрено две таких ситуации: 1) разделение позиционных изомеров ксилола на пористом графитированном углероде и 2) разделение метоксизамещённых ангулярных и линейных фурукумаринов на силикагелевых сорбентах с привитыми пентагалогенфенильными функциональными группами.

В разделении ксилолов на пористом графитированном углероде (ПГУ) был подтверждён любопытный порядок элюирования изомеров, ранее также неоднократно демонстрировавшийся и в жидкостной, и в сверхкритической хроматографии: мета < пара < орто. Обычно в адсорбционной хроматографии наблюдается, во-первых, низкое разделение этих трёх крайне схожих сорбатов, и во-вторых, порядок пара < мета < орто, в соответствии с увеличением дипольных моментов. Исследование температурных зависимостей коэффициентов селективности показало, что в СФХ селективность разделения пары мета-ксилол/пара-ксилол фактически не зависит от температуры, то есть определяется преимущественно энтропийным фактором (рис. 1А). В ЖХ с подвижной фазой метанол-вода то же самое наблюдается для пары мета-ксилол/орто-ксилол, а порядок элюирования становится мета < орто < пара (рис. 1А).

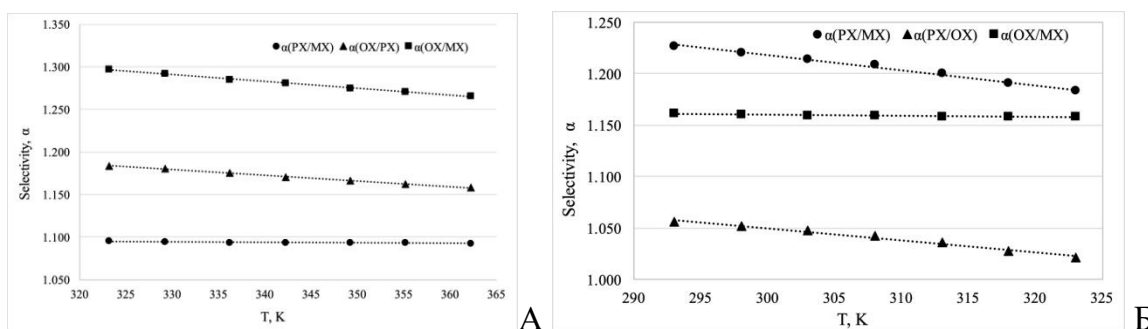


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов селективности разделения изомеров ксилола на ПГУ в координатах Вант-Гоффа. А — СФХ, CO₂-метанол. Б — ЖХ, вода-метанол

Было предложено объяснение этому явлению на базе представления о различиях в трансляционной и вращательной энтропии изомеров ксилолов в растворе. Радиус гирации мета-ксилола выше, чем пара- и орто, поэтому трансляционная энтропия этого изомера в растворе выше, следовательно, на

плоской поверхности графита он сорбируется с меньшей вероятностью. Селективность же между орто- и пара-изомерами дополнительно задаётся вращательной энтропией, которая ниже у пара-ксилола ввиду более высокой симметрии этой молекулы. Разделения ВТЕХ-смеси на самонабивочных хроматографических колонках на основе мезопористого sp^2 -углерода подтвердили эти наблюдения [1].

Несколько иные энтропийные эффекты наблюдались при разделении алкокси-производных линейных и ангулярных фурукумаринов в СФХ на сорбентах с пентафторфенильными функциональными группами. Ангулярные фурукумарины практически эксклюзивно элюируются раньше линейных, а среди линейных наблюдается тенденция к элюированию сначала 8-замещённых фурукумаринов, затем 5,8-дизамещённых и затем 5-замещённых. Было показано, что заместитель в 5-ом положении конформационно фиксирован в плоскости ароматической структуры фурукумарина и не препятствует предположительному пи-стекингу фурукумаринов с пентафторфенильным кольцом. Заместитель же в 8-ом положении конформационно подвижен и практически свободно участвует во внутримолекулярном вращении, что частично препятствует плоскому контакту ароматических систем. Это определяет меньшую вероятность удерживания 8-замещённых фурукумаринов, даже в случае дизамещённых гомологов [2], а также обратное влияние размера заместителя в 8-м положении на удерживание.

Финансирование и благодарности

Работа частично выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-20237. Хроматографические исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) Федерального Университета им. М.В. Ломоносова.

Литература

1. O. Pokrovskiy, I. Rostovschikova, D. Ovchinnikov, Entropy driven separation of xylene isomers on graphitic carbon adsorbents, J. Chromatogr. A (2024) **1716**, Art. 464641.
2. O. Pokrovskiy, D. Ovchinnikov, I. Rostovschikova, A. Faleva, D. Kosyakov, Retention peculiarities of furocoumarins on pentahalogenphenyl stationary phases in supercritical fluid chromatography, J. Chromatogr. A (2026) Art. 466762.

СОРБЦИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ НА СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ DGA-DLresin И TK200-DLresin

Допатин Д.А.^{1,2}, Герасимов М.А.^{1,2}, Домников К.С.², Конопкина Е.А.²,
Гопин А.В.², Борисова Н.Е.², Матвеев П.И.²

¹ Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, к.4

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: mailto:lopatin@gmail.com

Сорбенты для экстракционной хроматографии, получаемые методом пропитки растворителем или экстрагентом, нашли широкое применение в лабораторной радиохимической практике. Сочетание простоты получения и достоинств жидкостной экстракции таких сорбентов позволяют широко варьировать свойства сорбентов. Большая часть исследований посвящена исследованию новых экстрагентов как действующих групп. Однако, существенное влияние на экстракционно-хроматографические свойства (время установления равновесия и ёмкость) сорбентов оказывает носитель. Поэтому для совершенствования уже существующих и разработки новых сорбентов [1]. важным представляется поиск и синтез новых матриц с улучшенными физико-химическими свойствами.

Существующие смолы получают на основе полимерных матриц методом пропитки экстрагентами [2]. Наиболее распространенными полимерными носителями для пропитки являются сополимеры стирола с дивинилбензолом (СТ-ДВБ) и сополимеры акрилатов (рис. 1). Однако, при практическом применении смол на основе СТ-ДВБ проявляется их главный недостаток, а именно плохая смачиваемость водными растворами, содержащими ионы металлов, что усложняет работу с ними. Однако наличие дивинил бензольного сшивателя увеличивает устойчивость такого носителя к кислым растворам по сравнению с акрилатными полимерами, сшивка в которых содержит сложноэфирные группы способные к гидролизу в используемых средах.

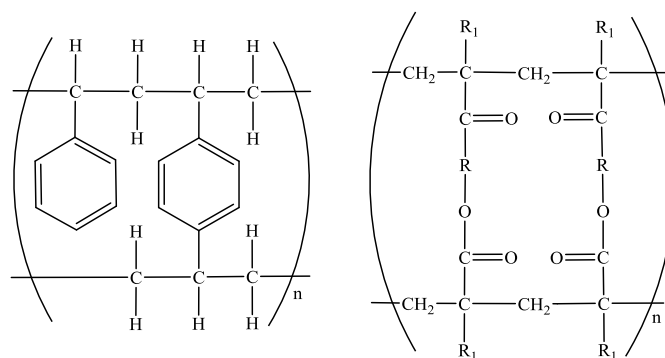


Рис.1. Полимерные матрицы на основе СТ-ДВБ/акрилатов.

Для решения описанных проблем, в данной работе был синтезирован ряд полимерных носителей на основе акрилатов и дивинил бензольного сшивателя. Из всего ряда синтезированных полимерных носителей наиболее перспективный обладал удельной площадью поверхности $220 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 143 мкм (рис. 2). Этот носитель был в дальнейшем использован для создания экстракционно-хроматографических сорбентов.

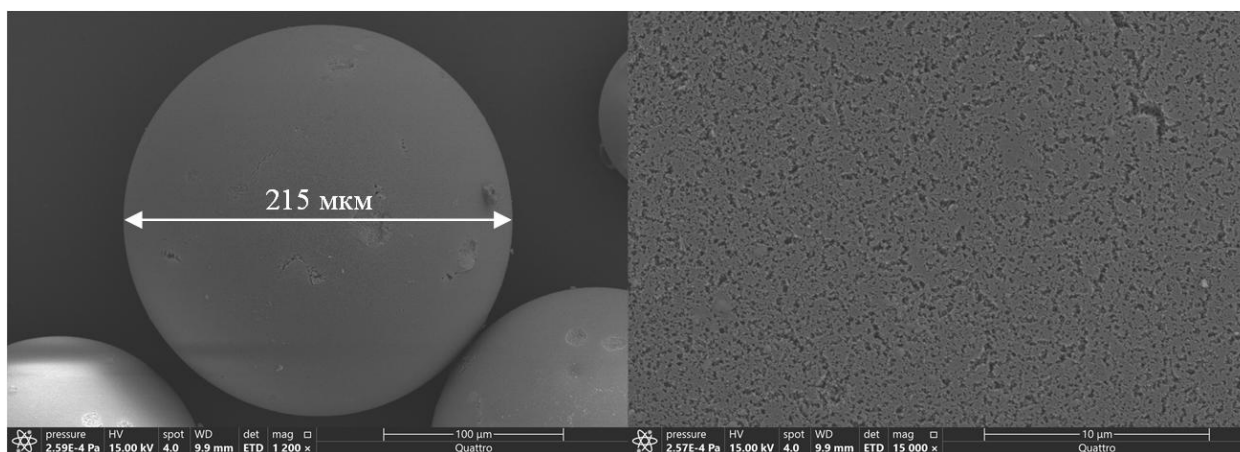


Рис.2. Микрофотографии полимерного носителя сорбентов DGA-DLresin и ТК200-DLresin.

Поскольку, к наиболее исследованным, коммерчески доступным сорбентам для разделения f -элементов, относятся DGA-resin [3], AXIONIT MND 40T [4], содержащие N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), и ТК200-resin, содержащий триоктилфосфиноксид (ТОФО), нами были полученные их

аналоги – DGA-DLresin с ТОДГА и ТК200-DLresin с ТОФО. Для этих сорбентов были получены данные по сорбции Eu^{3+} , Th^{4+} и UO_2^{2+} в статических и динамических условиях.

Дополнительно было отработано масштабирование синтеза полимерного носителя в реакторе объемом 3 литра, с возможностью изменения размеров получаемых полимерных шариков.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2025-583).

Литература

1. Kabay N. et al. Solvent-impregnated resins (SIRs)–Methods of preparation and their applications //Reactive and Functional Polymers. – 2010. – Т. 70. – №. 8. – С. 484-496.
2. Tamang A. M. et al. Solvent impregnated resin a potential alternative material for separation dyes, metal and phenolic compounds: A review //Current research in green and sustainable chemistry. – 2022. – Т. 5. – С. 100232.
3. Horwitz E. P. et al. Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications //Solvent extraction and ion exchange. – 2005. – Т. 23. – №. 3. – С. 319-344.
4. Milyutin V. V. et al. Sorption of REE (III), Th (IV), and U (VI) ions from nitric acid solutions with sorbents based on tetraoctyldiglycolamide //Radiochemistry. – 2015. – Т. 57. – №. 5. – С. 513-517.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ С СОЛЯМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К., Петухова Г.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия, Ленинский пр., 31, к. 4, e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru

Как известно редкоземельные металлы эффективно применяются в различных областях промышленности, например, в радиоэлектронике, атомной технике, машиностроении, металлургии и многих других. Роль редкоземельных металлов в производстве заметно возрастает. В связи с этим возможно их накопление в почве и попадание в живые организмы. Актуальным становится оценка воздействия металлов и их соединений на живые объекты и их способность к образованию комплексов с молекулами аминокислот и пептидов.

Хорошо известно, что редкоземельные металлы при длительном воздействии на живые организмы способны накапливаться. Однако сведений об их токсичности крайне мало. Это обусловлено их рассеянностью и крайне низким содержанием в объектах окружающей среды. В связи с этим важно понимание процессов, которые приводят к связыванию их в организмах живых существ. В работе моделировались процессы взаимодействия редкоземельных элементов с аминокислотами, белками и пептидами – важнейшими структурными единицами живых организмов. Для исследования процессов кластерообразования аминокислот, пептидов и белков, как правило, применяют различные масс-спектрометрические методы. Известны работы, посвященные взаимодействию аминокислот и пептидов с ионами двухвалентных металлов Cu и Zn методами поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) и электрораспылительной ионизации (ЭРИ) [1-3]. Активно применяют методы электрораспыления, термодесорбцию, масс-спектрометрию вторичных ионов для изучения кластеров аминокислот [4].

В данной работе изучены процессы ионизации полярных и неполярных аминокислот с солями эрбия и иттербия и получены кластеры различного

состава. В качестве объектов исследования выбраны аминокислоты с различной природой заместителей и структурой: ароматические (фенилаланин, тирозин), гетероциклические (пролин, 4-гидроксипролин, триптофан) и полярные аминокислоты (аспарагиновая аминокислота, аспарагин, глутаминовая аминокислота и глутамин). Соли металлов нитраты эрбия и иттербия $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде в концентрации 0,4 мг/мл. Аминокислоты растворяли в воде и ацетонитриле ($v/v=50/50$). Аминокислоты и соли смешивали в виде растворов в эквимольных количествах. Растворителями служили деионизированная вода и ацетонитрил. Чистота всех соединений составляет ≥ 98 %. Ионизация электрораспылением ЭРИ применялась для моделирования процессов взаимодействия металла с соединениями, входящими в состав живых организмов. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Bruker Maxis Impact с системой масс-анализаторов Q-TOF.

В работе показано, что ионы эрбия и иттербия вызывают агрегацию молекул аминокислот. При этом образуются ассоциаты из 2-3 молекул аминокислоты и её фрагментов, стабилизированных вокруг заряженного иона эрбия и иттербия. Показано, что образование ассоциатов активно происходит в случае наличия гетероатомов азота в структуре и при наличии ароматического фрагмента в аминокислоте. Структуры полученных ассоциатов были подтверждены методами тандемной масс-спектрометрии. Определены основные направления фрагментации ассоциатов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию № 125012200629-9 и № 125012200583-5.

Литература

1. Xinyao Ju, Shuzhen Cheng, Han Li, Xianbing Xu, Zhenyu Wang, Ming Du
Tyrosinase inhibitory effects of the peptides from fish scale with the metal copper ions

chelating ability // Food Chemistry. 2022. V. 390. P. 133146
DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133146

2. M. Iavorschi, A.-V. Lupăescu, L. Darie-Ion, M. Indeykina, G.Hitruc and B. A. Petre Cu and Zn Interactions with Peptides Revealed by High-Resolution Mass Spectrometry // *Pharmaceuticals*, 2022. V. 15(9). P. 1096. DOI: [10.3390/ph15091096](https://doi.org/10.3390/ph15091096)

3. M. Murariu ESI-MS study of self-assembly-formed tetraglycine macrocyclic ligand complex of Cu(II) // *International Journal of Mass Spectrometry*. V. 351. 2013. P. 12
DOI: 10.1016/j.ijms.2013.05.009

4. Kenzo Hiraoka, Stephanie Rankin-Turner, Satoshi Ninomiya Positive and negative cluster ions of amino acids formed by electrospray droplet impact/secondary ion mass spectrometry (EDI/ SIMS)// *International Journal of Mass Spectrometry* V. 480. 2022. P. 116895 <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2022.116895>

СОРБЦИЯ ИОНОВ La(III), Gd(III) И Er(III) НА ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Заболотных С.А.¹, Чеканова Л.Г.¹, Удуратина Е.В.², Казакова Е.Г.²

¹ «Институт технической химии УрО РАН», 614068, г. Пермь, Россия

² Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, Россия
e-mail: zabolotsveta@mail.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ, РЗЭ) играют важную роль в мировой экономике, особенно в быстро развивающихся инновационных отраслях. Для концентрирования и разделения ионов РЗМ из водных растворов применяют широкий спектр различных методов, включая сорбционный метод. Для данной цели перспективными сорбционными материалами являются химически модифицированные биополимеры, например, целлюлозосодержащие материалы. Введение в их структуру фосфорсодержащих группировок создает возможность получения материалов, обладающих ионообменными или комплексообразующими свойствами. В данном исследовании на основе холоцеллюлозы (ХЦ), выделенной из древесной зелени ели, методом фосфорилирования получен сорбент (ХЦ-Р), содержащий группы $-O-P(O)(OH)_2$ и $-O-P(OH)_2$. Сорбция ионов La(III), Gd(III) и Er(III) на данном материале изучена с использованием методов описанных в [1].

Установлено, что при выдерживании ХЦ-Р в растворах кислот и щелочей наблюдается потеря массы материала вследствие гидролиза функциональных групп. Однако выдерживание ХЦ-Р в 3.0 моль/л HCl не приводит к падению степени извлечения ионов редкоземельных элементов из растворов с pH 1.0 и 5.0 (рис. 1). Для построения кинетических зависимостей и изотерм проводили сорбцию из азотнокислых растворов (pH 1.0) на образце, выдержанном растворе кислоты (ХЦ-Р (к)).

Установлено что, независимо от начальной концентрации иона РЗЭ(III) сорбционное равновесие достигается в течение 5–10 мин (рис. 2). Сравнение рассчитанных коэффициентов линейной корреляции для различных кинетических моделей (табл. 1) позволяет заключить, что уравнение псевдвторого порядка больше подходит для описания кинетики адсорбции

ионов РЗЭ(III) на ХЦ-Р (к). Рассчитанные для данной модели значения предельной адсорбции q_e хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2).

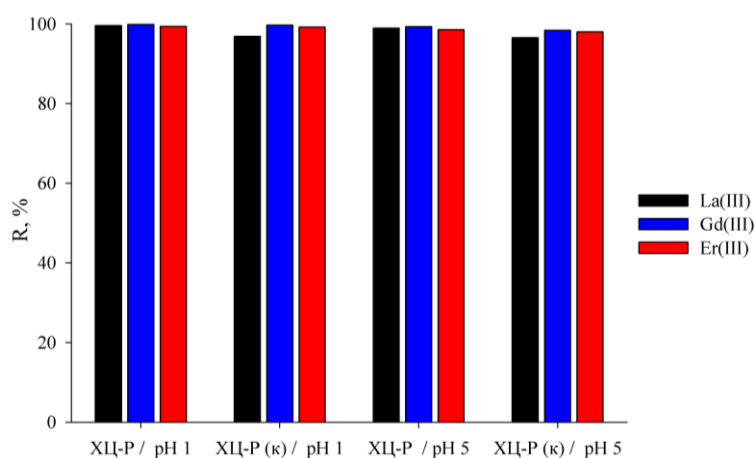


Рис. 1. Степени извлечения ионов La(III), Gd(III) и Er(III) на ХЦ-Р и ХЦ-Р (к) ($t = 23^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}} = 0.03$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10.0$ мл, $C_{\text{РЗЭ}} = 0.001$ моль/л, $\tau = 20$ мин).

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции ионов La(III), Gd(III) и Er(III) на ХЦ (к) ($t = 23^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}} = 0.03$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10.0$ мл)

РЗЭ	$C_{0,\text{РЗЭ}}$, моль/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок		
		R_2	k_1 , мин ⁻¹	q_e , ммоль/г	R_2	k_2 , г/(ммоль·мин)	q_e , ммоль/г
La	0.001	0.8841	0.81	0.0735	0.9999	12.02	0.3007
	0.01	0.9581	0.68	0.2119	0.9999	6.86	0.8522
Gd	0.001	0.9944	1.11	0.0737	0.9998	15.16	0.3220
	0.01	0.9033	1.93	2.9889	0.9961	1.62	1.1021
Er	0.001	0.8719	0.27	0.0432	0.9999	17.63	0.3540
	0.01	0.7500	0.81	0.2261	0.9999	14.82	1.0500

На построенных изотермах сорбции ионов РЗЭ(III) наблюдаются пологие участки, что указывает на предел заполнения поверхности материала адсорбатом. Наиболее высокие коэффициенты корреляции получены для моделей Ленгмюра и Темкина (табл. 2). Рассчитанные значения энергии адсорбции в модели Дубинина-Радушкевича (9.47, 11.81 и 11.40 кДж/моль) указывают на химический характер процесса [2].

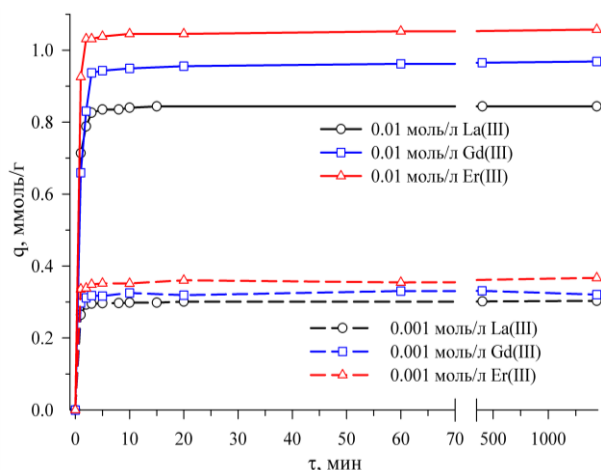


Рис. 2. Зависимости сорбционной емкости ХЦ-Р (к) для ионов La(III), Gd(III) и Er(III) на ХЦ-Р (к) от времени ($t = 23^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}} = 0.03$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10.0$ мл).

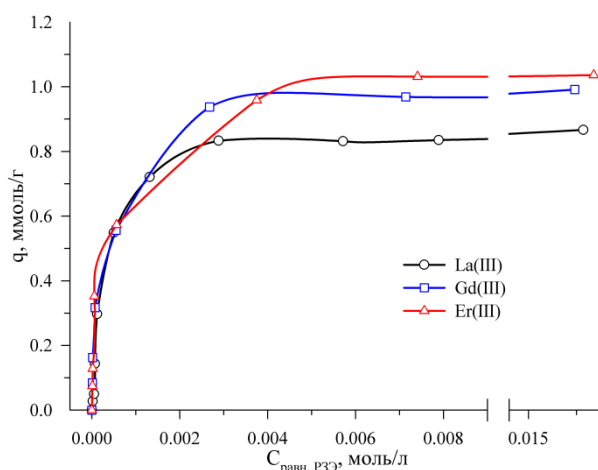


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов La(III), Gd(III) и Er(III) на ХЦ-Р (к) ($t = 23^\circ\text{C}$, $m_{\text{сорб}} = 0.03$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10.0$ мл, $\tau = 10$ мин).

Таблица 2. Параметры моделей изотерм адсорбции ионов PЗЭ(III)

Модель	Параметр	La	Gd	Er
Ленгмюр	R^2	0.9577	0.9680	0.9736
	q_{max} , ммоль/г	1.0123	0.8379	1.1604
	K_L	2524	11269	5989
Фрейндлих	R^2	0.8767	0.9369	0.9016
	n	0.6847	0.3543	0.373
	K_F	70.8	7.0	7.9
Дубинин-Радускевич	R^2	0.8861	0.9675	0.9378
	q_{max} , ммоль/г	2.3673	1.8900	2.0569
	$K_{D-R} \cdot 10^9$	5.58	3.58	3.85
	$E_{\text{адс}}$, кДж/моль	9.47	11.81	11.40
Темкин	R^2	0.9197	0.9802	0.9893
	A_T	18420	17453	16628
	$K_T \cdot 10^{-3}$	83.8	157.2	139.4

Полученные результаты указывают на перспективность синтезированного фосфорсодержащего материала на основе холоцеллюлозы в качестве сорбента для ионов редкоземельных элементов. Различия в кинетических и равновесных параметрах указывают на возможность сорбционного разделения ионов PЗЭ.

Финансирование и благодарности

Исследования сорбции выполнены в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8. Фосфорсодержащий сорбент получен в рамках государственного задания по теме № 125020501549-2.

Литература

- С.А.Заболотных, В.Ю.Горохов, Л.Г. Чеканова, Сорбция ионов La(III) и Er(III) на силикагеле с закрепленным моноэтаноламином // ЖФХ (2025), **99**, № 6. С. 934.
- Е.Г. Филатова, В.И. Дударев, Р.А. Николаенко, Адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) электрогенерируемым гиббситом // Изв. вузов. Химия и хим. технология (2021), **64**, вып. 7. С. 54.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИЦЕЛЛ ПАВ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ПОЛИМЕРАМИ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ, МЕТОДАМИ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Авдеев М.М.^{1,2}, Молчанов В.С.¹, Иванов А.И.², Исламов А.Х.²,
Куклин А.И.^{2,3}, Ердаулетов М.^{2,4}, Назаров К.М.^{2,4,5},
Горшкова Ю.Е.^{2,6}, Филиппова О.Е.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

² *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

³ *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет), Долгопрудный, Россия*

⁴ *Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

⁵ *Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

⁶ *Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

e-mail: avdeev@polly.phys.msu.ru

Взаимодействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров в растворах, включая адсорбцию ПАВ и мицелл ПАВ на полимеры, характеризуется большой вариативностью структур, что обуславливает широкие возможности в управлении свойствами коллоидных систем. Выявление структурных особенностей таких систем позволяет более эффективным образом развивать их научные и промышленные приложения, связанные, в частности, с уникальными вязкоупругими свойствами. Для этой цели активно применяются методы нейтронного рассеяния. Большая глубина проникновения нейтронного излучения позволяет проводить исследования в объеме растворов и изучать скрытые границы раздела, модифицируемые для адсорбции компонентов из раствора. В настоящей работе представлены аспекты структурных исследований методами рассеяния нейтронов ряда актуальных систем ПАВ-полимер на основе экспериментов, проведенных на реакторе ИБР-2 ОИЯИ (Дубна).

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) применялось для исследований водных растворов полимероподобных червеобразных мицелл «традиционного» ПАВ олеата калия и гемини ПАВ C18-4-C18 [1]. Растворы ПАВ широко используются в нефтяной промышленности в качестве умных загустителей, теряющих свою вязкоупругость при контакте с нефтью. Их реологические свойства можно улучшать путём добавления как неорганических,

так и органических (в том числе полимерных) наночастиц, выступающих в роли сшивающего агента между мицеллами. Так, улучшение вязкоупругих свойств растворов при сохранении чувствительности к углеводородам возможно путем включения самоорганизующейся перколяционной сетки нанокристаллов целлюлозы. Показано, что нанокристаллы увеличивают вязкость и модуль упругости раствора мицелл олеата калия на порядок и обеспечивают температурную стабильность этих свойств. Это явление можно объяснить образованием двойной сетки, состоящей из сетки переплетенных червеобразных мицелл и сетки нанокристаллов. Данные МУРН показали, что внутри двойной сетки форма и размеры как мицелл, так и нанокристаллов остаются неизменными, что указывает на сохранение структуры сетки мицелл в присутствии нанокристаллов и на отсутствие дополнительной агрегации нанокристаллов.

Взаимодействие ПАВ-полимер может приводить и к существенным изменениям структурных параметров из МУРН, как в случае добавления полиэтиленгликоля (ПЭГ) в водные мицеллярные растворы додецилбензолсульфокислоты (ДБСК) [2]. Взаимодействие между молекулами ДБСК и ПЭГ осуществляется, прежде всего, посредством водородных связей, что приводит к образованию ламеллярных структур. Также имеет место механизм, обусловленный гидрофобным взаимодействием хвостов ПАВ и адсорбцией отдельных мицелл на полимерную цепочку с образованием структур типа «ожерелье». Методом МУРН показано сосуществование свободных сферических мицелл и ПАВ-полимерных комплексов в виде структуры «ожерелье». Обнаружено влияние молярной массы ПЭГ на образование многомицеллярных комплексов в этих системах.

Исследование взаимодействия мицелл и полимеров вблизи плоской поверхности кварца возможно с применением метода графтинга полимера. В рамках данного подхода на поверхности химически закрепляются плотно упакованные полимерные цепи, образующие покрытие в виде полимерной «щётки». Методом «grafting through» были синтезированы полиакриламидные полимерные щётки толщиной в десятки нанометров [3]. Данный подход

позволяет получать плёнки с достаточно высокой плотностью прививки, что выражается в сильной вытяжке полимерных цепей в плёнке по сравнению со свободным полимерным клубком. Методы рефлектометрии позволяют получать профиль плотности длины рассеяния пленки на поверхности с последующим анализом толщины и структуры внутренних слоёв. Для метода «grafting through» была продемонстрирована возможность масштабирования на большие подложки для нейтронной рефлектометрии. Предложенный подход открывает сравнительно простой путь для модификации поверхности полимерными нанослоями контролируемой толщины в качестве модельной предметной поверхности, на которой нейтронными методами можно анализировать адсорбцию объектов и их взаимодействие с полимером.

С использованием полимерных щёток полиакриламида был проведен анализ адсорбции мицелл ПАВ из водных растворов на поверхность. При контакте полимерной щётки с водой происходит её частичное набухание, что приводит к эффективному увеличению толщины и шероховатости по сравнению с сухим состоянием. При добавлении в раствор мицелл происходит их взаимодействие по одному из механизмов, описанных ранее для объемного случая, с полимерными цепями, что инициирует их адсорбцию. В нейтронной рефлектометрии наблюдение такого взаимодействия возможно при построении и анализе профиля в глубину плотности длины рассеяния, поскольку эффективно меняются плотность, толщина и шероховатость полимерного слоя. В случае плёнки полиакриламида при добавлении ПАВ происходит увеличение толщины и шероховатости слоя, сопоставимое с диаметром мицелл, детектируя таким образом адсорбцию мицелл.

Таким образом, исходя из информации, получаемой в экспериментах по рассеянию нейтронов, перспективными видятся исследования структуры мицелл ПАВ, взаимодействующих с полимерами, которые комбинируют изучение в объеме и на поверхности.

Литература

1. Avdeev, M.M.; Chesnokov, Y.M.; Kozlov, S.V.; Shibaev, A.V.; Islamov, A.Kh.; Philippova, O.E., New Long Tail Gemini Surfactant in Aqueous Solution: Self-Assembly, Rheological Properties and Responsiveness to Hydrocarbon. *Journal of Molecular Liquids* (2024), **403**, 124930.
2. Artykulnyi, O.P.; Shibaev, A.V.; Avdeev, M.M.; Ivankov, O.I.; Bulavin, L.A.; Petrenko, V.I.; Philippova, O.E., Structural Investigations of Poly(Ethylene Glycol)-Dodecylbenzenesulfonic Acid Complexes in Aqueous Solutions. *Journal of Molecular Liquids* (2020), **308**, 113045.
3. Avdeev, M.M.; Shibaev, A.V.; Maslakov, K.I.; Dvoryak, S.V.; Lokshin, B.V.; Gorshkova, Y.E.; Tropin, T.V.; Philippova, O.E., Polymer Brushes Synthesized by the “Grafting-through” Approach: Characterization and Scaling Analysis. *Langmuir* (2024), **40**, 23918.

МЕХАНИЗМ ДЕСОРБЦИИ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНОВ ИЗ МАКРОПОРИСТОЙ ВИНИЛПИРИДИНИЕВОЙ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА: АНАЛОГИЯ С НИТРИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ТЕХНЕЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕСОРБЦИИ

Загидуллин К.А., Герман К.Э.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский просп., 31, корп. 4, 119071, Москва, Россия
zagidullink@yandex.ru

Процессы разделения и выделения изотопа технеция-99 из отходов радиохимического производства с помощью экстракции, сорбции и других методов имеют большую значимость в химической технологии переработки облучённого ядерного топлива. Степень извлечения определяется селективностью и полнотой соответствующих операций. Для успешного решения задачи технология должна быть простой, экономичной и не вносить существенных изменений в состав исходных производственных растворов.

В настоящей работе представлены результаты совершенствования ионообменной технологии с использованием нового метода элюирования, демонстрирующие принципиальную возможность применения трибутилфосфата (ТБФ) для десорбции технеция с анионообменной смолы. Для активации десорбирующего потенциала ТБФ использовалось его предварительное насыщение азотной кислотой, широко применяемой в радиохимических процессах. Целью исследования являлись изучение механизма процесса элюирования технеция из смолы ВП-1АП хорошо известным экстрагентом трибутилфосфатом и изучение возможности многократного применения одной загрузки колонки с полным последовательным циклом извлечения технеция.

На основе кинетических исследований предложен механизм элюирования технеция из анионообменника в форме экстрагируемого комплекса с ТБФ. Изучено влияние разбавителей и экстрагентов на количественную десорбцию пертехнетата. Установлено, что процесс десорбции пертехнетат-ионов из

макропористой винилпиридиниевой анионообменной смолы ВП-1АП описывается уравнениями, характерными для плёночной кинетики элюирования. Это обусловлено наличием дополнительной стадии переноса вещества через межфазную границу из фазы водного раствора, ассоциированного с анионообменником, в фазу органического экстрагирующего элюента.

Схема химических реакций при элюировании включает следующие стадии:

1. Комплексообразование ТБФ с азотной кислотой на границе фаз;
2. Реэкстракция азотной кислоты в водную фазу, ассоциированную с анионообменником;
3. Ионный обмен нитрат- и пертехнетат-ионов;
4. Образование технециевой кислоты HTcO_4 ;
5. Экстракция HTcO_4 в органическую фазу с образованием раствора $\text{HTcO}_4 \cdot n\text{TBP} \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Кинетические кривые десорбции в координатах, соответствующих плёночной диффузии, дают линейные зависимости с высоким коэффициентом корреляции, что подтверждает лимитирующую роль стадии переноса через межфазную границу.

Новые экспериментальные и теоретические данные по нитридным комплексам технеция с N-гетероциклами [2] открывают дополнительные возможности для анализа механизма сорбции/десорбции на винилпиридиниевой смоле. Функциональные группы ВП-1АП содержат метил-винил-пиридиниевые катионы, структурно близкие к лигандам пиридазина (Prd), пиразина (Pyr) и бензотиазола (Bta) в синтезированных комплексах $[\text{TcNCl}(\text{Prd})_4]\text{TcO}_4$, $[\text{TcNCl}_2(\text{Pyr})_2(\text{OHMe})]$, $[\text{TcNCl}_2(\text{Pyr})_2\text{OMe}]$ и $[\mu\text{-NTc}_2\text{NCl}_4\text{H}_2\text{O}(\text{Bta})_4]$.

Анализ поверхностей электростатического потенциала (ESP) и поверхностей Хиршфельда показал значительно большую поляризацию молекул $\text{Tc}\equiv\text{N}$ -комплексов по сравнению с изоструктурными $\text{Tc}=\text{O}$ -аналогами. Это

коррелирует с повышенной реакционной способностью нитридных комплексов. Выявлены характерные нековалентные взаимодействия: π -stacking, анион- π и водородные связи $C-H \cdots O/N/Cl$, стабилизирующие структуру в кристалле и, предположительно, оказывающие стабилизирующее воздействие на пертехнетат-анион в фазе смолы.

Полученные данные представляют ценность для анализа восстановительной десорбции: высокая поляризация $Tc \equiv N$ -ядра и склонность к олигомеризации через мостиковые кислород/азот могут объяснять облегчение переноса технеция через фазовую границу и возможность снижения энергии активации восстановительных стадий в присутствии ТБФ. Это открывает путь к дальнейшему совершенствованию сорбционной технологии выделения ^{99}Tc путём комбинирования ионообменного концентрирования с экстракцией восстановительными реагентами без использования солей.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Литература

1. A mechanism of desorption of pertechnetate ions from macroporous vinyl pyridinium anion-exchange resin using tributyl phosphate / K. A. Zagidullin, E. V. Belova, M. A. Volkov et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. — 2023. — Vol. 59, no. 5. — P. 875–891.
2. Experimental and theoretical studies of technetium complexes with n-heterocycles: TcN vs $Tc=O$ / M. A. Volkov, A. P. Novikov, M. S. Grigoriev et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 2026. — P. 145757.

ОЧИСТКА ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ЖРО ОТ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА

Петров А.М.¹, Корнейков Р.И.¹, Милютин В.В.²

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), 184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, 26а,*

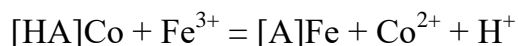
² *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

e-mail: petrovam51pz@gmail.com

В результате эксплуатации ядерных установок атомных электростанций образуются высокосолевые многокомпонентные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), основной вклад в удельную активность которых вносят радионуклиды $^{134,137}\text{Cs}$ и ^{60}Co . Очистка таких ЖРО осложняется присутствием существенно превосходящих по содержанию в отношении радионуклидов близких по химическим свойствам нерадиоактивных компонентов. Кроме того, наличие в ЖРО лигандов органических кислот (щавелевой, лимонной, этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА)) затрудняет выделение из растворов радионуклидов переходных металлов (в частности ^{60}Co), за счет образования устойчивых в широком диапазоне pH комплексных соединений. Для выделения из многокомпонентных высокосолевых растворов $^{134,137}\text{Cs}$ в промышленности применяются ионообменные процессы. Наиболее распространенными ионитами для очистки ЖРО от радионуклидов $^{134,137}\text{Cs}$ являются сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов. Для выделения из растворов ^{60}Co , связанного с лигандами органических кислот используется метод окислительной деструкции органической составляющей, с последующим выделением ^{60}Co соосаждением. Такой метод является энергетически затратным и сложным в аппаратном исполнении, особенно при использовании в качестве окислителя озона.

Цель работы заключалась в разработке эффективного и простого в организации метода извлечения кобальта из технологических растворов, содержащих органические ацидолиганды, например, ЭДТА.

В основе данного метода лежит замещение кобальта в органическом комплексе на катионы металла, образующие с указанными органическими ацидолигандами более прочные соединения, чем катион кобальта, в частности Fe^{3+} , с последующим выделением из раствора на носителе – свежесоажденном в этом же растворе осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поскольку Fe^{3+} образует с органическими ацидолигандами более прочные, чем Co^{2+} , соединения, его введение в раствор обеспечивает ионное замещение Co^{2+} на Fe^{3+} согласно реакции:



где [A] – ацидолиганд органической кислоты.

При этом содержание Fe^{3+} должно превышать содержание остатков органических кислот. Исследования проводили при разной длительности выдержки, температуре и равновесном значении pH ионного замещения катионов металлов. Установлено, что несмотря на существенное различие в константах устойчивости Fe^{3+} и Co^{2+} с ЭДТА замещение Co^{2+} на Fe^{3+} протекает крайне медленно. Так при увеличении времени выдержки с 3-х до 10-ти суток при $t=20^\circ\text{C}$ и при $\text{pH}=3$ степень извлечения кобальта при соосаждении с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при $\text{pH}=12$ увеличивается с 56 до 72%. При понижении значения pH раствора до 2 при 10-ти дневной выдержке и $t=20^\circ\text{C}$ степень выделения Co^{2+} при соосаждении повышается до 95%.

Увеличение температуры выдержки до 90°C при 8 часовой термообработке раствора приводит к повышению степени извлечения кобальта выше 99%. При образовании более прочного комплексного соединения с органическим лигандом, в котором центральным ионом является Co^{3+} , проводят восстановление последнего до Co^{2+} за счет внесения в раствор водорастворимых соединений Fe^{2+} с последующим замещением в органическом комплексе катионов Co^{2+} на Fe^{3+} и выводом кобальта из раствора на осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

МИКРОФЛЮИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ СОРБЦИОННО СВЯЗАННОГО ИТТРИЯ ДЛЯ РАДИОЭМБОЛИЗАЦИИ

Кузнецова Д.В., Гопин А.В., Черных И.Н., Николаев А.Л.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
e-mail: daryakuznetsova2012@gmail.com

В настоящее время актуальной проблемой остается разработка методов комбинированной терапии онкологических заболеваний, в том числе гепатоцеллюлярной карциномы. Хотя данный тип рака является операбельным, для борьбы с множественными метастазами в постоперационный период часто применяется радиотерапия, в частности – радиоэмболизация. Для реализации метода в артерию, снабжающую опухоль кровью, вводят сферы, содержащие радионуклид. При попадании носителя к опухоли терапевтический эффект достигается благодаря облучению пораженного участка органа и локальной эмболии сосудов [1]. Как правило, в качестве радионуклида используют иттрий-90 за счет его оптимальных физико-химических характеристик ($T_{1/2} = 2,67$ сут., $E_{\beta, \max} = 2,28$ МэВ (100 %), средний пробег в биологической ткани 3 мм) [2]. Перспективным материалом носителей для радиоэмболизации являются альгинатные гидрогели, сшитые ионами металлов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} и т.д.) за счет их высокой сорбционной емкости и биосовместимости [3]. В то же время создание композита на основе гидроксиапатита и альгинатных гелей позволяет увеличить сорбционную емкость материала по отношению к иону Y^{3+} , а также обеспечивает увеличение жесткости и стабильности сфер в различных средах [4].

Основное требование носителям радионуклидов в радиоэмболизации – размер частиц, не превышающий диаметр сосуда в месте введения. Микрофлюидный синтез позволяет не только получать микрометровые сферы, но также обеспечивает узкое распределение по размерам и легкое регулирование их радиуса за счет варьирования таких параметров системы, как скорости потоков, их соотношение, а также размер капилляров [5]. Таким образом, настоящая работа была посвящена разработке микрофлюидного метода

получения сфер на основе альгината в качестве сорбентов иттрия-90 для радиоэмболизации.

С помощью микрофлюидного синтеза были получены композитные микросферы на основе альгината кальция, модифицированного гидроксиапатитом (Рис. 1). При смешении суспензии гидроксиапатита в водном растворе альгината натрия с транспортной фазой происходит формирование капель, а последующее понижение pH обеспечивает их стабилизацию за счет протонирования альгината и образования нерастворимой в воде альгиновой кислоты. В данной работе дополнительную сшивку проводили с помощью CaCl_2 с получением альгината кальция. Было показано, что состав гидрогеля, полученного микрофлюидным методом ($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)/\text{Ca} = 1,83 \pm 0,08$), не отличается от гидрогеля, образующегося в результате более распространенного экструзионного формирования капель ($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6)/\text{Ca} = 1,70 \pm 0,09$).

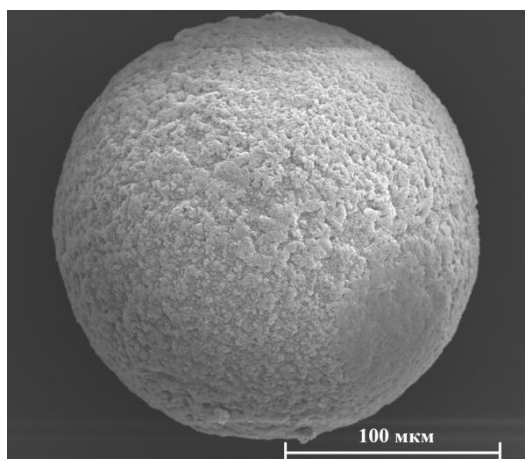


Рис. 1. Электронная микрофотография микросферы на основе альгината кальция и гидроксиапатита

Кроме того, была исследована зависимость размера синтезированных частиц от гидродинамических параметров системы. Было показано, что уменьшить размер сфер можно за счет уменьшения диаметров каналов, а также увеличения соотношения скоростей транспортной фазы и фазы альгината натрия, причем влияние скоростей потоков оказалось тем сильнее, чем больше размер каналов (Рис. 2). Минимальный размер полученных сфер составил 26 ± 5 мкм. Помимо этого, установлено, что увеличение соотношения скоростей потоков позволяет уменьшить размер сухих микросфер в 3 раза, но приводит к

дроблению капель и появлению минорной фракции сфер с меньшим радиусом, что было показано как на предварительном численном моделировании системы, так и при проведении эксперимента.

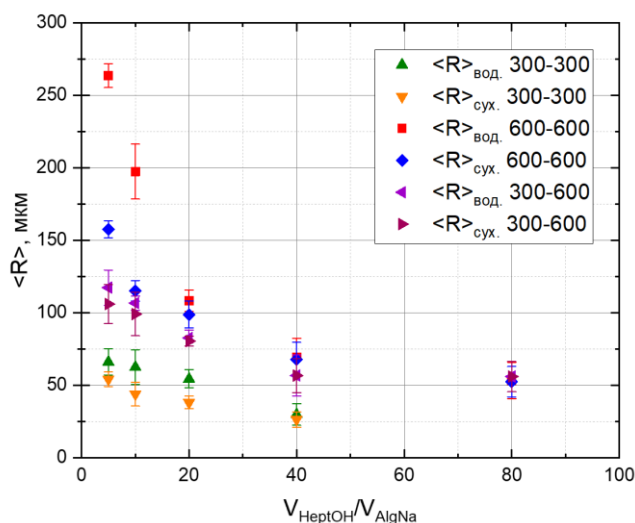


Рис. 2. Зависимость размера альгинатных сфер от соотношения скоростей потоков

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения микрофлюидного синтеза сфер на основе альгината кальция как носителей сорбционно связанного иттрия-90 в радиоэмболизации.

Литература

1. S.P. Kim, C. Cohalan, N. Kopek, S.A. Enger. A guide to ^{90}Y radioembolization and its dosimetry. *Phys Med* (2019), **68**, 132.
2. M.F. Bozkurt, B.V. Salanci, Ö. Uğur. Intra-Arterial radionuclide therapies for liver tumors. *Semin Nucl Med* (2016), **46**, 324.
3. A. Alrfooh, A. Patel, S. Laroia. Transarterial radioembolization agents: a review of the radionuclide agents and the carriers. *Nucl Med Mol Imaging* (2021), **55**, 162.
4. I.N. Chernykh, A.V. Gopin, A.A. Evdokimov, A.N. Kharlanov, S. Šandalová, A.L. Nikolaev. Novel yttrium-90 carriers based on enzymatically mineralized calcium and yttrium alginate beads. *Surf. Interfaces* (2025), **69**, 106691.
5. W.H. Tan, S. Takeuchi. Monodisperse alginate hydrogel microbeads for cell encapsulation. *Adv. Mater.* (2007), **19**, 2696.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ZrBDC-NH₂

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

Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Автор, отвечающий за переписку: mgaivik@yandex.ru

Актуальность технологий улавливания диоксида углерода из газовых потоков обусловлена ростом выбросов CO₂. Адсорбционный метод, сочетающий селективность и возможность регенерации для повторного использования сорбента [1], требует описания динамики процесса для корректного проектирования оборудования. Цель данной работы является разработка и экспериментальная верификация математической модели динамической адсорбции CO₂ из смесей CO₂/N₂ на гранулированном адсорбенте ZrBDC-NH₂.

Модель базируется на системе дифференциальных уравнений, описывающих гидродинамику потока, массоперенос и адсорбционное равновесие. Валидация модели выполнялась по экспериментальным кривым проскока для смеси с 0,47 % CO₂ при расходе 5 и 20 л/ч и температуре 299,15К, рисунок 1. Для достижения лучшей сходимости в процессе калибровки коэффициент массопереноса k был скорректирован с расчётного значения $0,0075 \text{ с}^{-1}$ до $0,01 \text{ с}^{-1}$.

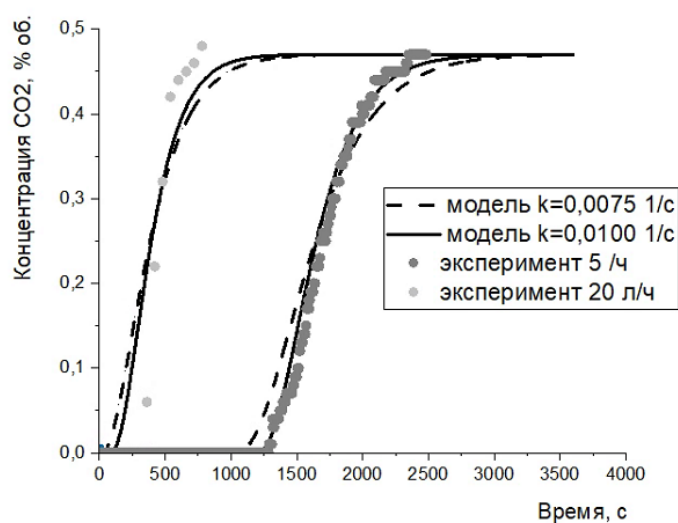


Рис. 1. Зависимость концентрации CO₂ (% об.) от времени (с): эксперимент и модель при $k = 0,0075 \text{ с}^{-1}$ и $k = 0,01 \text{ с}^{-1}$.

С использованием верифицированной модели исследована зависимость времени проскока от входной концентрации CO_2 , рисунок 2. Рассмотрены два диапазона: условия очистки воздуха в помещениях (0,04 %, 0,1 %, 0,14 % об.) и параметры промышленных потоков (0,5 %, 1,0 %, 2,0 % об.) [2]. Критерием окончания цикла принято достижение на выходе концентрации, равной 10 % от входной.

В области низких концентраций (0,04–0,14 % об.) время защитного действия варьировалось от ~55 минут при $C_0 = 0,04$ % об. до 30 минут при $C_0 = 0,14$ % об. Такая высокая эффективность объясняется низким парциальным давлением CO_2 , что обуславливает замедленный массоперенос и постепенное заполнение адсорбционного объёма.

При переходе к промышленным концентрациям (0,5–2,0 % об.) наблюдается резкое сокращение времени проскока. Так, при $C_0 = 2,0$ % об. время работы слоя составляет около 7 минут — более чем в 4 раза меньше, чем при минимальной концентрации данного диапазона ($C_0 = 0,5$ % об.). Это связано с увеличением движущей силы процесса адсорбции и, как следствие, ускоренным насыщением гранул адсорбента.

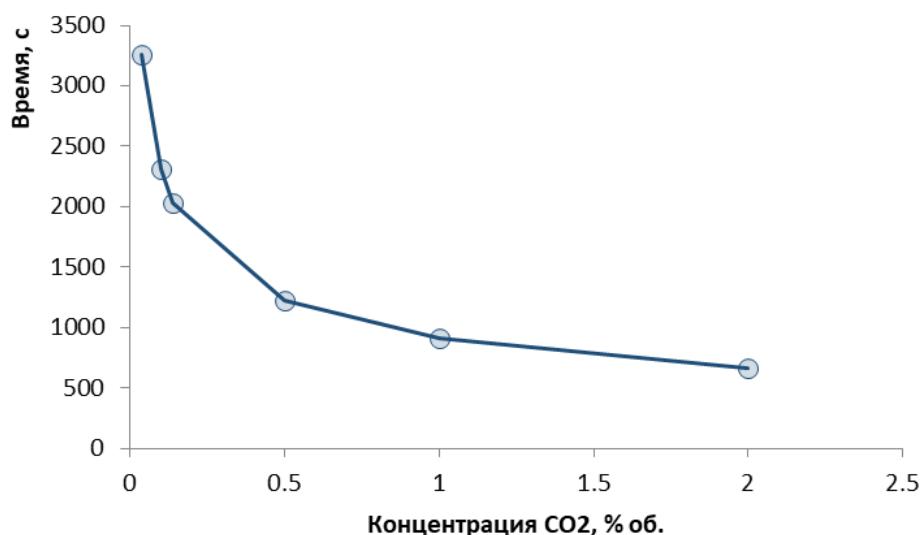


Рис. 2. Зависимость времени защитного действия слоя от относительной концентрации CO_2 от времени.

Таким образом, математическая модель динамической адсорбции на $\text{ZrBDC-NH}_2(\text{G})$ подтверждена экспериментально. Установлена количественная

связь между входной концентрацией CO₂ и временем проскока, что позволяет использовать модель для инженерных расчётов и оптимизации параметров адсорбционных установок (длина слоя, длительность цикла и др.). Полученные результаты применимы при проектировании систем очистки воздуха в широком спектре условий.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания № 125012200583-5

Литература

1. Marx D. et al. Temperature Swing Adsorption for Post combustion CO₂ Capture // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 1401–1412.
2. ГОСТ 30494–2011. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ С ЗАДАННОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ ЗАКОНА ФОРХГЕЙМЕРА

Юсупова А.Д., Навасардян Е.С.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана), 105005, Москва, Россия
e-mail: malinnikova_ad@bmstu.ru*

Адсорбционные аппараты широко распространены в промышленных технологиях для решения задач осушки и разделения газов, а также тонкой очистки газов и жидкостей. Как отмечено в [1] структура и размеры пор адсорбентов напрямую влияют на физику протекающих в них процессов. В связи с этим для расчета и проектирования адсорберов важно решать задачи, связанные как с осаждением молекул в микропорах, так и с транспортировкой потока в проницаемых макропорах. Одной из задач течения потока в макропорах является определение перепада давления в пористой структуре, образованной засыпкой адсорбента. Промышленные адсорберы это, как правило, колонные аппараты, высота пористого слоя в которых может достигать 5...10 м (особенно при последовательном подключении). Несмотря на то, что процессы очистки и газоразделения ведутся при низких скоростях, от 0,1 м/с до 1 м/с, эти аппараты становятся основными источниками гидравлических и энергетических потерь. Снижение этих потерь даже на 1 % приводит к существенному снижению эксплуатационных расходов промышленных предприятий химической и газоперерабатывающей промышленности. Поэтому задача разработки надежных корреляционных зависимостей и численных моделей, позволяющих с точностью до 5...10 % оценивать потери давления в слоях сорбента не теряет актуальности и становится финансово значимой.

В данной работе проведено моделирование пористой структуры синтетического цеолита NaX-БКО (рис. 1 а), применяемого для осушки и очистки газов и др. Насыпная плотность, определенная методом взвешивания, составила 0,67 г/см³.

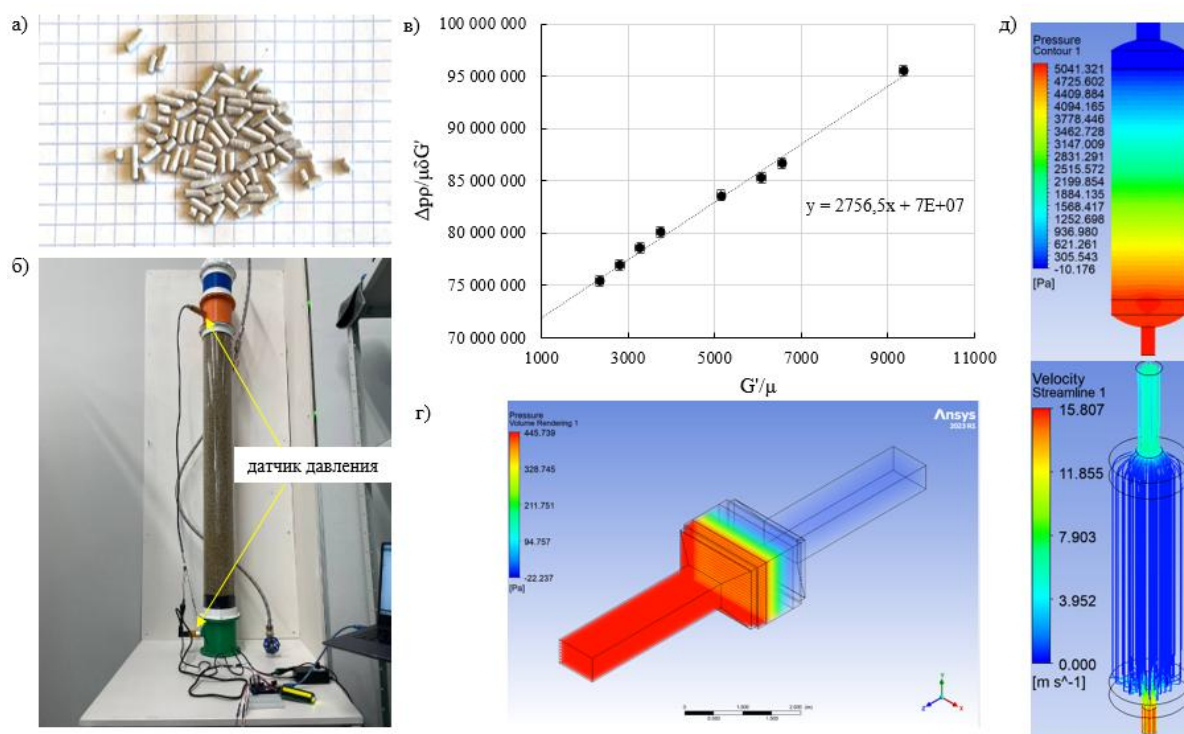


Рис.1. Этапы численного моделирования пористой структуры с заданной насыпной плотностью:

а) – цеолит синтетический NaX-БКО; б) – экспериментальная установка, собранная автором, для определения гидротерь адсорбционного слоя; в) – результаты эксперимента; г) – расчет перепада давления в горизонтальном адсорбере; д) – расчет перепада давления в адсорбере вертикального типа

Моделирование пористой структуры проводилось в программном пакете ANSYS Fluent на основе экспериментально полученных коэффициентов для уравнения Форхгеймера [2]:

$$0 = -gradp + \rho \vec{g} - \frac{\mu}{k} \vec{u} - \beta' \frac{\rho u^2}{\sqrt{k}} \cdot \frac{\vec{u}}{u}, \quad (1)$$

где $p = p(x^i, t)$ – давление, функция от координат и времени; $\rho = \rho(x^i, t)$ – плотность жидкости, функция от координат и времени; g – ускорение свободного падения; μ – динамическая вязкость потока; k – коэффициент проницаемости пористой среды; $\vec{u} = \vec{u}(x^i, t)$ – скорость фильтрации, функция от координат и времени; β' – безразмерный параметр, зависящий от структуры пористой среды (порядка единицы). Уравнение Форхгеймера позволяет учитывать вязкостные эффекты при $Re \ll 1$, инерционные при $Re \gg 1$, а также

эффект гравитации при течении потока в пористой среде. При одномерном течении без учета гравитации, $\alpha = 1/k$ и $\beta = \beta'/\sqrt{k}$:

$$-\frac{dP}{dz} = \alpha \mu u + \beta \rho u^2. \quad (2)$$

Коэффициенты α и β являются исходными данными для задания порового пространства в ANSYS Fluent. Для их определения был собран лабораторный стенд (рис. 1 б), позволяющий проводить измерения перепада давления в слое высотой δ при заданном удельном расходе G' и температуре. Результаты обработки эксперимента представлены на Рисунке 1 (в): $\alpha = 7,28 \cdot 10^7$ (1/м²); $\beta = 2756,5 \cdot 0,00089 = 2,453$ (1/м).

Полученные данные являются основой характеристикой порового пространства и позволяют моделировать течения в подобных структурах. На Рисунках 1 (г) и (д) представлены результаты моделирования течения газа в адсорбционных аппаратах горизонтального и вертикального типов. Размер порового пространства горизонтального адсорбера для очистки газа составляет ШхВхГ – 1100х1700х640 мм, гидравлическое сопротивление 445,7 Па при средней фильтрационной скорости 0,44 м/с. Параметры слоя вертикального аппарата очистки газа ДхВ (Д – диаметр) – 800х2500 мм, гидравлическое сопротивление 5,1 кПа при средней фильтрационной скорости 0,48 м/с.

Большинство известных расчетных методов не учитывают полиморфизм частиц адсорбента за счет чего результаты таких расчетов неточны и приводят к завышенным эксплуатационным расходам. Результаты данного численного моделирования позволяют отойти от эмпирических расчетных соотношений и повысить точность определения гидравлического сопротивления пористых слоев сорбента.

Литература

1. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость (Учебное пособие). М.: Изд. ВАХЗ, 1972. 127 с.
2. Леонтьев Н. Е. Основы теории фильтрации (Учебное пособие), 2-е изд. М.: МАКС Пресс, 2017. 88 с.

ВЕРИФИКАЦИЯ ЧИСЛЕННОЙ МОДЕЛИ АДСОРБЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Асланян Л.О.^{1,2}, Сидоров А.А.^{1,2}

¹ АО «Криогенмаш», 143907, г. Балашиха, Россия

² НИУ «Московский энергетический институт», 111250, г. Москва, Россия
e-mail: AslanianLO@mpei.ru

Современные процессы адсорбционной очистки и разделения газов требуют высокоточного моделирования работы адсорбционных колонн. Численные модели позволяют прогнозировать время действия защитного слоя адсорбента, что является критически важным показателем для промышленных установок. Однако, ценность модели зависит от точности выдаваемых результатов. Поэтому верификация становится важным этапом, на котором становится ясно насколько точно математическое описание отражает физические процессы, происходящие в адсорбционной колонне. В работе представлена методика верификации численной модели адсорбционной колонны на основе экспериментальных данных, полученных с действующего блока комплексной очистки (БКО) воздухоразделительной установки (ВРУ).

В работе рассматривается действующий блок комплексной очистки воздуха, предназначенный для удаления диоксида углерода и паров воды из воздуха перед ректификационной колонной. Низкая концентрация этих компонентов на выходе из БКО обусловлена их негативным влиянием на надежность оборудования и безопасность процесса [1]. По разработанному алгоритму, проводился ряд экспериментальных испытаний, где основной целью являлось определение времени действия защитного слоя адсорбентов. В результате, данные из двух серий испытаний были использованы для сравнения с численными расчетами (табл. 1.).

Для численного моделирования был рассмотрен процесс адсорбции с учетом тепловыделения и осевой дисперсии в радиальном двухслойном адсорбере, где внутренний слой заполнен активным оксидом алюминия РС-400, внешний слой – цеолитом NaX-БКО. Задача решается в трехмерной

нестационарной постановке с применением CFD-пакета. В данной работе рассматривается слой цеолита и извлечение CO_2 в нем.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения

Параметр	Ед. измер.	1	2
Расход очищаемого воздуха	м ³ /ч	40000	40758,5
Продолжительность полуцикла	мин	203	211
Температура воздуха перед БКО	°С	15,2...16,1	10,2...10,4
Давление воздуха в адсорберах БКО	МПа	0,445	0,445
Молекулярный проскок CO_2 (средняя концентрация за полуцикл)	ppm	0,02 (проскок 0.1)	0,02 (проскок 0.1)
Время защитного действия слоя (эксперимент)	с, мин	21900/365	23820/397
Время защитного действия слоя (CFD)	с, мин	21700/362	23700/395

Численная модель показала хорошую сходимость с экспериментом. Однако, при моделировании не учитывалось повышение температуры в слое оксида алюминия, а также соадсорбция паров воды в слое NaX. Несмотря на незначительную относительную разницу (менее 1%), модель можно считать лишь предварительно верифицированной. Сходимость расчетных и экспериментальных данных демонстрирует работоспособность модели, но для повышения достоверности необходимо учесть неучтённые ранее факторы.

Литература

1. Взрывобезопасность воздуходелительных установок. В.П. Беляков, В.Ф. Густов, В.И. Файнштейн и др.; Под ред. В.П. Белякова, В.И. Файнштейна. — М. : Химия, 1986, с. 224.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРОВ АЦЕТОНА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРЫ КВАРЦЕВЫХ СОРБЦИОННЫХ СЕНСОРОВ

Симонов В.Н.^{1,2,*}, Соловцова О.В.¹

¹ ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;

² НИЯУ МИФИ, 115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31

* e-mail: simonov.valer@yandex.ru

Проблема идентификации летучих органических соединений (ЛОС) в качестве биомаркеров различных заболеваний осложняется высокой влажностью пробы выдыхаемого пациентом воздуха. Осушка пробы до необходимой влажности менее десятых долей процента осложняет устройство и приводит к потерям ЛОС в пробе. В докладе приводятся результаты применения, предложенного в [1], сенсора паров воды (СПВ) на основе цеолита КА для компенсации погрешностей, вызванных парами воды в пробе, осушенной до 2-3% влажности. В качестве сенсора паров ацетона (СПА) применен сорбционный сенсор на основе активного угля СКТ-3.

Исследуемые сенсоры помещались в баллон объемом 3 литра. Электрические контакты сенсоров были герметично выведены из баллона и подсоединены ко входу микропроцессорного преобразователя, который осуществлял опрос обоих сенсоров, цифровую обработку информации и передачу её на компьютер. На монитор компьютера выводилось изменение частоты обоих сенсоров одновременно в режиме реального времени.

На первом этапе были определены градуировочные характеристики сенсоров. Градуировка начиналась с продувки баллона с сенсорами сухим азотом в течение времени, достаточного для достижения приемлемого равновесного состояния процесса (скорость изменения частоты сенсоров не превышала в среднем $\pm 0,01$ Гц/мин). Частоты сенсоров $f_{СПА}$ и $f_{СПВ}$ при таком режиме были приняты за нули градуировочных характеристик $f_{0А}$ и $f_{0В}$. После этого микрошприцем вводили в баллон порции дистиллированной воды для создания относительной влажности ϕ в диапазоне (0 – 3) % и порции жидкого ацетона для создания концентраций паров ацетона C_v в диапазоне (0 – 35) ppmv. Во время установления процессов адсорбции непрерывно записывали частоту

сенсоров. Полученные градуировочные характеристики представлены выражениями:

$$f_{СПА} = f_{А0} - K_C \cdot C_v, f_{СПВ} = f_{В0} - K_\phi \cdot \phi,$$

где $f_{А0} = 99531,5$ Гц, $K_C = 0,19$ Гц/ppmv; $f_{В0} = 99615,9$ Гц, $K_\phi = 6,02$ Гц/%.

На Рис.1 приведены результаты исследования зависимости $f_{СПВ}$ от концентрации паров ацетона в объеме баллона. Продувкой баллона сухим азотом в баллоне была установлена влажность $\phi = 1,5\%$ ($f_{СПВ} = 99606,28$ Гц). На 25-ой, 45-ой, 95-ой и 195-ой минутах процесса в баллон вводили порции ацетона, соответствующие приращениям концентрации C_v на 5, 20 и 20 ppmv. Видно, что, реакция изменений $f_{СПВ}$ на скачки концентрации до 20 ppmv (максимальное критическое повышение паров ацетона в выдыхаемом воздухе диабетиков) не превышает $\pm 0,06$ Гц. Такому изменению частоты соответствует погрешность сенсора влажности $0,06 / K_\phi \approx 0,01\%$, что пренебрежимо мало по сравнению с аналогичным параметром большинства существующих сенсоров влажности.

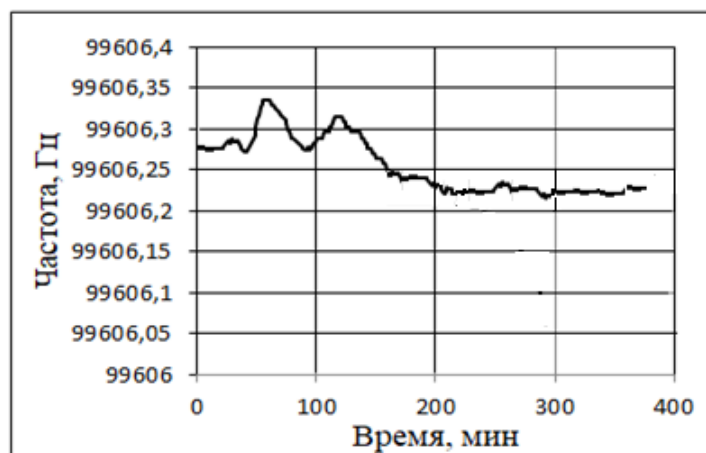


Рис.1. Влияние паров ацетона на показания сенсора влажности

Результаты эксперимента по проверке эффективности компенсации влажностной погрешности СПА использованием СПВ приведены на Рис.2. В начале эксперимента подачей сухого азота в баллон установили $\phi = 0,6\%$ и $C_v = 0$ (рис.2, а, 70-я мин). В этот момент продувку прекратили и в баллон ввели порцию воды, эквивалентную $\phi = 0,9\%$ влажности. Вследствие адсорбции воды $f_{СПА}$ и $f_{СПВ}$ стали резко снижаться. Введение порции воды в баллон привели к изменению частот сенсоров: у СПВ на 6 Гц, у СПА на 0,5 Гц, что для СПА

соответствует погрешности 2,6 ppmv. В результате корректировка показаний СПА по изменению частоты СПВ сводится к использованию формулы:

$$f_{\text{СПА}}(\phi) = f_{\text{СПА0}} + (f_{\text{СПВ0}} - f_{\text{СПВ}}(\phi)) \cdot (0,5\text{Гц}/6\text{Гц}) = f_{\text{СПА0}} + 0,083 \cdot (f_{\text{СПВ}} - f_{\text{СПВ}}(\phi)),$$

где $f_{\text{СПА}}(\phi)$ и $f_{\text{СПВ}}(\phi)$, $f_{\text{СПА0}}$ и $f_{\text{СПВ0}}$ – соответственно частоты сенсоров при влажности $\phi \neq 0$ и $\phi = 0$.

Скорректированная по этой формуле $f_{\text{СПА}}$ показана на рис.2, б пунктиром. Отклонение $f_{\text{СПА}}$ от значения $f_{\text{А0}} = 99531,5$ Гц лежит в пределах $\pm 0,05$ Гц, что соответствует погрешности измерения на уровне $\pm 0,26$ ppmv.

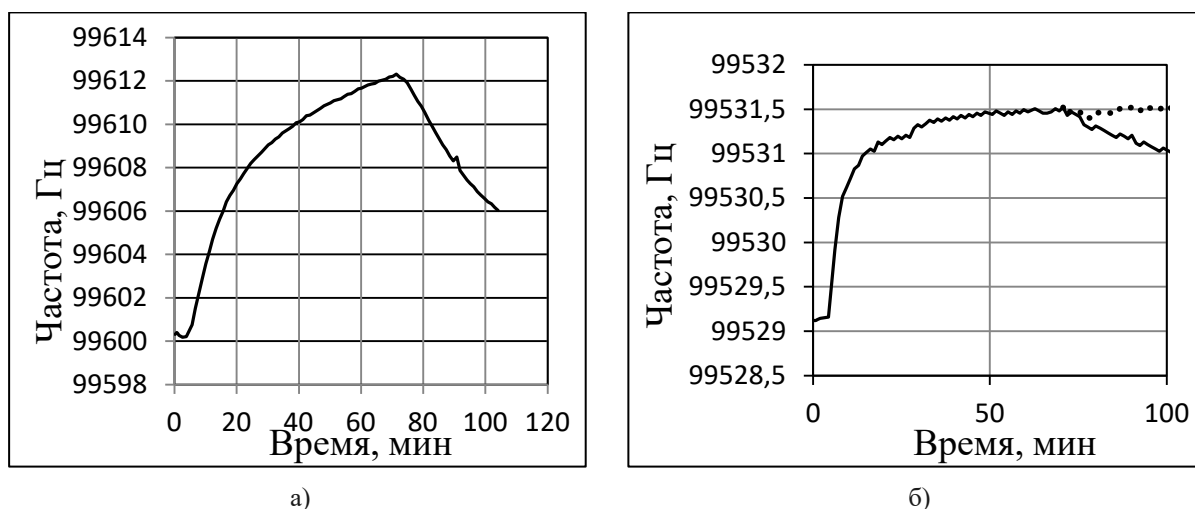


Рис.2. Переходные процессы изменений частот: (а) СПВ, б) СПА. Сплошная линия – это изменение $f_{\text{СПА}}$ без коррекции, прерывистая - с коррекцией.

Таким образом, проведенное исследование показало, что использование сенсора паров воды на основе цеолита КА может на порядок снизить влияние влажности выдыхаемого воздуха на точность измерения паров ацетона (при условии предварительной осушки анализируемой пробы до 2-3%).

Работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 125012200583-5, и инициативному плану работ автора в НИЯУ МИФИ.

Литература

V. N. Simonov, A. A. Fomkin, A. V. Shkolin, and I. E. Menshikov. / An Acetone-Neutral Adsorption-Based Sensor of Exhaled-Air Humidity for Diagnosis of Diabetes Mellitus. Protection of metals and physical chemistry of surfaces / Vol. 59, No. 4, 2023.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА (LiNO₃/УГЛЕРОДНАЯ ТКАНЬ) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАНЕЛЕЙ И СБОРА АТМОСФЕРНОЙ ВЛАГИ

Черпакова А.В.^{1,2}, Грекова А.Д.^{1,2}, Гореева Л.Г.¹

¹ *Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский Государственный Университет,
630090, Новосибирск, Россия
e-mail: ache@catalysis.ru*

Несмотря на активное развитие возобновляемой энергетики, основу мирового энергодобаванса составляют ископаемые ресурсы, использование которых несет серьёзную экологическую нагрузку на окружающую среду [1]. На смену им приходят фотоэлектрические (ФЭ) технологии – один из путей рационального использования возобновляемой энергии [2]. Однако подобное решение имеет некоторые ограничения: большая часть поглощаемого солнечного излучения (до 80%) трансформируется в тепловую энергию, вызывая перегрев ФЭ панелей и, как следствие, ускорение их износа и падение КПД [3]. Параллельно обостряется проблема дефицита пресной воды, особенно в засушливых и труднодоступных зонах, что актуализирует поиск решений для её получения. Атмосферная влага Земли, являясь практически неисчерпаемым ресурсом, может служить таким источником. Технологии её сбора рассматриваются как основа для автономного водоснабжения [4]. Комплексным решением, позволяющим одновременно нивелировать перегрев ФЭ-панелей, тем самым, увеличить их КПД, и получать воду, выступает гибридная технология Адсорбционного Охлаждения ФЭ-панелей и Извлечения Влага из Атмосферы (АОФЭ/ИВА) [5]. Она использует естественный суточный цикл: ночью адсорбент, нанесенный на обратную сторону ФЭ панели, поглощает влагу из воздуха, а днём, нагреваясь от тепла выделяемого ФЭ-панелью, выделяет пар, который затем конденсируется. Таким образом, бросовое тепло панели служит источником энергии для получения воды, а сам процесс испарения охлаждает панель. Ключевым элементом системы — адсорбент, свойства которого должны быть точно подобраны под конкретные климатические условия.

Целью данной работы является синтез адсорбента с заданными характеристиками, адаптированного для использования в составе гибридной системы АОФЭ/ИВА в климатических условиях засушливых регионов. В качестве модельного региона была выбрана территория с засушливым климатом, характерным для южных регионов России и северных провинций Китая, с относительной влажностью 40 ± 5 % температурой $20-25^\circ\text{C}$ на стадии адсорбции. Температура десорбции равна требуемой температуре ФЭ панели и составляет $50-60^\circ\text{C}$.

В качестве адсорбента рассматривали композитные материалы «соль в пористой матрице», демонстрирующие высокую сорбционную ёмкость. Сорбционное равновесие композитов с парами воды можно модифицировать в широких пределах путем варьирования природы соли и матрицы, адаптируя его к конкретным климатическим условиям. В качестве матрицы использовали макропористое активированное Углеродное Волокно (УВ) с объемом пор $\sim 8 \text{ см}^3/\text{гр}$, что позволяет внести в поры большое количество гигроскопичной соли. На основании термодинамического анализа климатических условий рабочего цикла (ночная температура адсорбции, дневная температура регенерации, парциальное давление пара) и расчёта линий равновесия более 100 реакций образования гидратов солей, установлено, что LiNO_3 наиболее полно соответствует рабочим условиям рассматриваемого цикла в сухом климате [6].

Синтез композита $\text{LiNO}_3/\text{УВ}$ осуществлён методом пропитки по влагоёмкости; массовая доля LiNO_3 составила 70 мас.%. Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией и низкотемпературной адсорбции азота показано, что кристаллы LiNO_3 равномерно распределены по объёму углеродной матрицы, и в композите сохраняется открытая макропористая структура, обеспечивающая диффузию пара. Размер областей когерентного рассеяния соли находится в интервале 77–80 нм. Исследование равновесия сорбции водяного пара выявило ступенчатый характер изобар, указывающий на образование кристаллогидрата $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, последующее образование раствора в порах и абсорбцию паров воды раствором.

В условиях, моделирующих суточный цикл засушливого региона, количество обмениваемой воды композитом составило $0,92 \text{ г}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{г}_{\text{адс}}$, что является перспективным для систем АОФЭ/ИВА. Принципиально важным является то, что температура десорбции 60°C обеспечивает полную регенерацию сорбента, что теоретически позволит предотвратить перегрева фотоэлектрической панели, сохраняя её высокую эффективность в дневной период. Удельная энергозапасаящая способность композита достигла значения $2.5 \pm 0.2 \text{ кДж/г}$, существенно превышая аналогичные показатели для других сорбентов, предложенных для АОФЭ [7].

Таким образом, синтезированный композит представляет большой интерес в качестве адсорбента паров воды для рассматриваемого цикла АОФЭ/ИВА в условиях засушливого климата.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 25-43-00051).

Литература

1. F. Meunier. The greenhouse effect: A new source of energy. Appl. Therm. Eng. (2007) **27**, 658.
2. N.L. Chang, M. Dehghanimadvar, R. Egan. The cost of risk mitigation—diversifying the global solar PV supply chain. Joule (2022) **6**, 2686.
3. Q. Zhang, S. He, T. Song, M. Wang, Z. Liu, J. Zhao, Y. Shi. Modeling of a PV system by a back-mounted spray cooling section for performance improvement. Appl. Energy (2023) **332**, 120532.
4. M. Ehtisham, M. Saeed-Ul-Hassan, A. Poater. A comprehensive review of approaches, systems, and materials used in adsorption-based atmospheric water harvesting. Sci. Total Environ. (2025) **958**, 177885.
5. P. Qi, J. Xu, H. Li, J. Luo, Q. Shi. Sorption mechanism, hygroscopic agents, and application of passive water evaporative cooling technology—A review. Chem. Thermodyn. Therm. Anal. (2025) **18**, 100166.
6. A. Grekova, A. Cherpakova, M. Tokarev, Q. Pan, T. Ge, L. Gordeeva, Systematic screening of numerous salt hydrates for passive adsorptive PV cooling/water harvesting system. Energy (2026) **347** 140339.
7. J. Cai, W. Li, S. Jin, L. Shen, B. Wang, Z. Gan, Q. Pan, X. Zheng, Thermal management performance study of PV adsorptive evaporative cooling based on non-corrosive salt- embedded composites. Ren Energy (2024) **237**, 1211805.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРИРОДНОГО И ОБОГАЩЕННОГО СЕДИМЕНТАЦИЕЙ БЕНТОНИТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ РОДАМИНА Б

Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф., Гордина Н.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
e-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru*

Сточные воды предприятий, связанных с производством текстиля, бумаги, кожи и типографских изделий, могут содержать в больших концентрациях красители, что представляют собой серьезную экологическую проблему. Для удаления красителей из сточных вод используются многочисленные методы очистки, в широком ряду которых адсорбция признана одним из наиболее эффективных процессов с точки зрения низкой стоимости, простоты реализации и высокой способности адсорбентов к регенерации [1]. Среди недорогих адсорбентов для удаления красителей из сточных вод особое внимание исследователей привлекают природные глины. Среди природных глин особый интерес представляет бентонит (Vt), содержащий не менее 50% монтмориллонита (MM), благодаря которому Vt и является эффективным адсорбентом органических соединений. Известно, что адсорбционная способность глинистых минералов может быть увеличена с использованием ряда химических и физических методов активации, в частности, механоактивации. Несмотря на то, что адсорбция красителей в водных растворах на MM изучалась многими исследователями, имеющиеся в литературе результаты относятся, в основном, к его термически- и химически-активированным модификациям.

Цель настоящей работы – изучение 1) эффективности адсорбции модельного катионного красителя родамина Б (RhB) на природном Vt и выделенном из него методом седиментации MM и их механоактивированных формах; 2) физико-химических свойств адсорбентов до и после интенсивной механической обработки в планетарной мельнице в течение заданного времени.

Механическая модификация Vt и MM проведена в планетарно-центробежной мельнице АГО-2С с использованием циркониевых мелющих тел

(соотношение масс измельчаемого материала и мелющих тел 7.5:1) при скорости ротора 1500 об/мин. Время механоактивации составило 1, 3, 5 и 7 минут и отражено символом x для обозначения данной механоактивированной модификации: **MAVt- x** . Вводимая энергия варьировалась в диапазоне 640-4480 Дж/г (табл.1). Выделенный ММ механически обрабатывали только в течение 3 мин (далее обозначен как **МАММ-3**). Исследована адсорбция красителя катионного типа родамин Б на природном бентоните Даш-Салахлинского месторождения, выделенном седиментацией ММ и их механоактивированных формах. Из рис. 1 видно, что эффективность адсорбции для механоактивированного бентонита последовательно уменьшается с увеличением времени механической обработки, а для монтмориллонита – существенно возрастает.

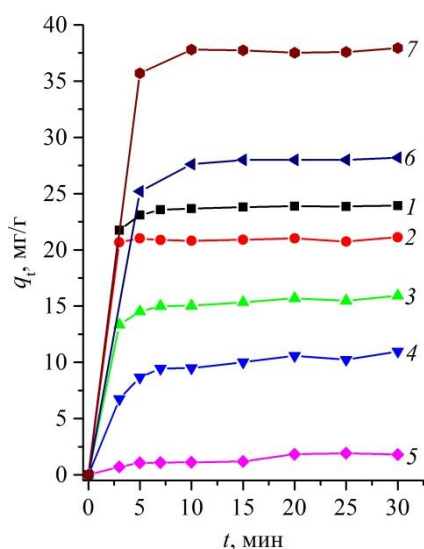


Рис.1. Кинетические кривые адсорбции красителя родамин Б на исходном Vt до (1) и после его механической обработки: 2 – MAVt-1, 3 – MAVt-3, 4 – MAVt-5, 5 – MAVt-7; выделенном седиментацией ММ (6) и МАММ-3 (7).

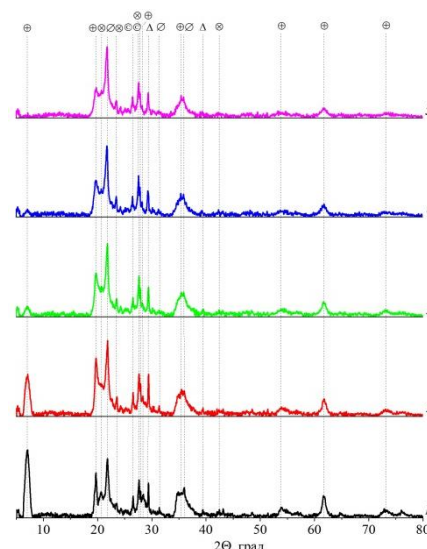


Рис. 2. Дифрактограммы исходного Vt до (1) и после механической обработки: 2 – MAVt-1, 3 – MAVt-3, 4 – MAVt-5, 5 – MAVt-7; Обозначения: ⊕ – монтмориллонит, ⊙ – кристобалит, Δ – кальцит, ⊗ – кварц, ⊙ – плагиоклаз

Для интерпретации такого результата проведено сравнение физико-химических свойств адсорбентов методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, статического рассеяния лазерного излучения и электрофоретического рассеяния света. Как следует из сравнения дифрактограмм 2-5 с 1 на рис. 2 при механоактивации Vt

происходит дестабилизация базальной плоскости монтмориллонита, усиливающаяся с увеличением времени обработки в мельнице и отражающая возникающий беспорядок в пакетной структуре из-за потери периодичности вдоль оси с. В случае механической обработки для ММ наблюдается существенное уменьшение размера глинистых частиц в водной суспензии по сравнению с Вt. Экспериментально установлено, что при механоактивации ζ -потенциал для всех образцов смещается в область менее отрицательных значений (табл.1).

Таблица 1. Введенная энергия, максимальная равновесная адсорбция по отношению к роданину Б, текстурные характеристики и ζ -потенциал

Образец	Введённая энергия, Дж/г	q_m , мг/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$\sum V_{\text{pore}}$, см ³ /г	ζ -потенциал, мВ
Вt	0	23,9	54	0,086	-19,1
МАВt-1	640	21,1	65	0,105	-21,2
МАВt-3	1920	15,9	81	0,105	-21,8
МАВt-5	3200	11,0	78	0,101	-17,5
МАВt-7	4480	1,8	56	0,080	-16,9
ММ	0	28,0	96	0,170	-29,0
МАММ-3	1920	37,9	118	0,180	-24,8

При механоактивации Вt текстурные характеристики (удельная площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и суммарный объем пор ($\sum V_{\text{pore}}$)) проходят через максимум с увеличением времени обработки (табл.1). Эффективность адсорбции роданина Б обсуждается в рамках двух механизмов: а) катионного обмена в межслоевом пространстве монтмориллонита и на его поверхности и б) образования водородных связей с участием диэтиламинной группы красителя, воды и гидроксильных групп монтмориллонита.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004).

Литература

1. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 2001. V. 77. P. 247.

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПИЛЛАРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА В УДАЛЕНИИ β -КАРОТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
e-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru*

Адсорбционная рафинация (отбелка) растительных масел является одной из главных стадий в технологическом процессе их очистки. На этой стадии происходит адсорбционное выделение наиболее распространенного красителя (пигмента) растительного масла - β -каротина жёлто-оранжевого цвета, что позволяет снизить цветное число масла. Именно по адсорбции β -каротина и оценивается чаще всего отбеливающая способность адсорбентов для пищевых растительных масел [1]. В промышленности при отбеливании растительного масла широко используются отбельные земли, которые в основном состоят из глинистых минералов (например, бентонита), поверхность которых активирована кислотной обработкой. Однако кислотная модификация вызывает коррозию технологического оборудования и уменьшает стабильность масла. Альтернативой химической активации глин может служить такой способ модификации, как пилларинг, основной операцией которого является интеркаляция положительно заряженных крупноразмерных полигидрокомплексов металлов в межслоевое пространство слоистых алюмосиликатов, в частности, монтмориллонита (ММ). Последующий обжиг приводит к образованию нанокристаллитов (пилларов), которые создают периодическую столбчатую структуру, сшивая силикатные слои и одновременно сохраняя их большую раздвижку. Такая структура пилларного ММ обеспечивает развитую удельную поверхность и регулярное распределение мезопор, а также наличие активных центров различной природы, что позволяет прогнозировать увеличение сорбционной емкости этого материала по отношению к β -каротину.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение отбеливающей способности Al_{13} -, Al_{30} - и Al/Se -пилларного ММ в удалении пигмента β -каротина из растительного масла.

В настоящей работе различные формы пилларного монтмориллонита (PMM), получали интеркаляцией крупноразмерных гидроксокомплексов $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, а также комплексов – продуктов согидролиза алюминия и церия. Прокалка интеркалированных образцов в печи при температуре 300 °С в течение 3 часов завершала синтез пилларных материалов (далее обозначены как Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM).

С использованием метода адсорбции-десорбции азота измерены текстурные характеристики исходного MM и его пилларных модификаций (табл.1).

Таблица 1. Текстурные характеристики исходного MM и пилларных материалов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{МП}}$, см ³ /г	$V_{\text{МЗП}}$, см ³ /г	$\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм
MM	96	0.010	0.160	0.170	7.00
Al ₁₃ -PMM	108	0.029	0.137	0.166	8.42
Al ₃₀ -PMM	125	0.035	0.138	0.173	8.04
Al/Ce-PMM	154	0.033	0.128	0.161	5.57

Особенностью текстуры Al₃₀-PMM является максимальный объем порового пространства (0.173 см³/г), а Al/Ce-PMM – максимальная величина удельной площади поверхности (154 м²/г) и минимальный средний диаметр пор (5.6 нм).

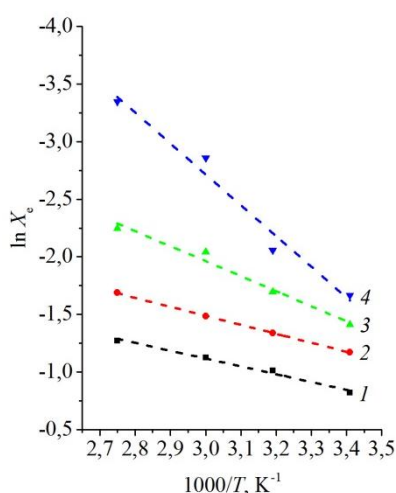
С использованием метода фотометрии получены кинетические кривые сорбции β-каротина для температур 20, 40, 60 и 90 °С при дозировке 1 г адсорбента на 20 мл масла. Установлено, что для всех температур наблюдается тенденция повышения сорбционной способности в ряду: MM, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM, что коррелирует с увеличением в данном ряду величины $S_{\text{ВЕТ}}$ адсорбентов (табл. 1). Увеличение температуры от 20 до 90 °С приводит к повышению эффективности осветления до 20%. Для описания кинетики сорбционного процесса нами были применены две наиболее широко используемые кинетические модели адсорбции твердыми сорбентами из объемной фазы: псевдопервого порядка Лагергрена и псевдовторого порядка Хо и Маккея. Исходя из более высоких коэффициентов регрессии ($R^2 \geq 0.99$), модель псевдовторого порядка, очевидно, более применима для описания

динамики адсорбции на всех изученных типах сорбентов при всех температурах эксперимента.

В табл. 2 представлены энтальпии адсорбции ΔH_{ad} β -каротина на ММ и его пилларных модификациях, полученные из зависимостей $\ln X_e = f(1/T)$ (рис. 1), где X_e – коэффициент распределения адсорбтива при равновесии. Из таблицы видно, что ΔH_{ad} монотонно возрастает в ряду: ММ, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM, что коррелирует с эффективностью адсорбции данных материалов (рис. 2). Их величины (5.6-22.3 кДж моль⁻¹) свидетельствуют о физической природе адсорбции. Результаты исследования свидетельствуют о высокой эффективности (80-95%) (рис. 2) адсорбционного рафинирования растительного масла с помощью пилларных модификаций монтмориллонита с высокими текстурными характеристиками.

Таблица 2. Энтальпии адсорбции β -каротина

Образец	ММ	Al ₁₃ -PMM	Al ₃₀ -PMM	Al/Ce-PMM
ΔH_{ad} , кДж моль ⁻¹	5.64±0.41	6.49±0.08	10.87±1.12	22.25±2.62



1 – ММ, 2 – Al₁₃-PMM, 3 – Al₃₀-PMM, 4 – Al/Ce-PMM.

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента распределения адсорбтива.

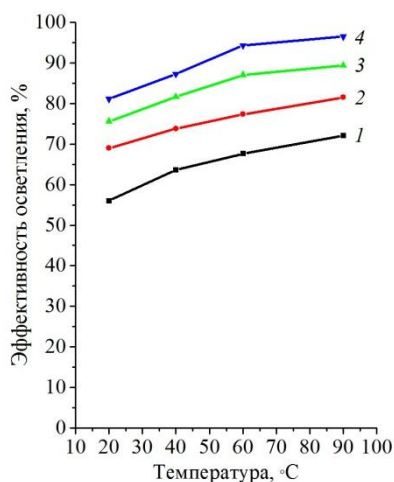


Рис. 2. Эффективность осветления масла пилларными модификациями ММ как функция температуры.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004).

Литература

1. E. Sabah, M. Çinar, M.S. Çelik. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. Food Chemistry. 2007. V. 100. P. 1661.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ ГЛИН

Мигулина Е.Е., Фурда Л.В., Тарасов И.А., Лебедева О.Е.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015, Белгород, Россия
e-mail: migulinaek@yandex.ru*

Известно, что благодаря развитой удельной поверхности, а также своей доступности и невысокой стоимости глины являются перспективными катализаторами и сорбентами. Широкое распространение глины получили в очистке сточных вод и воздуха. Среди других природоохранных процессов глины обладают значительным потенциалом в каталитической переработке пластиковых отходов [1].

Для оценки перспективности применения конкретных образцов глины в качестве катализаторов переработки пластиковых отходов применяются как каталитические тесты, так и интегральные характеристики глины. Целью настоящей работы являлось изучение кислотно-основных свойств поверхности представительного набора природных глинистых материалов различных месторождений с использованием классического метода адсорбции кислотно-основных индикаторов.

В качестве объектов исследования были выбраны природные глины следующих месторождений: Кыштымское (Челябинская область), Ковыльное (Оренбургская область), Зырянское (Курганская область), Таганское (Казахстан), Поляна Шебекинского района (Белгородская область), Купино (Белгородская область), Озерное (Казахстан).

Исследование кислотно-основных свойств поверхности образцов проводили при помощи индикаторного метода Гаммета, основанного на процессах локально-избирательной адсорбции индикаторов на активных центрах поверхности глины. В работе были использованы индикаторы со значениями pK_a в интервале от -4,4 до 12,8. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены полученные гистограммы распределения кислотных и основных центров.

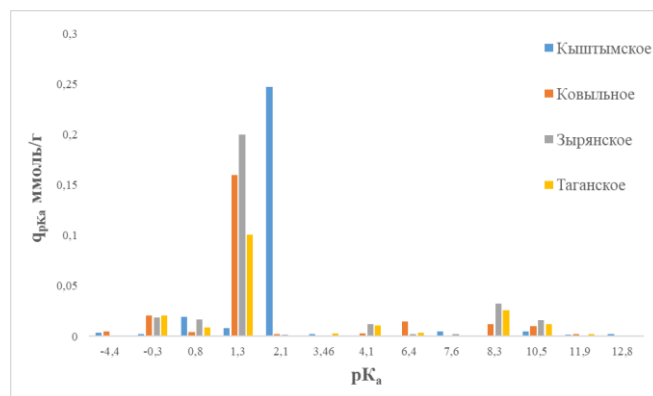


Рис. 1. Гистограмма распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов

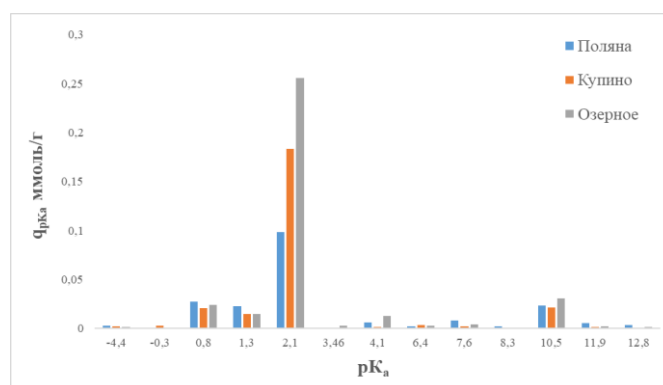


Рис. 2. Гистограмма распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов

Согласно полученным результатам, на поверхности всех исследуемых образцов глины фиксируются Бренстедовские как основные ($pK_a = 8,3$ и $10,5$), так и кислотные центры ($pK_a = 1,3$ и $2,1$) с преобладанием последних (рисунок 1, 2).

Установлено, что наибольшим содержанием активных центров ($\sum q_{pK_a}$) обладают образцы Кыштымского, Зырянского, Озерного месторождений (таблица 1). Величина функции Гаммета характеризует данные образцы как материалы, обладающие повышенной кислотностью.

Анализ результатов исследований образцов глины методом инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКФС) показал, что в интервале $3600..3700 \text{ см}^{-1}$ для всех изучаемых образцов зафиксированы полосы поглощения различной интенсивности, соответствующие колебаниям О-Н связи Бренстедовских центров. При этом идентифицируются нейтральные и кислотные активные центры при $3692..3700 \text{ см}^{-1}$, 3669 см^{-1} , 3654 см^{-1} и $3621..3630 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3).

Табл. 1. Кислотно-основные параметры исследуемых образцов

Месторождение	Суммарное содержание активных центров, ммоль/г	Функция кислотности Гаммета
Кыштымское	0,30	2,31
Ковыльное	0,24	3,07
Зырянское	0,31	3,65
Таганское	0,19	4,18
Поляна	0,20	3,57
Купино	0,25	2,75
Озерное	0,35	2,95

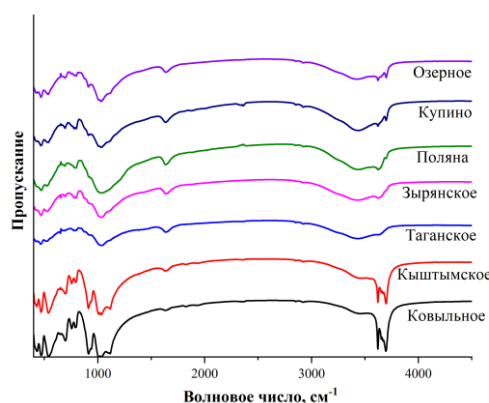


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых образцов глин

Дальнейшая работа направлена на изучение каталитической способности исследуемых образцов глин в деструкции пластика на основе полиолефинов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках ГЗ FZWG-2026-0007 "Изучение основ химической переработки вторичных пластиков в ценные химические компоненты (мономеры, вторичную нефть, другие органические соединения)".

Литература

1. E.S. Seliverstov, L.V Furda, O.E Lebedeva, *Polymers* (2022), V. 14(10), P. 2115.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА ПОЛИ(ОРГАНО)СИЛОКСАНОВЫХ АДСОРБЕНТАХ

Маунг Мьо Мин¹, Алехина М.Б.¹, Бородин С.А.¹, Иванов А.Г.²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

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

Поли(органосилоксановые адсорбенты представляют собой класс гибридных материалов, чьи адсорбционные свойства по отношению к различным адсорбтивам могут быть направленно изменены путем варьирования природы органического радикала в них. Целью данной работы являлось сравнительное изучение кинетики и равновесной адсорбции паров бензола, как типичного представителя неполярных органических соединений, на образцах адсорбентов, как модифицированных органическими группами, так и не модифицированного адсорбента.

Объектами исследования служили пять образцов поли(органосилоксанов. Они были синтезированы в ГНИИХТЭОС на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и ряда кремнийорганических прекурсоров. Перечень образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Перечень прекурсоров и условия синтеза

№	Прекурсоры	Условия синтеза
1	ТЭОС, диэтиламинометилтриэтоксисилан (АДЭ-3)	Аммиачный гидролиз
2	ТЭОС, АДЭ-3	Автокатализ диэтиламинной группой
3	АДЭ-3, додекаэтоксиктасилескквиоксан	Автокатализ диэтиламинной группой
4	ТЭОС	Гидролиз в присутствии 1,3-диаминпропана
5	Метилтриметоксисилан	Гидролиз в присутствии 1,3-диаминпропана

Кинетику адсорбции паров бензола изучали эксикаторным методом при комнатной температуре. Образцы предварительно прокаливали при 200 °С. Периодическим взвешиванием определяли текущую величину адсорбции $a_{\text{тек}}$ (в г/100 г) до достижения постоянной массы. По

экспериментальным данным строили кинетические кривые, представленные на рис. 1.

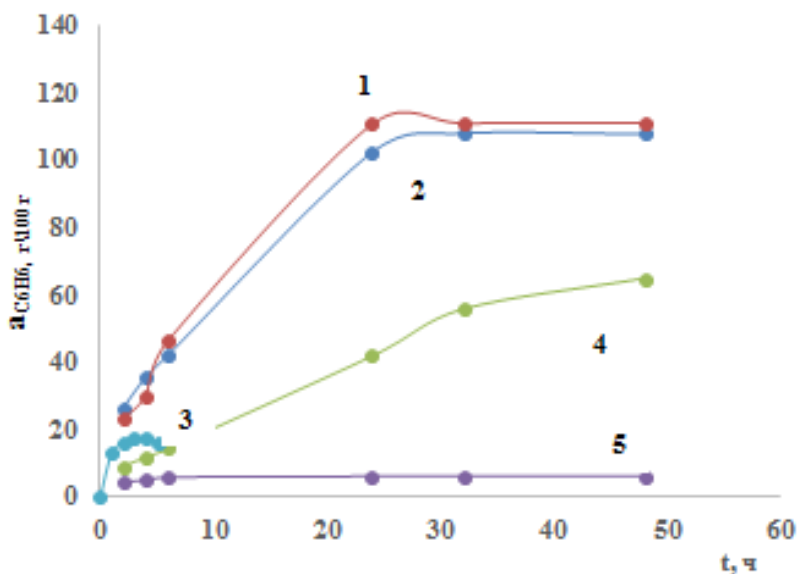


Рис.1. Кинетические кривые адсорбции паров бензола на образцах органосилоксанов при 20 °С: 1 – образец 3, 2 – образец 2, 3 – образец 1, 4 – образец 4, 5 – образец 5

Как следует из рис. 1, время установления равновесия при адсорбции паров бензола составило 24 ч, кроме образца 4 (SiO_2), где равновесие установилось через 32 ч.

Как правило, тормозят адсорбционный процесс диффузионные стадии, поскольку скорость адсорбции на порядки больше скорости массопереноса. Однако, если имеет место сильное специфическое взаимодействие адсорбата с поверхностными активными центрами (ПАЦ), то скорость адсорбционного процесса может быть ограничена как стадией диффузии адсорбтива к ПАЦ, так и стадией собственно локализованной адсорбции на ПАЦ. Полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей внутридиффузионной и химической кинетики. Были использованы модель квазигомогенного пористого тела, линейризованные уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка.

Как показали результаты обработки, кинетические кривые адсорбции паров бензола на образцах 1 и 2 (на основе ТЭОС и АДЭ-3, но с различными

условиями проведения каталитического гидролиза) обладали линейностью в координатах модели псевдопервого порядка; а кинетические кривые адсорбции C_6H_6 на образцах 3 и 5 обладали линейностью в координатах модели псевдвторого порядка (рис. 2).

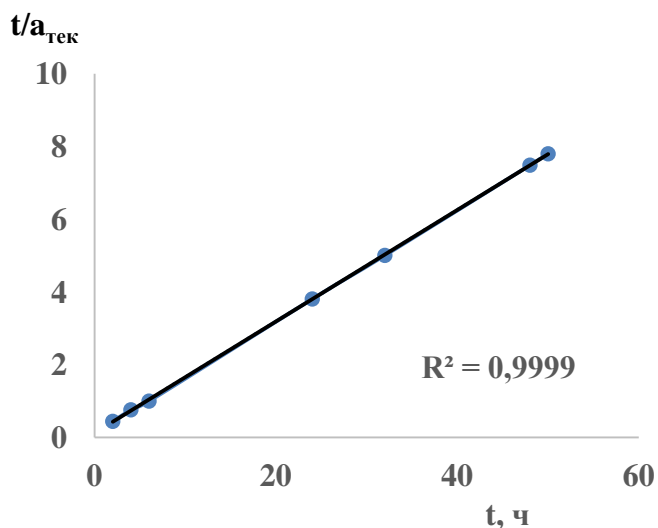


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции паров бензола на образце 5 (метилсесквиоксан) в линейных координатах модели химической кинетики псевдвторого порядка

Адсорбция бензола на образце 4 (кремнезем) лимитируется внутренней диффузией и с высоким уровнем достоверности описывается моделью квазигомогенного пористого тела.

Из полученных результатов следует, что образцы кремнеземов имели различную пористую структуру, на характеристики которой повлияли как использованные прекурсоры, так и условия проведения каталитического гидролиза. Эти данные будут получены и сопоставлены на следующем этапе работы.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, тема 2.15.4.М. Регистрационный номер 24-03-460-24.

АДСОРБЦИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА АСД-4 ПОСЛЕ ПРОПИТКИ ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОГЕЛЕМ V_2O_5 И ФОРМИАТОМ Fe_2O_3 В КОНЦЕНТРАЦИИ 2% ВЕС КАЖДОГО

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

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

Методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии проанализированы физико-химические свойства (морфология, текстура, фазовый состав, удельная поверхность, пористость) ультрадисперсного порошка АСД-4 и АСД-4 дважды модифицированного с помощью пропитки оксидного слоя на его поверхности гидрогелем V_2O_5 и формиатом Fe_2O_3 в концентрации 2% вес каждого.

В работе обсуждаются особенности изотерм адсорбции исследуемых образцов с точки зрения соответствия их определенному типу согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [1], а также определенному виду пористости, что необходимо для понимания области их дальнейшего применения.

Показано что пропитка оксидного слоя порошка АСД-4 гидрогелем V_2O_5 приводит к увеличению удельной поверхности с $0,6 м^2/г$ до $2,25 м^2/г$. Для образца АСД-4 пропитанного формиатом Fe_2O_3 в концентрации 2% вес до $1,44 м^2/г$. Для образца с двойной модификацией удельная поверхность составила $29 м^2/г$. Также увеличивается пористость образца. Электронно-микроскопическое исследование порошка АСД-4 и АСД-4 модифицированного гидрогелем V_2O_5 , формиатом Fe_2O_3 в концентрации 2% вес каждого показывает, что образцы состоят из частиц, форма которых близка к сферической, но также отмечается, что у образца с двойной модификацией имеются конгломераты, состоящие из мелких частиц, а также агрегация их с более крупными. Пористость образцов значительно возрастает при двойной модификации и составляет $0,088 см^3/г$, размер пор при этом порядка 70 \AA . Такой рост объема мезопор способствует увеличению поглотительной способности образца.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена по госбюджетной теме № 124020600007-8 блок 2.

Литература

1. Грег С., Синг К. /Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость.- пер. с англ. 2-е изд.-М: Мир, 1984.-306с.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С ЭТИЛВИНИЛБЕНЗОЛОМ

*Пастухов А.В.^{1,2}, Громова Т.Е.^{1,3}, Акунец А.А.²,
Любимов С.Е.¹, 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*

³ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, РХТУ, Россия
e-mail: avpastukhov@mail.ru (Пастухов А.В.)*

Одним из успешных и перспективных направлений в области наноматериалов является разработка новых полимерных нанопористых адсорбентов. Среди огромного числа известных полимеров в этом плане особое место занимают сверхсшитые полимеры. Интерес к этим нанопористым полимерным материалам определяется в первую очередь широкими возможностями их практического применения в качестве высокоэффективных сорбентов для выделения и разделения огромного числа органических и неорганических соединений, как в научных исследованиях, так и в производственных процессах. Сверхсшитые полимеры обладают уникальными физическими свойствами и отличаются развитой нанопористой структурой и необычно высокой подвижностью полимерной сетки. В настоящей работе исследуются сверхсшитые сополимеры, полученные радикальной полимеризацией дивинилбензола и этилвинилбензола сольвотермальным методом в растворе толуола, изо-октана и смеси этих растворителей (1:0.5). Для создания адсорбентов с различной пористостью синтеза проведены в растворах мономеров с концентрацией от 5 до 40 масс. %. После экстракции порогенов ацетоном, промывки образцов водой и высушивания получены нанопористые монолитные материалы в виде блоков. Исследования пористой структуры проведены методом низкотемпературной адсорбции азота на установке для анализа удельной поверхности и пористости NOVAtouch™ LX2 (Anton Paar

QuantaTec Inc. USA) с использованием программного обеспечения «TouchWin™ версия 1.22». Характеристики пористости полимеров рассчитаны различными методами: Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH, расчеты по десорбционной части изотерм для $P/P_0 > 0.35$), Saito-Foley (SF), Dubinin-Radushkevich (DR), Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT, модель пор цилиндры, расчеты по адсорбционной части изотерм). Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры пористой структуры сверхсшитых сополимеров

Образец*	BET	BJH		Объем пор	DR	SF	QSDFT
	$S_{BET}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{me}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{me}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{0.98}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{DR}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{SF}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{QS}, \text{ м}^2/\text{г}$
CDE-40	560	420	1.00	0.91	670	0.27	550
CDE-20	720	400	1.32	1.50	700	0.28	590
CDE-10	760	420	1.36	1.56	770	0.30	620
CDE/T10	750	760	1.24	1.26	760	0.31	640
CDE/O10	190	30	0.04	0.16	140	0.08	150
CDE-5	790	490	1.42	1.59	750	0.32	660

* цифры - концентрация смеси мономеров в растворе толуол-изооктан; T, O - порогены толуол, изо-октан

Расчеты, проведенные по методу BET, показали, что все образцы, за исключением CDE/O10, обладают значительной внутренней удельной поверхностью и суммарным объемом пор $V_{0.98}$ размером от 1 до 150 нм (табл. 1). Для сверхсшитых сополимеров характерна развитая система микропор и мезопор (методы DR, SF, BJH). Кривые распределения пор по размерам (метод QSDFT) показали полимодальный фракционный состав системы пор, включающий микропоры (экстремум ~2.3 нм) и несколько групп мезопор (экстремумы ~4.4, ~7.0, ~8.2, ~11.5 нм) (рис. 1).

Для изучения возможности использования сверхсшитых сополимеров в качестве сорбентов паров органических растворителей были проведены исследования адсорбции гексана, этанола, трихлорэтилена, этилацетата из их насыщенных паров (рис. 2).

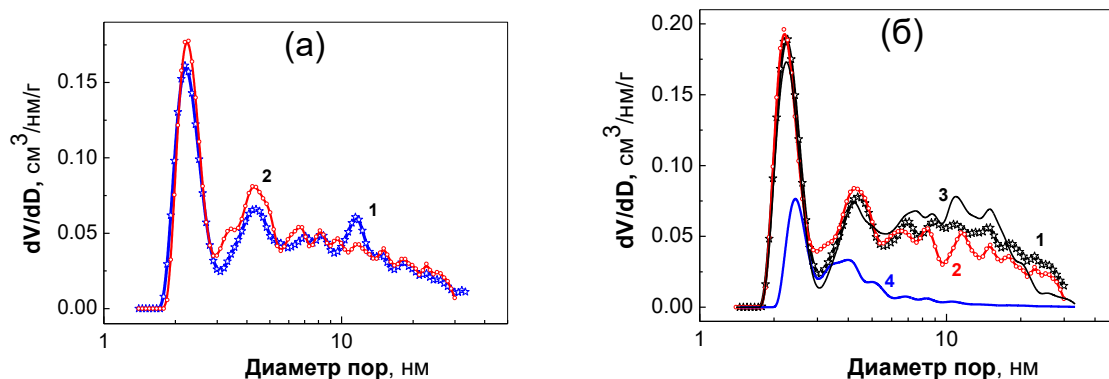


Рис. 1. Распределение пор по размерам: (а) 1 - CDE-40, 2 - CDE-20; (б) 1 - CDE-5, 2 - CDE-10, 3 - CDE/T10, 4 - CDE/O10.

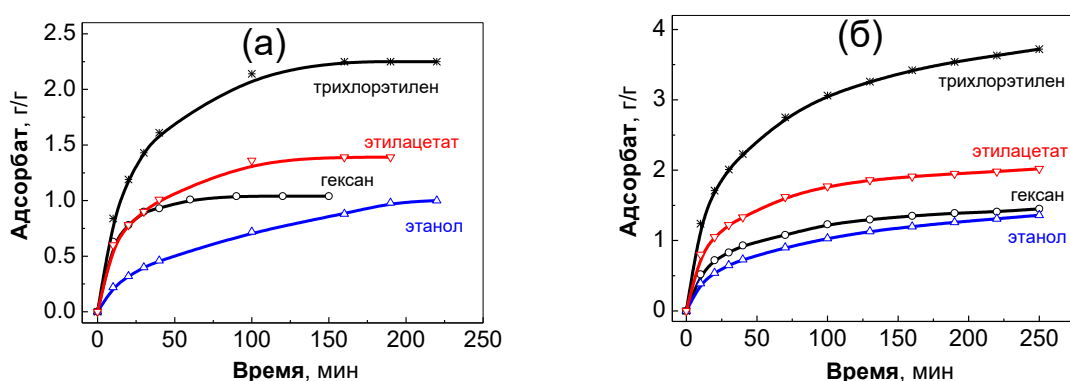


Рис. 2. Сорбция паров органических растворителей: (а) CDE-40, (б) CDE-5.

В результате проведенной работы получены монолитные материалы на основе сверхсшитых сополимеров дивинилбензола с этилвинилбензолом обладающие нанопористой структурой и хорошими адсорбционными свойствами. Сополимеры способны поглощать органические соединения различных классов, в виде насыщенных паров, от 1 до 3.5 г/г.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00069, <https://rscf.ru/project/25-23-00069/>.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПОРОГЕНОВ НА МОРФОЛОГИЮ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С 3 % ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И ЕГО СВЕРХСШИТОГО ПРОДУКТА

Гажеев С.Т.¹, Попов А.Ю.²

¹ *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, Россия*

² *ПАО “Эфферон”, 119234, г. Москва, Ленинские горы 1, с, 75г, Россия
e-mail: Гажеев С.Т., gazheev00@mail.ru*

Сверхсшитые полимеры широко используются как гемосорбенты [1]. Основная задача этих материалов — удаление токсичных веществ молярной массой $1 - 4.5 \times 10^4$ г/моль ($d \sim 2 - 7$ нм) из крови больного. Ключевую роль в сорбции молекул различного размера играет размер пор [2]. Для сорбции малых молекул необходима развитая система микро- и мезопор, а для обеспечения эффективного массообмена необходимы крупные транспортные поры, на порядок, превосходящие размер сорбатов.

Пористая структура сверхсшитого полистирола задаётся в два этапа, крупные мезо- и макропоры формируются в процессе сополимеризации стирола и дивинилбензола (ДВБ), в присутствии порообразующего инертного растворителя, а малые поры во время последующей интенсивной сшивки. На данный момент хорошо изучены и применяются на практике макропористые сополимеры стирола с ≥ 5 моль % ДВБ и сверхсшитые сорбенты на их основе. Меньшее содержание ДВБ в исходном сополимере приводит к разрыхлению сверхсшитой сетки и увеличению сорбции низкомолекулярных соединений. Однако, условия получения сополимеров с небольшим содержанием ДВБ имеющих развитую мезопористую и макропористую структуру ранее не были обнаружены.

В докладе описана система сополимеризации стирола с 3 моль% ДВБ в присутствии смеси термодинамически “плохого” и “хорошего” растворителя (октана + толуол). Вариация состава порогена приводит к смещению фазового распада и “настройке” размера пор сополимера. Пористую структуру этих

материалов изучали после реакции свёртывания методами азотной порометрии и денсиметрии.

Установлена зависимость эффективности микросинерезиса от состава бинарного порогена. При умеренном количестве порогена (1 мл/мл, порогаен/мономер) максимальная эффективность достигается в чистом октане. Однако с ростом объема порогена до 1.5 и 2.0 мл/мл оптимум смещается в сторону более высокого содержания толуола до 11 и 13% толуола соответственно. Увеличение содержание толуола в порогене уменьшает средний размер пор, увеличивая объём мезопор и уменьшая объём макропор (Рис.1., А, В). Наибольший объём мезопор удалось достичь для образцов ОТ2×2 (ОТ2 - соотношение объёма октана к толуолу 2 к 1, ×2 - два объёма порогена на объём мономеров) и ОТ3×2, 0.5 и 0.49 мл/г, соответственно (Рис.1., В). Одновременно с мезопорами образец ОТ3×2 содержал высокий объём макропор 0.47 мл/г, способных выступать в качестве транспортных пор.

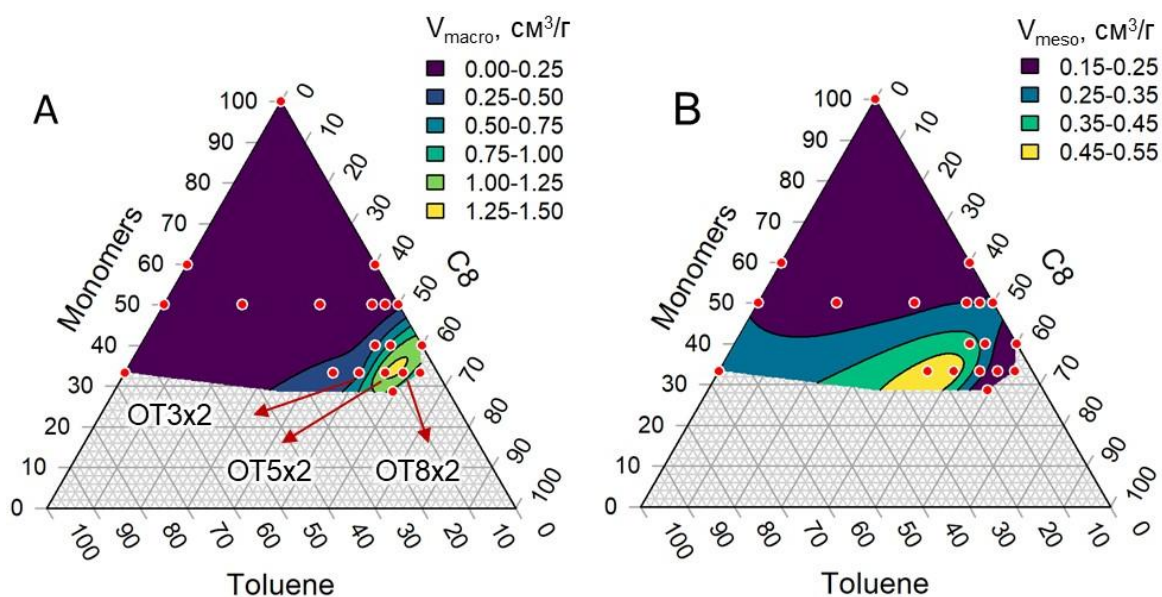


Рис.1. А, В - трёхкомпонентные диаграммы зависимости состава реакционной смеси при сополимеризации от объема мезо- и макропор, соответственно. Верхний угол треугольника соответствует чистым мономерам без добавления порогаенов, левая вершина - чистому толуолу, правая - чистому октану.

Увеличение доли октана приводило к увеличению среднего размера пор (Рис.2.). Сорбент ОТ8×2 содержал в основном макропоры, объёмом 1.2 мл/г и

средним размером 193 нм. Увеличение доли октана в порогенной смеси, или увеличение степени разбавления реакционной смеси при сополимеризации приводит к неспособности частиц полимера после фазового распада срастись с образованием пористой гранулы, вместо этого получается продукт в виде порошка пористых агломератов.

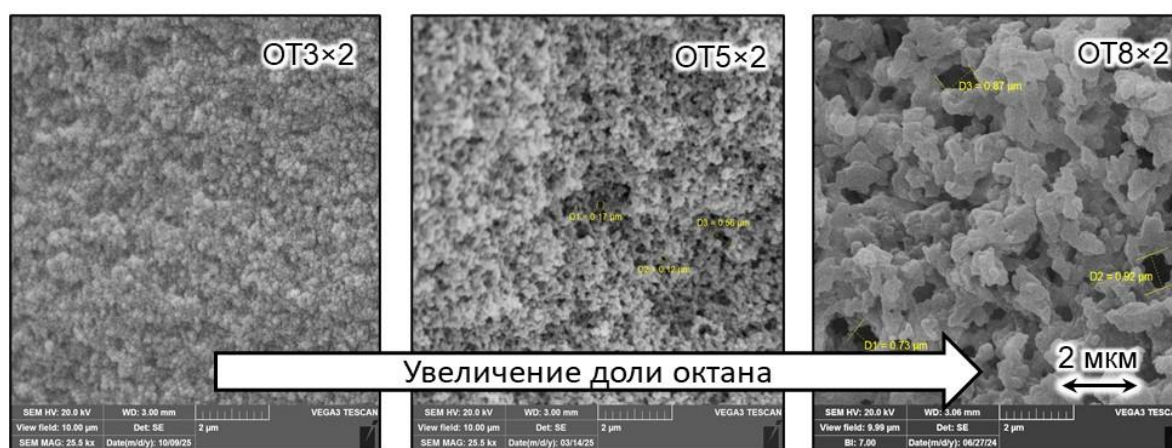


Рис.2. СЭМ снимки полученных образцов.

Выявленные зависимости позволяют целенаправленно синтезировать сорбенты с заданными текстурными характеристиками. Разработанная платформа позволяет получить мезопористые гемосорбенты под сорбцию низкомолекулярных белков и крупнопористые для сорбции иммуноглобулинов или даже клеток.

Литература

1. S. Rey, V. Kulabukhov, A. Popov, O. Nikitina, G. Berdnikov, M. Magomedov, T. Kim, S. Masolitin, O. Ignatenko, N. Krotenko, A. Marysheva, N. Chaus, L. Ohinko, M. Mendibaev, A. Chumachenko, and V. Pisarev, Hemoperfusion using the Ips-selective mesoporous polymeric adsorbent in septic shock: a multicenter randomized clinical trial, *Shock* (2023), **59**, 846.
2. S. Harm, D. Falkenhagen, J. Hartmann, Pore size – a key property for selective toxin removal in blood purification, *The International Journal of Artificial Organs* (2014), **37**, 668.

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

Попов А.Ю.

*Efferon GmbH, 78532, Tuttlingen, Germany,
e-mail: Popov_a.y@mail.ru*

Сверхсшитый полистирол (ССП), разработанный В.А. Даванковым и М.П. Цюрупой, получил новое применение в качестве сорбента для работы с биожидкостями и кровью [1, 2]. Кровь — сложная матрица, содержащая клетки размером 2–20 мкм, крупные белки в т.ч. иммуноглобулины 2–13 нм, малые белки в т.ч. альбумин и цитокины 3–5 нм, и соединения метаболома < 2 нм. Нашей научной группой разработаны методы контроля пористости СПП для оптимизации его структуры и сорбционного профиля в различных химико-биомедицинских приложениях. Для твердофазной экстракции требуется поглощение соединений метаболома с исключением сорбции белков; для гемосорбции (ГС) при сепсисе — одновременная сорбция цитокинов и метаболитов; для ГС при иммунных заболеваниях — сорбция иммуноглобулинов и клеток крови.

При сверхсшивке монохлордиметилловым эфиром гелевого сополимера (СП) стирола с 0.3–6% дивинилбензола получены нанопористые СПП со средним размером пор 1.5–5 нм. Текстульные характеристики сорбентов зависят от исходной объемной доли полимерных цепей в набухшем геле и скорости сшивки. Для самых пористых сеток свободный объем, рассчитанный методом Аскадского, был в точности равен объему пор, оцененному из низкотемпературной изотермы адсорбции азота. СПП отлично показал себя в задачах экстракции ароматических метаболитов, витаминов и некоторых фармпрепаратов из плазмы крови: степень экстракции достигала 90–100% при концентрировании в 2–10 раз с исчезающе малой экстракцией белков благодаря ситовому эффекту.

Сшивка пористых СП приводит к образованию СПП с иерархической пористой структурой: собственными нанопорами сверхсшитой сетки и

крупными макроретикулярными порами сополимера-предшественника. Основываясь на закономерностях фазового распада [3], нами была синтезирована серия сополимеров в широком диапазоне размера пор от 10 до 10⁵ нм как в лабораторном, так и промышленном масштабе.

ССП с иерархической пористостью оказался крайне эффективным в задачах гемосорбции. Классические экстракорпоральные методы детоксикации (гемодиализ и гемофильтрация) эффективно удаляют лишь низкомолекулярные водорастворимые вещества. Сорбционные технологии имеют другое физико-химическое основание и способны удалять крупные белки или токсические соединения, связанные с альбумином, напрямую из крови, не нарушая её состав.

Показано, что при сорбции из крови необходимо учитывать несколько эффектов: конкуренцию белков и малых молекул за сорбционные сайты, что иногда приводит к десорбции и аномальным кинетическим кривым (эффект Вромана); конкуренцию между сорбционными сайтами сорбента и сайтов связывания альбумина для малых молекул. Кроме того, критически важна гемосовместимость материала. Нашей научной группой был разработан простой тест для определения тромбогенности, основанный на коагуляционном тесте Ли-Уайта. Догадка В.А. Даванкова о том, что отсутствие сплошных стенок пор сверхсшитых сорбентов может уменьшить адгезию тромбоцитов, подтвердилась: ССП демонстрировал значительно меньшую тромбогенность, чем исходный макроретикулярный СП.

ССП оказался удобен и в качестве подложки-носителя аффинных лигандов благодаря легкой модификации остаточных хлорметильных групп. Кроме этого, нами разработаны и другие пути химической модификации ССП. В России был налажен промышленный синтез гемосорбентов на основе сверхсшитого полистирола под марками Эфферон ЛПС и Эфферон ЦТ. Эти гемосорбенты показали свою эффективность в клинических испытаниях при лечении сепсиса [4], панкреатита [5] и COVID-19 [6], закономерно войдя в рутинную медицинскую практику.

Финансирование и благодарности

Доклад посвящён памяти В.А. Даванкова. Автор выражает огромную благодарность коллективу лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, коллективу компании «Перспективные медицинские технологии» Научного парка МГУ и членам Федерации анестезиологов и реаниматологов России.

Литература

1. В.А. Даванков, М.П. Цюрупа, Л.А. Павлова, А.В. Пастухов, Чистим кровь полимерной сеткой: сверхсшитый полистирол в терапии цитокиновой бури, Природа (2021) **4**, 3.
2. A. Popov, Z.K. Blinnikova, M.P. Tsyurupa, V.A. Davankov, Hypercrosslinked polymeric restricted access materials for analysis of biological fluids, J. Sep. Sci. (2018) **41**, 3302.
3. O. Okay, Prog. Macroporous copolymer networks, Polym. Sci. (2000) **25**, 711.
4. S. Rey, V.M. Kulabukhov, A. Popov, O. Nikitina, G. Berdnikov, M. Magomedov, T. Kim, S. Masolitina, O. Ignatenko, N. Krotenko, A. Marysheva, N. Chaus, L. Ohinko, M. Mendibaev, A. Chumachenko, V. Pisarev, Hemoperfusion using the Ips-selective mesoporous polymeric adsorbent in septic shock: a multicenter randomized clinical trial, Shock (2023) **59**, 846.
5. В.В. Киселев, М.С. Жигалова, Е.В. Клычникова, С.И. Рей, П.А. Ярцев, Эффективность гемосорбции цитокинов с помощью устройства Efferon СТ при тяжелом остром панкреатите, Общая реаниматология (2024) **20**, 23.
6. A.Y. Yakovlev, Y.V. Ilyin, F.F. Bershadsky, D.D. Selivanov, A.A. Pevnev, A.I. Trikolina, A.Y. Popov, V.M. Pisarev, Efficacy of hemoadsorption in the severe course of COVID-19, Front. Med. (2025) **12**, 1491137.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Ульянов А.А., Полунина И.А., Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: akburyak@mail.ru*

Исследование энергетики процессов адсорбции и десорбции, взаимного влияния и пиролиза адсорбированных веществ может осуществляться с помощью метода температурно-программированной десорбции с хромато-масс-спектрометрической идентификацией выделяющихся с поверхности соединений. Термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДМС) успешно применяется для решения фундаментальных вопросов адсорбции, дает возможность получать широкий спектр информации о структуре поверхности, количестве и расположении активных адсорбционных центров, наличии загрязнений, а также термодинамических и кинетических характеристиках поверхностных взаимодействий, окислительно-восстановительных и каталитических превращений адсорбированных молекул в самых разнообразных матрицах. Метод ТДМС приобретает все большее значение в экологических и промышленных исследованиях, включая, контроль качества таких продуктов, как полимеры, фармацевтические препараты, глины и минералы, металлы и сплавы.

Анализ термодесорбционных кривых продуктов выделения с модифицированной аминами поверхности рутила, приведенных на рисунке, позволил рассчитать значения энергии активации E_A и порядок реакции десорбции n идентифицированных соединений, сделать вывод о прочности их связи с поверхностью и механизме трансформации в результате каталитических превращений. Десорбция молекул амина (M/z 73) с поверхности рутила описывается масс-термограммой с 2 максимумами. Первому пику при $T_{\text{макс}} = 373$ К отвечает значение $E_A = 10$ кДж/моль ($n = 1$), второму пику при $T_{\text{макс}} = 523$ К соответствует $E_A = 70$ кДж/моль ($n = 1$). Методы определения кинетических параметров процессов деструкции основаны на предположении, что интенсивность соответствующих пиков пропорциональна скоростям выделения соответствующих продуктов. Энергии активации десорбции,

рассчитанные методом характеристических точек, лишь немного выше экспериментальных значений теплоты адсорбции. Рассчитанные кинетические параметры термодесорбции молекулярного амина соответствуют разрыву водородных и координационных связей. Это было подтверждено также данными ИК-Фурье-спектроскопии. При нагревании выше 573 К десорбция молекул амина не наблюдается, в газовой фазе идентифицируются другие соединения меньшей и большей массы, чем амин. Это аммиак (M/z 17, $E_A = 170$ кДж/моль, $n = 2$) – продукт термодеструкции амина, и бутилиденбутиламин (M/z 127, основной осколочный ион с m/z 84, $E_A = 150$ кДж/моль, $n = 2$) – продукт каталитического превращения амина, образовавшийся в результате протекания реакций поликонденсации, деаминирования и дегидрирования. При 623 К в системе регистрируется интенсивное выделение бутиронитрила (M/z 69, основные осколочные ионы с m/z 41 и 29, $E_A = 200$ кДж/моль, $n = 2$), бутилена (M/z 56, основной осколочный ион m/z 41, $E_A = 230$ кДж/моль, $n = 2$), бутадиена (M/z 54), октена (M/z 112) и октадиена (M/z 110, основной осколочный ион m/z 29, $E_A = 250$ кДж/моль, $n = 2$). Такие значения кинетических параметров свидетельствуют о разрушении химических связей молекул амина с поверхностью. Вероятно, происходит разрушение поверхностных аминосоединений с последующим отщеплением аминогруппы и углеводородов. При температурах выше 800 К происходит окончательное разрушение и окисление органических соединений до CO (M/z 28) и CO₂ (M/z 44).

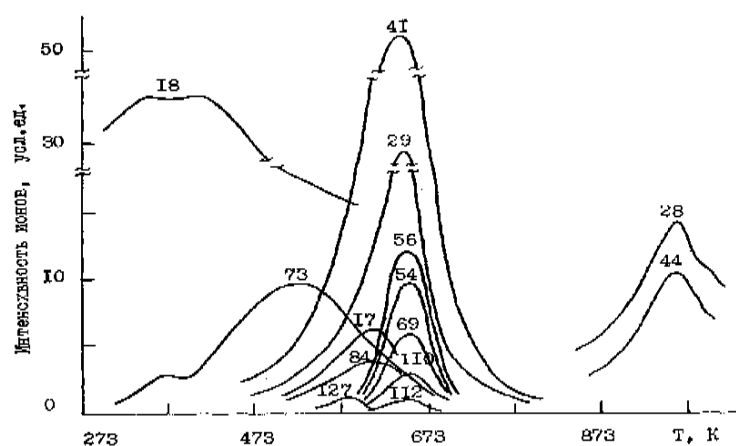


Рис. Масс-термограммы продуктов термоллиза бутиламина на поверхности рутила

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, в рамках государственного задания № 125012200626-9.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА НА ГИПЕРКАРБЕ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ

Нуйкин С.А.¹, Ланин С.Н.¹, Иванова Ю.П.², Буряк А.К.²

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119071, Москва, Россия
e-mail: nuykin.semyon.88@gmail.com*

Высокоэффективная жидкостная хроматография является одним из ключевых методов анализа широкого спектра соединений, однако механизмы удерживания в многокомпонентных водно-органических системах до сих пор остаются недостаточно изученными. Особый интерес представляют углеродные сорбенты, где наряду с классическими гидрофобными взаимодействиями реализуются специфические π - π и донорно-акцепторные эффекты, что делает традиционные эмпирические модели описания удерживания ограниченно применимыми.

Настоящая работа направлена на экспериментальную верификацию и развитие квазихимического подхода (теории Ланина–Никитина), который позволяет количественно описать и разделить вклады конкурентной адсорбции органического модификатора, сольватации аналитов и межмолекулярной ассоциации компонентов подвижной фазы. Получаемые эффективные термодинамические параметры дают возможность перейти от эмпирических описаний к физико-химической интерпретации хроматографического поведения на молекулярном уровне [1, 2]. В качестве объектов исследования выбраны биологически активные производные урацила, являющиеся структурной основой ряда противовирусных и противоопухолевых соединений, что придает работе дополнительную практическую значимость в контексте разработки аналитических методик для фармацевтики [3].

В работе исследовано удерживание ряда биологически активных производных урацила на колонке Hypercarb (100 мм × 2.1 мм, 3 мкм, Thermo Scientific, США) в условиях изократического элюирования смесями

ацетонитрил–вода с объемной долей органического модификатора 50–90 %. Определены факторы удерживания и проанализированы их зависимости от состава подвижной фазы в координатах, рекомендованных квазихимическим подходом. Проведена оценка применимости линейных и нелинейных моделей распределения вещества между фазами, а также обсуждён характер отклонений от идеализированного поведения.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках проекта № 22-13-00266-П.

Литература

1. С.Н. Ланин, Адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии, 100 лет хроматографии, (Наука, Москва, 2003), с. 407-438.
2. S.N. Lanin, Y.S. Nikitin, Molecular interactions in liquid chromatography. J. Chromatogr. A (1991) **537**, 33-49.
3. V.A. Kezin, E.S. Matyugina, M.S. Novikov, A.O. Chizhov, R. Snoeck, A. Graciela, S.N. Kochetkov, A.L. Khandazhinskaya, New Derivatives of 5-Substituted Uracils: Potential Agents with a Wide Spectrum of Biological Activity. Molecules (2022) **27**, 2866.

VARIZONICITY AND SURFACE STATES: SIZE EFFECTS ON CONTACT RESISTANCE AND CHEMISORPTION ENERGY CONVERSION IN ZrO₂ NANOPARTICLES

Ibrahim M.A.¹, 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

E-mail: ibragim@jinr.ru

The development of next-generation electronics demands precise characterization of materials at the nanoscale. A key challenge lies in understanding interactions between nanoparticles of the same composition but different sizes, where variations in their surface electronic structure dictate the formation of interfacial contact barriers.

This study examines the electrical properties of contacts formed between 3 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (3YSZ) nanoparticles of varying sizes (7.5, 11, and 14 nm). Thin films were fabricated from these monodisperse nanopowders, and their electrical behavior was characterized via DC voltammetry (-2 V to +2 V) and electrochemical impedance spectroscopy (1 MHz to 1 Hz). The influence of hydration and deuteration was investigated by exposing the films to controlled humidity (65–85%) for eight hours prior to measurement.

Key Findings:

This work presents the first investigation of rectification in hydrated contacts between compositionally identical yet size-different 3YSZ nanoparticles (7.5, 11, 14 nm). A pronounced divergence in electrical response was observed: the current-voltage (I-V) characteristics and electrochemical impedance spectra differed significantly between H₂O- and D₂O-conditioned systems. This humidity-dependent (65–85% RH) dispersion is attributed to charge transport mediated by the hydration shell. The ionic species present directly influence the interfacial transport, with observed electrical hysteresis suggesting nonlinear behavior arising from charge accumulation or diffusion-limited processes within the hydration layer.

Furthermore, differences in current magnitude across different electrolytes indicate that specific ion-surface interactions with the YSZ directly modulate

conductivity. This, combined with the nonlinear response in both bias polarities, confirms a rectifying behavior, likely governed by the coupled dynamics of the hydration layer and ion exchange processes. Comparing 3YSZ samples (sintered at 400–700°C, 400–500°C, and 400–400°C) under H₂O versus D₂O atmospheres reveals a clear isotopic effect. Hydration (H₂O) consistently produced a stronger nonlinear response and greater current fluctuations than deuteration, pointing to more active and enhanced proton-mediated ion interactions and charge transport within the interfacial water network.

References

1. *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.* The Electrical Properties of a Contact of Hydrated Nano-Powders of Different Sizes YSZ for Homogenic Electronics, *Proceedings of the Conference Physics 2024*, April 23-25, 2024, Samarkand, Uzbekistan.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЮ ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР MoS₂

Уймина П.Г.¹, Воробьёв А.А.², Аникина М.А.^{1,2}, Большаков А.Д.^{1,2,3}

¹ МФТИ, Физтех, 141701, Россия.

² СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова, 194021, Россия.

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, г.
Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9.
e-mail: polinlin@mail.ru; a.bolshakov@spbu.ru

Вертикально-ориентированные структуры (ВАС) вызывают значительный интерес благодаря высокому соотношению площади поверхности к объёму, высокой плотностью оборванных связей и наследованием некоторых свойств двумерных (2D) материалов [1], ВАС выступают перспективной платформой для создания высокочувствительных сенсоров и каталитических систем. В таких архитектурах поверхностные электронные состояния начинают играть доминирующую роль в транспорте носителей заряда. Поскольку транспорт заряда в таких архитектурах контролируется как особенностями материала, так и поверхностью, адсорбция различных молекул оказывает сильное влияние на электрические свойства. Это влияние часто приводит к появлению областей нестабильности сигнала и затрудняет получение линейных воспроизводимых характеристик. Решение данной проблемы является ключевым условием для разработки высокочувствительных сенсоров, работающих на пределе обнаружения.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии проведено исследование электрофизических свойств ВАС дисульфида молибдена (Рис.1а-д). В ходе экспериментов обнаружено возникновение выраженных участков отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), параметры которых демонстрируют аномальную чувствительность к циклу измерения. Мы предполагаем, что наблюдаемый гистерезис и дрейф вольтамперных характеристик носят не случайный характер, а обусловлены динамикой заполнения и опустошения поверхностных ловушек в процессе циклической развертки потенциала с последующим резонансным туннелированием.

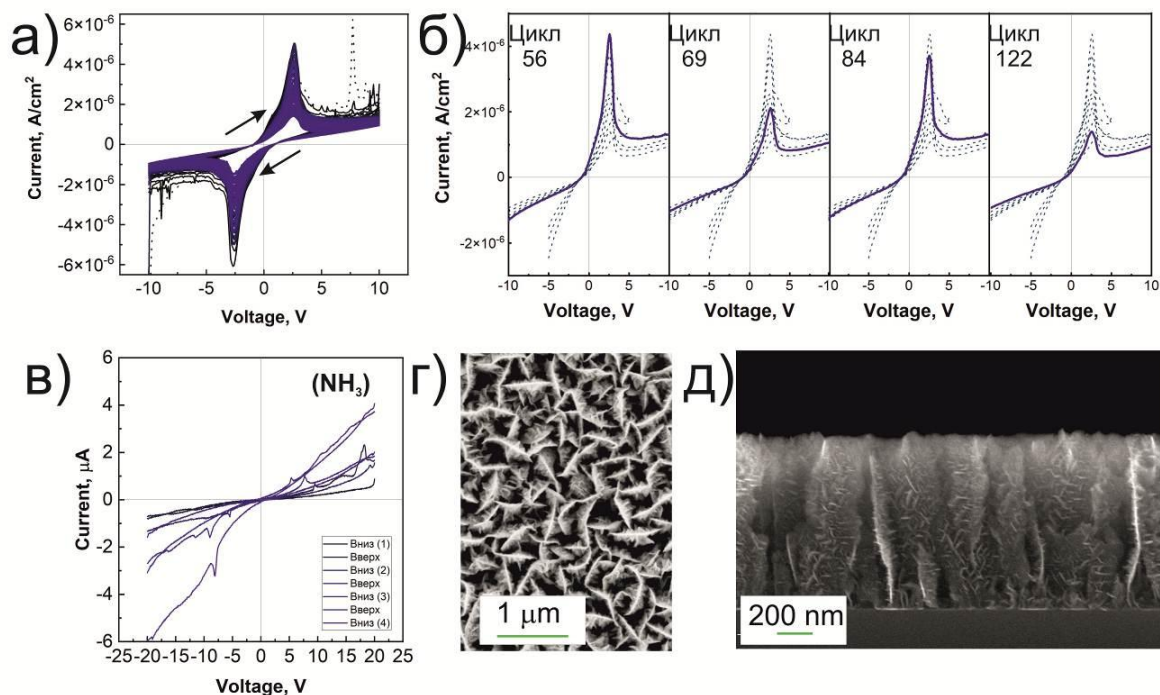


Рис. 3 а) Результаты циклической вольтамперометрии для вертикально-ориентированных структур MoS₂; б) отображение колебаний значений PVCR и V_{max}; в) изменение формы и наклона вольтамперной кривой при измерениях в атмосфере аммиака; г) морфология поверхности вертикально-ориентированного MoS₂; д) скол структуры MoS₂.

Ключевым результатом исследования является установление корреляции между циклом измерения и изменением отношения тока пика к току во впадине (PVCR) с протеканием обратимых адсорбционно-десорбционных процессов на развитой поверхности наноструктур. Наблюдаемая модуляция параметров ОДС позволяет рассматривать данный эффект как чувствительный инструмент для детектирования и анализа адсорбции молекул из газовой фазы или раствора, открывая новые возможности для создания резонансно-туннельных адсорбционных сенсоров, а также к пониманию поверхностных процессов на морфологически развитых структурах.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение 075-15-2024-560.

Литература

1. Kong, D.; Wang, H.; Cha, J. J.; Pasta, M.; Koski, K. J.; Yao, J.; Cui, Y. Synthesis of MoS₂ and MoSe₂ Films with Vertically Aligned Layers. *Nano Lett.* 2013, 13 (3), 1341.

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА ПОЛИ(ОРГАНО)СИЛОКСАНОВЫХ АДСОРБЕНТАХ

Маунг Мьо Мин¹, Алехина М.Б.¹, Бородин С.А.¹, Иванов А.Г.²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

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

Поли(органо)силоксановые адсорбенты представляют собой класс гибридных материалов, чьи адсорбционные свойства по отношению к различным адсорбтивам могут быть направленно изменены путем варьирования природы органического радикала в них. Целью данной работы являлось сравнительное изучение кинетики и равновесной адсорбции паров бензола, как типичного представителя неполярных органических соединений, на образцах адсорбентов, как модифицированных органическими группами, так и не модифицированного адсорбента.

Объектами исследования служили пять образцов поли(органо)силоксанов. Они были синтезированы в ГНИИХТЭОС на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и ряда кремнийорганических прекурсоров. Перечень образцов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Перечень прекурсоров и условия синтеза

№	Прекурсоры	Условия синтеза
1	ТЭОС, диэтиламинометилтриэтоксисилан (АДЭ-3)	Аммиачный гидролиз
2	ТЭОС, АДЭ-3	Автокатализ диэтиламинной группой
3	АДЭ-3, додекаэтоксиктасилесквioxсан	Автокатализ диэтиламинной группой
4	ТЭОС	Гидролиз в присутствии 1,3-диаминпропана
5	Метилтриметоксисилан	Гидролиз в присутствии 1,3-диаминпропана

Кинетику адсорбции паров бензола изучали эксикаторным методом при комнатной температуре. Образцы предварительно прокаливали при 200 °С. Периодическим взвешиванием определяли текущую величину адсорбции $a_{\text{тек}}$ (в г/100 г) до достижения постоянной массы. По

экспериментальным данным строили кинетические кривые, представленные на рис. 1.

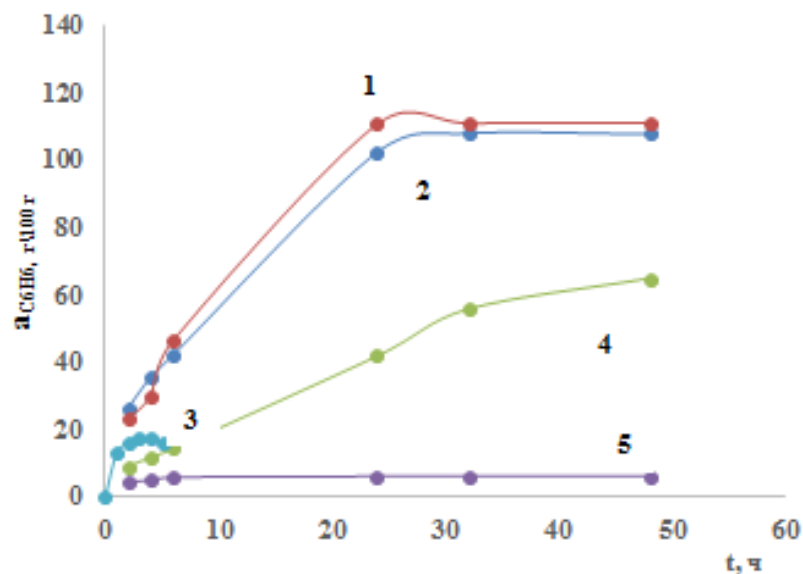


Рис.1. Кинетические кривые адсорбции паров бензола на образцах органосилоксанов при 20 °С: 1 – образец 3, 2 – образец 2, 3 – образец 1, 4 – образец 4, 5 – образец 5

Как следует из рис. 1, время установления равновесия при адсорбции паров бензола составило 24 ч, кроме образца 4 (SiO₂), где равновесие установилось через 32 ч.

Как правило, тормозят адсорбционный процесс диффузионные стадии, поскольку скорость адсорбции на порядки больше скорости массопереноса. Однако, если имеет место сильное специфическое взаимодействие адсорбата с поверхностными активными центрами (ПАЦ), то скорость адсорбционного процесса может быть ограничена как стадией диффузии адсорбтива к ПАЦ, так и стадией собственно локализованной адсорбции на ПАЦ. Полученные кинетические кривые были проанализированы при помощи моделей внутридиффузионной и химической кинетики. Были использованы модель квазигомогенного пористого тела, линеаризованные уравнения моделей псевдопервого и псевдвторого порядка.

Как показали результаты обработки, кинетические кривые адсорбции паров бензола на образцах 1 и 2 (на основе ТЭОС и АДЭ-3, но с различными условиями проведения каталитического гидролиза) обладали линейностью в

координатах модели псевдопервого порядка; а кинетические кривые адсорбции C_6H_6 на образцах 3 и 5 обладали линейностью в координатах модели псевдovторого порядка (рис. 2).

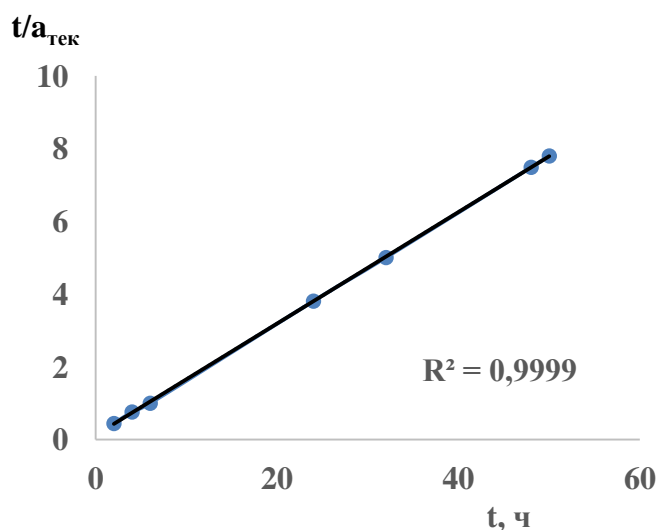


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции паров бензола на образце 5 (метилсесквиоксан) в линейных координатах модели химической кинетики псевдovторого порядка

Адсорбция бензола на образце 4 (кремнезем) лимитируется внутренней диффузией и с высоким уровнем достоверности описывается моделью квазигомогенного пористого тела.

Из полученных результатов следует, что образцы кремнезёмов имели различную пористую структуру, на характеристики которой повлияли как использованные прекурсоры, так и условия проведения каталитического гидролиза. Эти данные будут получены и сопоставлены на следующем этапе работы.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, тема 2.15.4.М. Регистрационный номер 24-03-460-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

Бардышев И.И., Котенев В.А.

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

Россия, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31

E-mail: bardyshev@phychе.ac.ru

Широкое распространение углеродных наноструктурированных материалов вызывает необходимость тщательного изучения особенностей атомно-электронного строения этих объектов. В этой связи весьма актуально использование высокочувствительного ядерно-физического метода, основанного на измерении характеристик электрон-позитронной аннигиляции инжектированных в исследуемое вещество позитронов.

В данной работе проведено исследование различных углеродных материалов: кристаллического алмаза и CVD алмазных пленок, монокристаллического и поликристаллического графита, технического углерода с различной удельной поверхностью и степенью окисленности, активных углей и углеродных нановолокон. Монокристаллический алмаз отличается рекордно широким распределением УКАИ с полушириной 16 мрад, что соответствует аннигиляции позитронов на валентных электронах, образующих sp^3 -связи, и отсутствию в кристаллической решетке заметного количества вакансионных дефектов нанометрового размера. В отличие от кристаллических алмазов CVD-пленки демонстрируют в кривых УКАИ присутствие ярко выраженной узкой компоненты (УК) с полушириной

2-3 мрад, связанной с аннигиляцией атомов позитрония (Ps) в нанопорах размером 0,5-1 нм, которые являются эффективными ловушками Ps. По нашим оценкам концентрация таких нанопор составляет 10^{15} - 10^{16} см⁻³.

Углеграфитные материалы характеризуются отсутствием образования в них атомов Ps и более узким по сравнению с графитом спектром УКАИ (полуширина около 10 мрад), соответствующим аннигиляции на sp^2 -орбиталях.

Обнаружено, что форма углового распределения аннигиляционного излучения (УКАИ) для углеродных нановолокон отличается от таковой как для графитных, так и для алмазных материалов.

Исследованы порошкообразные образцы углеродных нановолокон, как исходные, так и поверхностно-модифицированные окислением в азотной кислоте при 1500С (в автоклаве), либо отжигом в вакууме при 700°С. Исходные образцы представляют собой волокна диаметром 40–60 нм (без внутреннего канала), Рис.1.

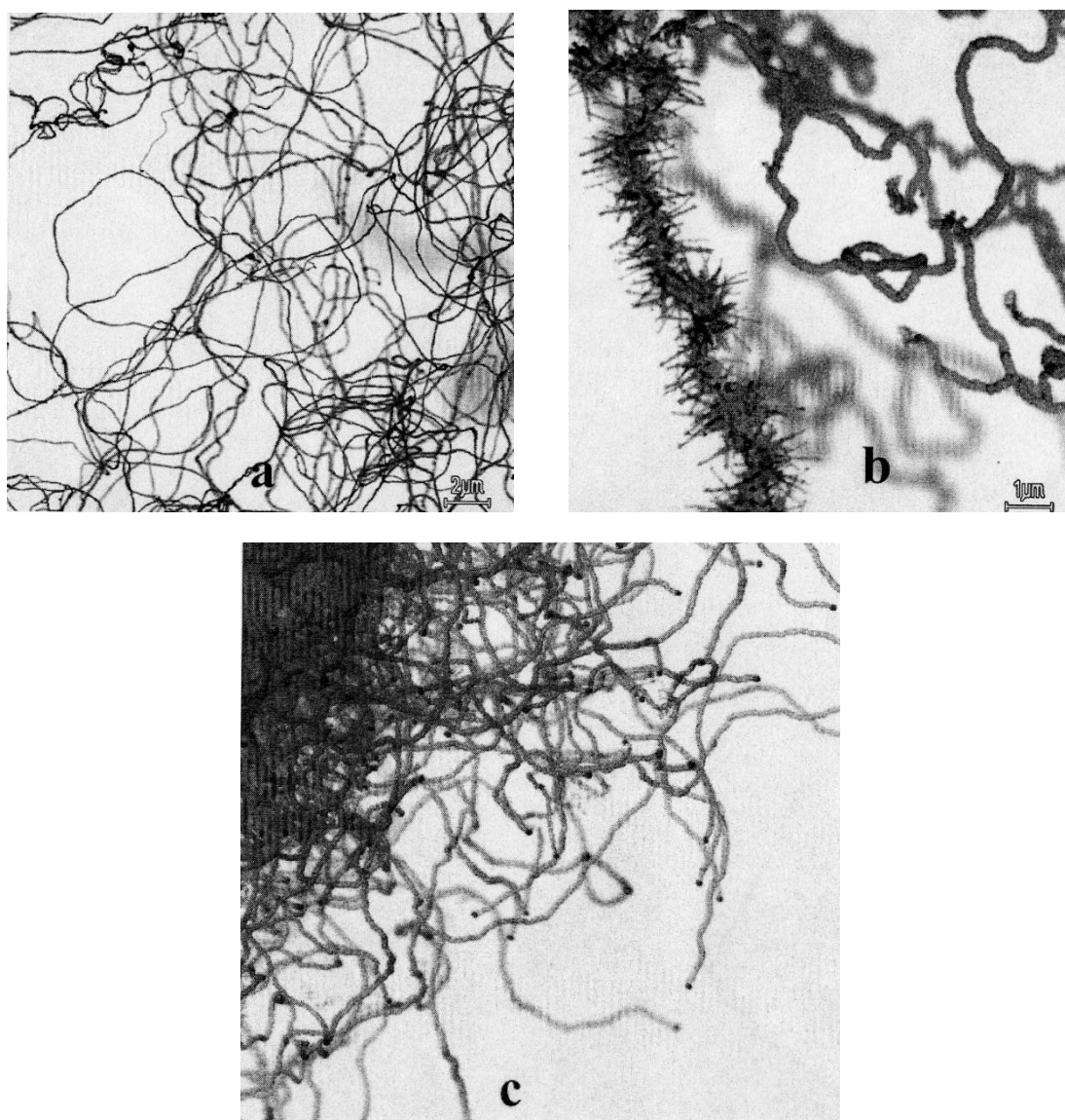


Рис. 1. Микрофотографии углеродных нановолокон (диаметр 40÷60 нм)

Обнаружено, что форма углового распределения аннигиляционного излучения (УКАИ) для углеродных нановолокон отличается от таковой как для графитных, так и для алмазных материалов. Заметное уширение УКАИ по сравнению с графитом может быть объяснено тем, что межатомные связи в углеродных нановолокнах находятся в напряженном состоянии.

Форма широкой компоненты связана с аннигиляцией позитронов на валентных электронах, образующих углерод-углеродные связи. Форма этой компоненты определяется распределением по импульсам электронов, участвующих в аннигиляции. Наблюдаемое уширение УКАИ в углеродных нановолокнах по сравнению с графитом однозначно указывает на увеличение среднего импульса аннигилирующих электронов, что, в свою очередь, связано с увеличением степени локализации электронов (в соответствии с принципом неопределенности $\Delta x \Delta p \sim \hbar$). Это можно объяснить искривлением графитоподобных плоскостей в нановолокнах. Действительно, структуру нановолокна логично представить в виде спирали графитоподобных плоскостей, аналогично структуре многостенных углеродных нанотрубок. Однако, в отличие от последних нановолокна не имеют внутреннего канала. При этом углерод-углеродные связи находятся в напряженном состоянии, а кратчайшее расстояние между соседними атомами углерода уменьшено по сравнению со случаем графита. Наличие соседних плоскостей в спиралевидной структуре нановолокна также увеличивает степень локализации аннигилирующих валентных электронов. Все это, по-видимому, и приводит к наблюдаемому уширению УКАИ в нановолокнах.

ВНУТРЕННИЕ ДАВЛЕНИЯ АДСОРБАТА В НАНОПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

Зайцева Е.С.

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

При изучении свойств системы адсорбат – адсорбент активную роль играют разные методы молекулярного моделирования на основе межчастичных потенциальных функций [1], которые позволяют получить детальную информацию о многочисленных особенностях молекулярного распределения и их влиянии на наблюдаемые характеристики адсорбционных процессов.

В данной работе ставится задача провести анализ величин внутреннего давления с микроскопической точки зрения. С этой целью использована молекулярная теория на базе так называемой модели решеточного газа (МРГ), которая позволяет с единой точки зрения рассматривать различные агрегатные состояния системы. Построена модель равновесных молекулярных распределений на границе фаз в рамках дискретно-континуальной молекулярной теории на базе МРГ в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард – Джонса. Уравнения изучаемой системы твердое тело – мобильная фаза были получены в работе [2].

В данной работе исследуются молекулярные распределения адсорбата в порах различной формы: щелевидных, цилиндрических и сферических, с заданным характерным размером D в нанометровом диапазоне от 4 нм и с потенциалом поля Q от 0.5-1.0 ϵ для полимерным матриц до 10-9.2 ϵ для графита, ϵ – энергия межмолекулярного взаимодействия.

В данной работе были построены распределения плотности вещества по ширине поры между стенками поры. По ним рассчитывались локальные значения внутреннего давления флюида в каждой локальной точке поры как функция от величины адсорбции и характерного размера поры D . По локальным

внутренним давлениям рассчитывается среднее внутреннее давление в поре как средневзвешенное по всем точкам.

Получено, что значения локальных внутренних давлений и среднего внутреннего давления увеличиваются с уменьшением размера поры D , с увеличением потенциала стенок поры Q , а также с ростом величины адсорбции адсорбата.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (номер государственной регистрации 1021071612866-5-1.4.7).

Литература

1. Ю.К. Товбин, Молекулярная теория адсорбции в пористых телах (Физматлит, Москва, 2012), 624 с.
2. Ю.К. Товбин, ЖФХ (1992) **66**, с. 1395.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЗАПРАВКИ СЕГМЕНТА КОНФОРМНОЙ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МОНОБЛОЧНОГО АДсорбЕНТА С ПРОТОЧНЫМИ ГАЗОВЫМИ КАНАЛАМИ

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

*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
e-mail: shelyakinid@phych.ac.ru*

Низкотемпературная циркуляционная заправка является одним из наиболее перспективных подходов к осуществлению быстрого и энергоэффективного процесса аккумуляции метана в системах АПГ (адсорбированного природного газа [1]). Авторами исследования было показано, что циркуляция предварительно охлажденного газа во внешнем теплообменном аппарате позволяет наиболее эффективно (в сравнении с альтернативными системами и подходами к терморегулированию АПГ-систем [2]) отводить выделяемую теплоту в процессе адсорбции и напуска газа, в частности, за счет прямого контакта газа-хладоносителя с адсорбентом. Помимо общего повышения пожаро- и взрывобезопасности систем АПГ за счет эффекта «связывания» молекул метана в микропорах адсорбента, заправка при низкой температуре позволяет повысить безопасность благодаря дополнительному снижению рабочего давления до 2...5 МПа из-за высокоэффективной низкотемпературной адсорбции метана, обеспечивающей высокую удельную емкость даже в области низких давлений [3].

Наибольшая емкость достигается при использовании плотноупакованного моноблочного адсорбента [4]. В случае циркуляционной заправки это позволяет дополнительно сократить время охлаждения адсорбционного слоя за счет роста его теплопроводности, а также сократить объем опасной газовой фазы в 3-5 раз. Однако использование моноблочного адсорбента требует создания специальных проточных газовых каналов для снижения гидравлического сопротивления блоков из-за их высокой плотности упаковки, достигаемой 750 кг/м³ при горячем формовании и сушке под давлением. Переход к плотноупакованным

адсорбционным моноблокам повышенной твердости и прочности позволяет не только увеличить срок службы систем АПГ за счет пониженного пыления и изнашивания блоков, но и расширить вариативность геометрического исполнения каналов и формы блоков [2].

В данном исследовании был разработан экспериментальный стенд для проведения быстрой низкотемпературной циркуляционной заправки сегмента конформной АПГ-системы. Данный сегмент представляет из себя трубную конструкцию с разъемными фланцевыми соединениями, в которую согласно рисунку 1 были установлены 10 адсорбционных моноблоков из микропористого активного угля с центральным газовым каналом.

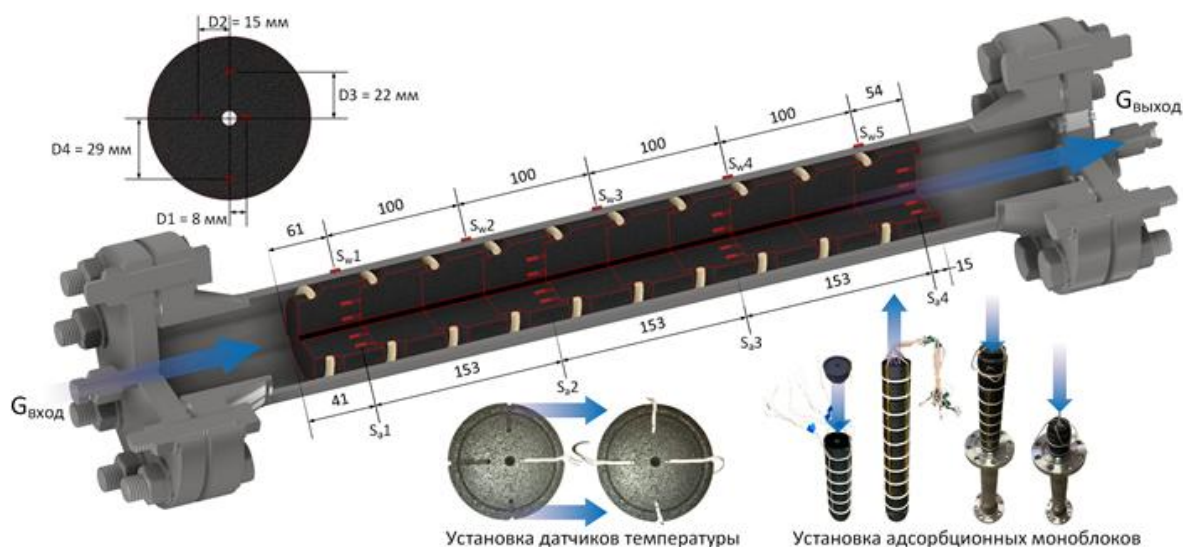


Рис. 1. Сегмент конформной АПГ-системы на основе углеродного адсорбента в виде моноблоков с проточным газовым каналом и температурными датчиками, расположенными в адсорбенте по сечениям S_{a1-4} (16 штук) и на обечайке (S_{w1-5}).

Экспериментальное исследование низкотемпературной циркуляционной заправки разработанной АПГ-системы было проведено в диапазоне температур от минус 30 °С до плюс 20 °С при давлении 2-5 МПа и расходе газа порядка 8 кг/ч. В результате чего были получены: распределение теплового поля по всему объему адсорбционного слоя (по показаниям 16-и датчиков установленных в моноблоках согласно рисунку 1) и поверхности адсорбера, перепад давления на всей длине исследуемого сегмента, граничные условия расхода, давления и температуры на входе и выходе из АПГ-системы.

В частности было показано, что существенное влияние на тепловое поле системы оказывают краевые эффекты, особенно со стороны входа холодного метана (Рисунок 2.).

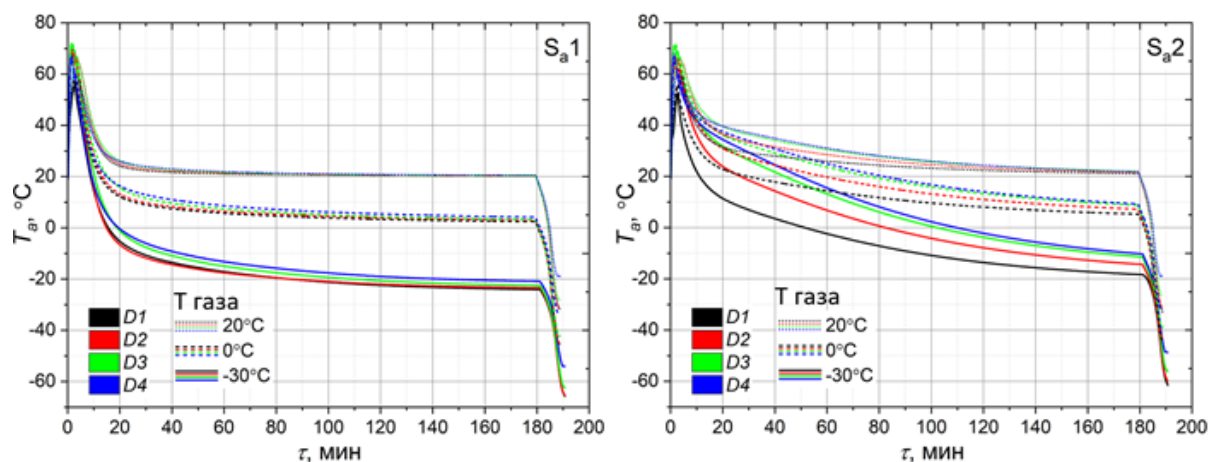


Рис. 2. Распределение температуры в слое моноблочного адсорбента (T_a) сегмента конформной АПГ-системы для сечений S_{a1} и S_{a2} по диаметрам D1-4 ($P = 5$ МПа).

Полученные результаты могут быть использованы для валидации простых одномерных [1] и подробных CFD [2] моделей, необходимых при разработке подобных конформных систем, например, путем масштабирования числа соответствующих сегментов.

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. Е.М. Strizhenov, S.S. Chugaev, I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, A.A. Zherdev. Heat and mass transfer in an adsorbed natural gas storage system filled with monolithic carbon adsorbent during circulating gas charging. *Nanomaterials* (2021) **11**, 1.
2. Е.М. 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. Е.М. Стриженов, А.В. Школин, А.А. Фомкин, А.В. Синицин, А.А. Жердев, И.А. Смирнов, А.Л. Пулин. Низкотемпературная адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1. *Физикохимия поверхности и защита материалов* (2014), **50**, 19.
4. Е.М. Strizhenov, A.A. Zherdev, R.V. Petrochenko, D.A. Zhidkov, S.S. Chugaev, A.A. Podchufarov, D.V. Kurnasov. A study of methane storage characteristics of compacted adsorbent AU-1, *Chem. Pet. Eng.* (2017), **52**, 838.

ДИФФУЗИЯ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

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

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Россия

e-mail: chugaev@phych.e.ac.ru

В работе экспериментально измерена кинетика сорбции метана на промышленном гранулированном нанопористом активном угле KS-НА-1 в широких интервалах давлений и температур с помощью гравиметрической и объемно-гравиметрической адсорбционных установок [1], проведена численная оценка эффективных коэффициентов диффузии сорбции. В [1] показано, что данный адсорбент имеет оптимальную пористую структуру для задачи аккумуляции метана и является перспективным материалом для систем адсорбированного природного газа (АПГ).

Согласно II закону Фика процесс диффузии в однородную сферическую гранулу сорбента описывается дифференциальным уравнением [2]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_e \nabla^2 c, \quad (1)$$

где c – концентрация адсорбтива, ммоль/см³; τ – время, с; D_e – эффективный коэффициент диффузии, см²/с.

Решение уравнения (1) для однородной сферической гранулы адсорбента выглядит следующим образом [2]:

$$\frac{a_\tau}{a_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{e^{-m^2 \pi^2 D_e \tau / r_g^2}}{m^2}, \quad (2)$$

где a_e и a_τ – количество адсорбированного метана в состоянии равновесия и в момент времени τ соответственно, ммоль/г; m – целое число ($m \geq 1$), количество членов ряда; r_g – радиус зерна адсорбента, мм.

Согласно ситовому анализу и подходу для определения эквивалентного диаметра для гранул неправильной формы с соотношением двух различных размеров частицы до 2:1 эквивалентный размер гранулы адсорбента KS-НА-1 составил $r_g = 0,232$ мм.

В то же время эффективный коэффициент диффузии можно оценить из экспериментальных данных, используя период полуотработки сорбции ($a_\tau/a_e = 0,5$), по следующему уравнению [2]:

$$D_e = 0.308 \frac{r_g^2}{\pi^2 \tau_{0.5}}, \quad (3)$$

где $\tau_{0.5}$ – время полуотработки процесса сорбции, с.

На рис. 1 (а) представлены зависимости эффективных коэффициентов диффузии адсорбции и десорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 от давления при различных температурах, а на рис. 1 (б) показана температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии адсорбции на данном адсорбенте при равновесном давлении 0,09 МПа.

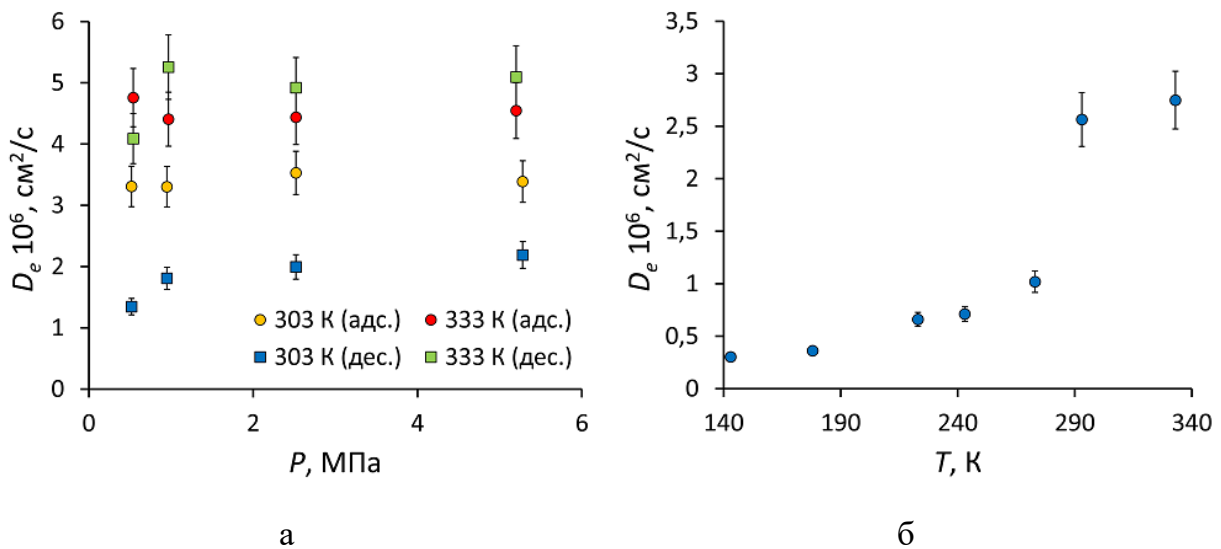


Рис. 1. Зависимости эффективных коэффициентов диффузии сорбции метана на адсорбенте KS-НА-1 от давления при температурах 303 и 333 К (а) и от температуры при давлении 0,09 МПа (б). Показаны планки относительной погрешности 10 %.

Из рис. 1 (а) видно, что эффективные коэффициенты диффузии адсорбции при повышении равновесного давления в эксперименте изменялись довольно слабо. Для температуры 303 К среднее значение коэффициента диффузии составило $3,382 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, для 333 К значение D_e получилось выше и составило $4,536 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Для эффективных коэффициентов диффузии при десорбции наблюдалась тенденция к росту с повышением давления. Так для температуры 303 К значение D_e изменялось от $1,346 \cdot 10^{-6}$ до $2,189 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при изменении давления от 0,52 до 5,28 МПа соответственно. А для 333 К значение эффективного коэффициента диффузии составило от $4,088 \cdot 10^{-6}$ до $5,094 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при повышении давления от 0,54 до 5,2 МПа соответственно. При этом для давления 0,97 МПа и температуры 333 К значение D_e при

десорбции составило $5,256 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что вероятно связано с погрешностью измерений. Стоит отметить, что полученные эффективные коэффициенты диффузии основаны на экспериментальных значениях периодов полуроботки сорбции, которая достигалась всего за несколько секунд для всех исследованных режимов, что конечно может вносить определенную погрешность в измерения из-за высокой скорости процессов в начальные моменты времени. Из рис. 1 (а) также видно, что при температуре 303 К значения D_e при адсорбции выше, чем при десорбции. Вероятно, это обусловлено различными градиентами давления при адсорбции (повышение от 1 Па до равновесного давления эксперимента) и десорбции (снижение от равновесного давления эксперимента до 0.1 МПа), которые влияют на движущую силу процесса диффузии.

Как видно из рис. 2 (б) эффективный коэффициент диффузии увеличивается от $0,3030 \cdot 10^{-6}$ до $2,749 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ с ростом температуры от 143 до 333 К при равновесном давлении 0,09 МПа. С учетом погрешности измерений температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии метана при адсорбции на углеродном адсорбенте KS-NA-1 подчиняется уравнению Аррениуса [1], что указывает на активированный характер диффузионного процесса [3].

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. S. Chugaev, V. Gaidamavichute, A. Grinchenko, A. Shkolin, A. Pribylov, E. Khozina, I. Shelyakin, I. Men'shchikov, Adsorption, Kinetics, and Diffusion of Methane on Nanoporous Activated Carbon for Adsorbed Natural Gas Storage Systems, *Journal of Chemical & Engineering Data* (2026) **71**, 864.
2. A. Mianowski, A. Marecka, The isokinetic effect as related to the activation energy for the gases diffusion in coal at ambient temperatures: Part I. Fick's diffusion parameter estimated from kinetic curves, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2009) **95**, 285.
3. D.D. Do, *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*, Imperial College Press, London, (1998), с. 892.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА И АЗОТА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ СКТ-6А ДЛЯ СИСТЕМ УЛАВЛИВАНИЯ МЕТАНА ИЗ ШАХТНЫХ ГАЗОВ

Кидалов Е.М.¹, Ланин С.Н.¹, Фомкин А.А.², Гринченко А.Е.², Кулькова Т.А.²

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1;

² ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

e-mail: kidalovem@mail.ru

Метан, выделяющийся из шахтных газов угольных месторождений, является ценным энергоносителем, однако его содержание в рудничном газе часто снижено за счет разбавления азотом. Прямое улавливание метана из таких обедненных смесей позволяет не только получить дополнительный источник углеводородного сырья для бытовых нужд, но и снизить выбросы парниковых газов в атмосферу. В связи с этим актуальной является задача поиска эффективных и энергоэкономичных методов разделения газовых смесей CH_4/N_2 .

Адсорбционные технологии обладают рядом преимуществ перед традиционными криогенными или мембранными методами: они могут работать при температурах, близких к комнатным, не требуют сложного холодильного оборудования и позволяют проводить процесс в циклическом режиме с относительно низкими энергозатратами. Эффективность адсорбционного разделения во многом определяется структурно-энергетическими характеристиками адсорбента, в частности, его микропористой структурой и селективностью по отношению к метану и азоту.

В настоящей работе в качестве адсорбента использован промышленный микропористый углеродный адсорбент марки СКТ-6А, характеризующийся развитой микропористой структурой и высокой удельной поверхностью. Пористую структуру адсорбента определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К с использованием методов БЭТ и теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Адсорбент обладает объемом микропор $W_0 = 0.66 \text{ см}^3/\text{г}$, характеристической энергией адсорбции по бензолу $E_0 = 18,5 \text{ кДж/моль}$, эффективной полушириной микропор $x_0=0.65 \text{ нм}$ и удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 1663 \text{ м}^2/\text{г}$.

В работе абсолютную адсорбцию метана и азота рассчитали с помощью уравнения Дубинина-Радушкевича в интервале давлений от 0,1 кПа до 1 МПа при температурах 230, 293 и 313 К (рис. 1 а, б). На рис. 2 для сравнения адсорбционной активности адсорбента по газам, представлены экспериментальные изотермы адсорбции CH_4 и N_2 при температуре 293 К.

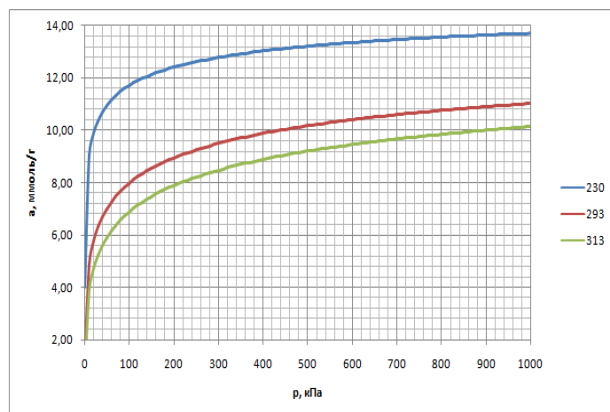


Рис. 1а. Изотермы адсорбции метана на адсорбенте СКТ-6А при температурах: 230; 293; 313 К

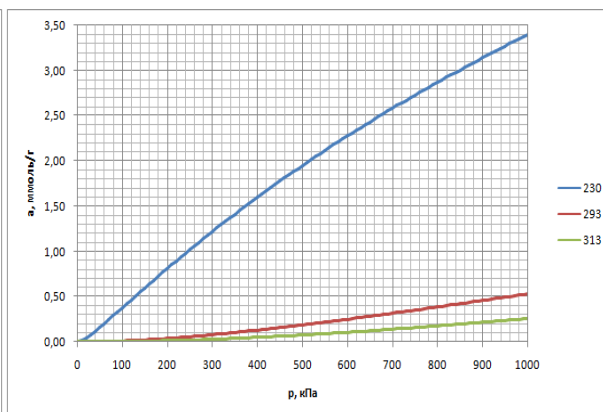


Рис. 1б. Изотермы адсорбции азота на адсорбенте СКТ-6А при температурах: 230; 293; 313 К

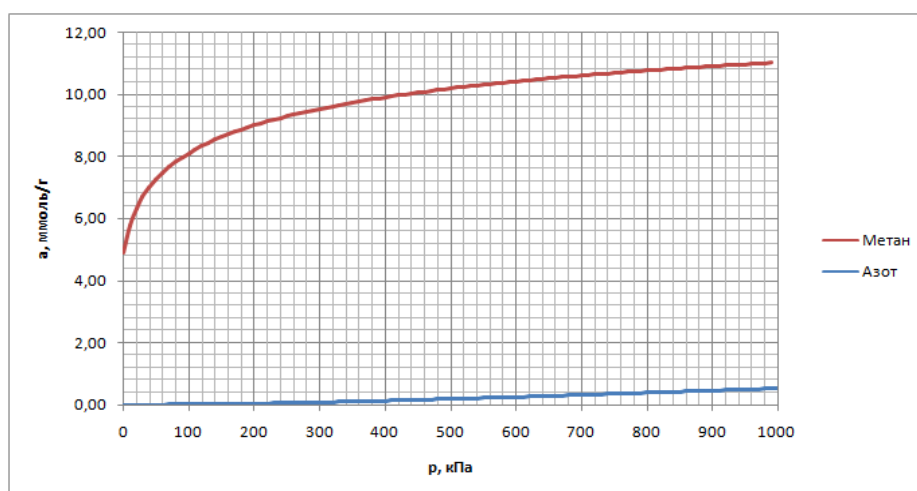


Рис. 2. Зависимость адсорбции от давления метана CH_4 и азота N_2 на адсорбенте СКТ-6А при температуре 293 К.

Из рис. 2 следует, что адсорбционная активность микропористого углеродного адсорбента СКТ-6А по метану значительно превышает его адсорбционную активность по азоту. Таким образом, проведенные исследования демонстрируют перспективность использования микропористого углеродного

адсорбента СКТ-6А для улавливания метана из шахтных газов угольных месторождений с целью его дальнейшего использования в качестве топлива для бытовых нужд. Полученные результаты позволяют обосновать выбор технологических параметров адсорбционного процесса разделения смесей CH_4/N_2 .

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
3. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г. и др. // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. С. 600.
4. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства метана. М.: Издательство стандартов, 1979.
5. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Издательство стандартов, 1977.

АДСОРБЦИОННОЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЭТАНА ИЗ ОБЕДНЕННОЙ СМЕСИ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА НА ВЫСОКОАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ

Ляпин И.А.¹, Ланин С.Н.¹, Фомкин А.А.², Гринченко А.Е.², Кулькова Т.А.²

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1;

² ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

e-mail: me@ilyalyapin.ru

Природный газ, основным компонентом которого является метан (около 90-95 об.%), содержит значительные примеси этана и более тяжелых углеводородов [1]. Этан представляет собой ценное сырье для нефтехимической промышленности, в том числе для производства полиэтилена – одного из основных полимеров. Его извлечение из природных смесей повышает экономическую ценность газа, позволяет получать высококачественный метан для трубопроводного транспорта, производства сжиженного природного газа (СПГ) или использования в качестве сырья в химических процессах, где тяжелые углеводороды могут вызывать отравление катализаторов и коксообразование [1, 2]. Актуальность задачи резко возросла в последние годы в связи с ростом добычи сланцевого газа, где содержание этана может достигать 5-15 об.% [2, 3].

Классическим промышленным подходом по выделению этана остается криогенная дистилляция с использованием турбоэкспандерных установок или низкотемпературной ректификации. Этот метод обеспечивает высокую степень извлечения этана и чистоту продуктов, однако требует глубокого охлаждения (до температур ниже -100 С), и, как следствие, значительных энергозатрат на сжатие и холодильные циклы. Он особенно неэффективен для разбавленных потоков с низким объемным содержанием этана [3, 4]. Другие методы, например, такие как мембранные технологии, не обеспечивают высокой селективности [5].

Адсорбционный метод, в том числе с применением активированных углей, обладает значительными конкурентными преимуществами: он работает

даже при комнатной температуре, не требует холодильного и сжимающего циклов (что радикально снижает энергопотребление), а также позволяет работать в условиях близких к технологическим для газотранспортной отрасли [1,6,7].

В связи с этим важным и актуальным является исследование адсорбентов, обладающих подходящей селективностью и сорбционной активности, а также имеющих высокий удельный объем мезопор. В настоящей работе в качестве такого использовался новый синтезированный углеродный адсорбент CS-900, активированный методом химической активации с КОН при 900 К [5]. Пористую структуру определяли по изотерме адсорбции азота при 77 К (рис. 1), полученной на установке Autosorb - *iQ* (Quantachrom).

По ТОЗМ адсорбент содержал одну моду с объемом микропор $W_0 = 0.53 \text{ см}^3/\text{г}$, характеристическая энергия по бензолу $E_0 = 21.2 \text{ кДж/моль}$, эффективная полуширина микропор $x_0 = 0.57 \text{ нм}$, удельная поверхность по БЭТ $S_{БЭТ} = 1419 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем мезопор $W_{ME} = 0.18 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность мезопор $S_{ME} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем порового пространства $W_s = 0.71 \text{ см}^3/\text{г}$.

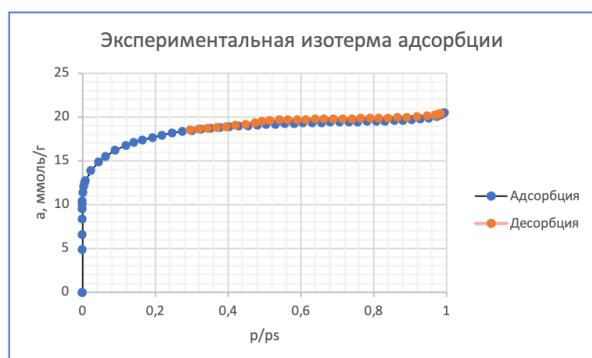


Рис 1а. Экспериментальная изотерма адсорбции азота при 77 К

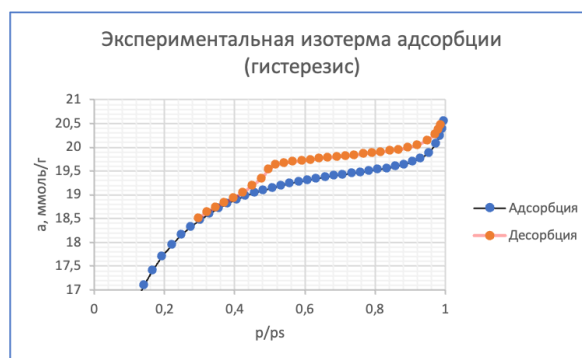


Рис 1б. Участок сорбционно-десорбционного гистерезиса на экспериментальной изотерме.

Теоретические изотермы адсорбции $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ были рассчитаны в приближении Дубинина-Радушкевича (рис. 2), исходя из коэффициентов аффинности по отношению к азоту ($\beta_{\text{CH}_4} = 1.52$; $\beta_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1.70$), пересчитанных на бензол, для температур 243, 273, 293, 298, 303 К. Теоретические давления насыщенных паров рассчитаны с помощью линейной аппроксимации по

критической и тройной точкам из справочных данных [8, 9]. Теоретические емкости предельной адсорбции a_0 рассчитаны в приближении Дубинина-Николаева [10].

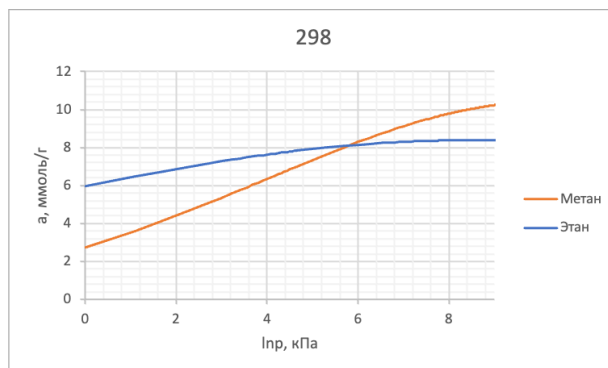


Рис 2. Теоретические изотермы адсорбции метана (CH_4) и этана (C_2H_6), рассчитанные по уравнению Дубинина-Радушкевича Теории объемного заполнения микропор при 298 К.

На расчетных изотермах наблюдается точка пересечения изотерм, что говорит о возможности варьирования условий для получения избирательной адсорбции метана или этана из природной газовой смеси. Были получены координаты точек пересечения изотерм для всех исследованных температур:

Таблица 1. Координаты пересечений теоретических изотерм адсорбции метана и этана.

T , К	$\ln P$, кПа
243	3.55
273	5.29
293	5.70
298	5.99
303	6.21

Полученные данные позволяют судить о возможности выделять этан из природной газовой смеси с метаном при достаточно широком интервале температур и давлений, а также о возможности выбирать параметры, при которых возможно лучшее удерживание метана по сравнению с этаном.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ проект № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».

Литература

1. *Mhaskar P.R., Moharir A.S.* Natural Gas Treatment Using Adsorptive Separation // *Natural gas – extraction to end use / ed. by S. B. Gupta.* – London : IntechOpen, 2012. – DOI: 10.5772/53269.
// *Natural gas – extraction to end use / ed. by S. B. Gupta.* – London : IntechOpen, 2012. – DOI: 10.5772/53269.
2. *Estupinan Perez L.* Ethane recovery from residue gas using pressure swing adsorption : MSc thesis. – Edmonton : University of Alberta, 2015.
3. *He T., Ju Y. L., et al.* Integrated ethane recovery and cryogenic carbon capture in natural gas liquefaction processes // *Energy.* – 2024. – Vol. 290. – Art. 130125. – DOI: 10.1016/j.energy.2023.130125.
4. *Hassan T. N. A. T., et al.* Insights on cryogenic technologies for CO₂ removal from natural gas // *Frontiers in Energy Research.* – 2022. – DOI: 10.3389/fenrg.2022.844472.
5. *Magnowski N. B. K.* Adsorptive separation of C₂H₆ and H₂S from natural gas: PhD thesis. – Edmonton : University of Alberta, 2014.
6. *Godini H. R., et al.* Techno-economic analysis of ethylene adsorptive separation from oxidative coupling of methane effluent // *Processes.* – 2024. – Vol. 12, № 8. – Art. 1759. – DOI: 10.3390/pr12081759.
7. *Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., и др.* // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. 600
8. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.* Термодинамические свойства метана. М.: Издательство стандартов, 1979, 384 с.
9. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.* Термодинамические свойства этана. М.: Издательство стандартов, 1982, 304 с.
10. *Дубинин М.М., Серпинский В.В.* Сб.: Адсорбция и пористость. 1976, 360 с.

УЛАВЛИВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ПАРОВ ИМИТАТОРОВ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИМИ БЛОЧНО-ЯЧЕЙСТЫМИ КОНТАКТНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Сальникова О.Ю., Дубко А.И.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Миусская пл. 9, г. Москва, Россия
e-mail: migas56@yandex.ru*

Керамические блочно-ячейстые контактные элементы (КЭ) зарекомендовали себя перспективными высокоэффективными фильтрующими материалами в процессе улавливания отдельных имитаторов соединений летучих продуктов деления (ЛПД) по механизму хемосорбции в условиях, приближенных к условиям проведения процессов высокотемпературной переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) [1, 2].

Следующим этапом работ стало проведение экспериментов по улавливанию смесей имитаторов соединений наиболее значимых ЛПД, максимальное удаление которых из отходящих газов высокотемпературных головных операций переработки ОЯТ, в частности, делает более технологичным проведение последующих операций при более низких температурах.

В качестве модельных выбраны смеси оксидов цезия, молибдена и теллура, а также молекулярный иод, генерируемые из соответствующих прекурсоров в процессе их испарения или термолитиза. Результаты определения эффективности улавливания (Е) и сорбционной емкости (А) при оптимальной температуре хемосорбции (t) в воздушной среде приведены в таблице 1.

Таблица 1. Максимальные значения сорбционной емкости КЭ по модельным смесям соединений имитаторов основных ЛПД

Модельная смесь	t, °С	Е, %	А, г/г КЭ
CsI	900 (200*)	99	0,31 (0,11*)
CsNO ₃ + MoO ₃	900	> 99	0,54
MoO ₃ + TeO ₂	800	99	0,54
CsNO ₃ + MoO ₃ + TeO ₂	950	98-99	0,43
CsNO ₃ + CsI + MoO ₃	900 (200*)	98-99	0,36 (0,08*)
CsNO ₃ + CsI + MoO ₃ + TeO ₂	900 (200*)	97-98	0,26 (0,08*)

Первой исследованной, по сути своей двойной смесью, является иодид цезия, в процессе окислительного термоллиза которого происходит раздельное улавливание оксида цезия и иода КЭ с алюмосиликатным активным слоем и с активным слоем нитрата серебра, сорбционная емкость которых достигает 0,31 г Cs₂O/г КЭ и 0,11 г I₂/г КЭ при температурах 900 и 200 °С, соответственно [1]. В зависимости от условий эксперимента оксид цезия в процессе хемосорбции образует три известных алюмосиликата (CsAlSiO₄, CsAlSi₂O₆ и CsAlSi₅O₁₂), подтвержденных результатами рентгенофазового анализа (РФА); а молекулярный иод фиксируется в форме иодида серебра (AgI).

Улавливание CsI имеет практический интерес, поскольку считается, что радиоактивный иод выделяется при вскрытии твэлов после выдержки именно в этой форме [3]. Соотношение паров имитаторов ЛПД во всех остальных исследуемых модельных смесях выбрано примерно соответствующим их содержанию в ОЯТ. В сравнении с содержанием всех изотопов цезия, содержание изотопов молибдена составляет ~ 80%, теллура - 15 %, иода - 10 %.

В процессе улавливания смеси паров Cs₂O и MoO₃, генерированных при испарении порошкообразных нитрата цезия с разложением и оксида молибдена, установленные последовательно КЭ с активным алюмосиликатным активным слоем и активным слоем оксида кальция при температуре 900 °С показали суммарную сорбционную емкость, достигающую 0,54 г/г для первого образца, адсорбировавшего практически весь оксид цезия. В состав продуктов хемосорбции, кроме алюмосиликатов цезия, добавляется молибдат кальция (CaMoO₄) и уловленный за счет физической адсорбции сложный оксид Mo₄O₁₁.

КЭ с активным слоем оксида кальция показали такую же высокую сорбционную емкость (до 0,54 г/г) при улавливании смеси оксидов молибдена и теллура после испарения их твердых тонкодисперсных прекурсоров при температуре 800 °С [4]. По данным РФА основными продуктами хемосорбции являются молибдат и теллурит кальция (CaMoO₄ и CaTeO₃). Также идентифицированы незначительные количества молибдата и теллурата алюминия (Al₂Mo₃O₁₂ и Al₂TeO₆) и уловленный за счет физической адсорбции смешанный оксид молибдена и теллура Mo₅TeO₁₆.

При улавливании тройных модельных смесей оксидов цезия, молибдена и теллура суммарная сорбционная емкость при температуре 800 °С достигает 0,43 г/г для КЭ с алюмосиликатным активным слоем и активным слоем СаО. Кроме отмеченных в предыдущих экспериментах соединений, в продуктах улавливания рентгенографически определяются молибдат и теллулат цезия (Cs_2MoO_4 и Cs_2TeO_4) и смешанный тройной оксид $Cs_2Mo_3TeO_{12}$.

При улавливании трех- и четырехкомпонентных модельных смесей, генерированных из набора прекурсоров, содержащих CsI, суммарная сорбционная емкость по оксидам несколько снижается до 0,36 и 0,26 г/г КЭ, соответственно, при сохранении высокой сорбционной емкости по I_2 на уровне 0,08 г/г КЭ. Продукты химической и физической адсорбции идентичны полученным в предыдущих экспериментах.

Суммарная эффективность улавливания во всех экспериментах составляет более 97%.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках и при поддержке Проектного направления "Прорыв" (Госкорпорация "Росатом").

Литература

1. 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.
2. 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.
3. Крюков Ф.Н., Кислый В.А., Кормилицын М.В., Кузьмин С.В., Маершин А.А., Никитин О.Н., Строжук С.В., Шишалов О.В. Распределение продуктов деления в облученном виброуплотненном оксидном топливе // Атомная энергия. 2005, Т. 99, №. 5, С. 380-387.
4. Сальникова О.Ю., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Давидханова М.Г., Царева Е.В. Улавливание паров оксидов молибдена и теллура и их смесей на керамических блочно-ячеистых контактных элементах оптимизированных составов // Теоретические основы химической технологии. 2025. Т. 59. № 1. С. 118-130.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОЙ УГОЛЬНОЙ ТКАНИ КАК НОСИТЕЛЯ ХЕМОСОРБЕНТА НА ЕГО ПОГЛОТИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ТОКСИЧНЫМ ГАЗАМ

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

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

Экологическая обстановка, связанная с выбросами отходящих газов в атмосферу промышленными предприятиями, а также загрязнения производственных помещений с низкими концентрациями токсичных газов, превышающих ПДК в 5-10 раз, требуют разработки эффективных хемосорбентов, обеспечивающих глубокую очистку воздуха производственных помещений и защиту органов дыхания персонала.

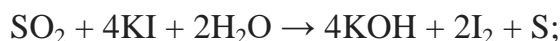
Приоритетным направлением в сорбционной технике является очистка воздуха от газов, таких как аммиак, диоксид серы в различных промышленных отраслях – химической промышленности (синтез аммиака, его производных и других химических веществ), в сельскохозяйственной промышленности (животноводческие комплексы), металлургическая промышленность, радиоэлектронная промышленность, пищевая промышленность, нефтегазовая промышленность и т.д. [1]. Для очистки воздуха от указанных загрязняющих веществ широко распространено применение метода хемосорбции на твёрдых сорбционных материалах.

На сегодняшний день существует высокая потребность в хемосорбентах с улучшенными сорбционными характеристиками, предназначенных для высокоэффективной очистки воздуха и защиты работников предприятий от аммиака и диоксида серы, длительно находящихся в производственных помещениях с содержанием токсичных газов в воздухе до 5-10 ПДК [2]. Основой для таких хемосорбентов может выступать активная угольная ткань (АУТ), которая отличается развитой пористой структурой, низким сопротивлением воздуху и высокими сорбционными характеристиками по парам органических веществ.

С целью получения хемосорбентов аммиака на основе АУТ в качестве активных компонентов были исследованы хлориды никеля(II), кобальта(II) и меди (II), способных связывать аммиак в прочные комплексные соединения.

Для синтеза хемосорбентов по диоксиду серы выбраны разные соединения, способные его поглощать:

- обладающие восстановительной способностью по отношению к данному токсичному веществу (йодид калия):



- способные связывать диоксид серы по донорно-акцепторному механизму (уротропин) в результате чего образуется:



- щелочные компоненты (карбонаты калия и натрия, щелочи), вступающие в обменные реакции с диоксидом серы.

В качестве носителей использовали АУТ саржевого переплетения, полученную термическим модифицированием гидратцеллюлозного волокнистого материала с различным объемом микропор.

Сорбционные свойства полученных хемосорбентов определяли путём испытания образцов в динамическом режиме при условиях концентрация токсичного вещества в воздухе 5 ПДК, удельная скорость газо-воздушного потока 0,15 дм³/мин·см², толщина слоя хемосорбента 0,6 мм. На основании полученных данных определены зависимости изменения динамической активности образцов по аммиаку и диоксиду серы от объема микропор в исходной АУТ, которые приведены на рисунке.

Показано, что независимо от типа активного компонента, условий импрегнирования на поверхности АУТ изменение динамической активности от объема микропор АУТ имеет экстремальный характер. В интервале значений объема микропор от 0,2 до 0,32 см³/г динамическая активность по аммиаку хемосорбента постепенно возрастает и имеет максимум при $V_{\text{ми}} = 0,32$ см³/г. Для диоксида серы наблюдается аналогичная картина: с увеличением объема микропор АУТ до 0,35 см³/г возрастает динамическая активность по диоксиду

серы хемосорбентов, а дальнейшее увеличение объема микропор приводит к снижению динамической активности.

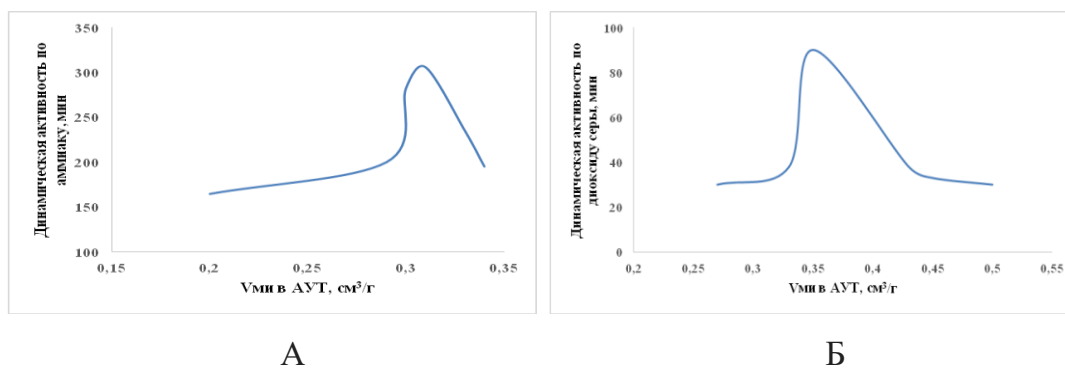


Рисунок. Зависимость динамической активности хемосорбентов по аммиаку (А) и диоксиду серы (Б) от объема микропор исходной АУТ-носителя

Данное исследование показало, что на основе АУТ могут быть получены высокоэффективные хемосорбенты как по аммиаку, так и по диоксиду серы, динамическая активность которых в значительной степени зависит от пористой структуры волокнистого носителя.

Литература

1. *Криволапов, И.П.* Исследование эффективности очистки воздуха в животноводческих комплексах от аммиака и сероводорода/ И.П. Криволапов, М.С. Колдин, С.Ю. Щербаков // ТПП АПК. – 2016. – № 3 (11). – С. 9-18.
2. *Фарберова, Е.А.,* Усовершенствование технологии получения углеродного хемосорбента аммиака / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, К.Г. Кузьминых, С.А. Смирнов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, вып. 9. – С. 117-123.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ И ТРАНСПОРТА ЭТАНА И *n*-БУТАНА В МЕМБРАНЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА

Соколов С.Е., Грушевенко Е.А., Волков В.В.

*Лаборатория полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, д. 29
e-mail: sokolovste@ips.ac.ru*

Полигексадецилметилсилоксан (ПАМС-16) – сорбционно-селективный полимер, демонстрирующий высокие значения селективности разделения газообразных углеводородов. Ранее показано, что идеальная селективность разделения C_4H_{10}/CH_4 для ПАМС-16 составляет 16.0 при 30°C [1], что выше значения для коммерчески используемых мембран на основе полидиметилсилоксана (12–13 [2], соответственно). В этой связи ПАМС-16 представляет перспективный мембранный материал для задачи выделения C_{2+} компонентов из углеводородных смесей природного и попутного нефтяного газов.

С другой стороны, известно, что боковые *n*-алкильные цепи гребнеобразного полимера ПАМС-16 способны переходить в ротационно-кристаллическое состояние при температуре, близкой к комнатной [3]. Чтобы оценить влияние образования упорядоченной структуры боковых цепей на сорбционные и транспортные характеристики ПАМС-16, в данной работе проведено исследование сорбции и диффузии этана и *n*-бутана в широком диапазоне активности пенетранта (p/p_0 до 0.90) и в температурном интервале, включающем точку плавления полимера ($T_{пл} \sim 25$ °C). Измерение изотермы и кинетики сорбции этана и *n*-бутана в ПАМС-16 проводилось с помощью гравиметрического анализатора сорбции XEMIS-002 (Hiden Isochema, Великобритания).

На рис. 1 представлены изотермы сорбции этана в аморфном (а) и частично кристаллическом (б) состоянии полимера. Изотермы сорбции этана и *n*-бутана в аморфном ПАМС-16 ложатся на кривые, которые задаются уравнениями:

$$a_{C_2H_6}(p/p_0) = \frac{3.76(p/p_0)}{1-0.538(p/p_0)}, \quad a_{C_4H_{10}}(p/p_0) = \frac{2.27(p/p_0)}{1-0.755(p/p_0)} \quad (1)$$

Изотермы сорбции алканов в аморфном ПАМС-16 вогнуты к оси давлений, что соответствует сорбции со слабым взаимодействием «сорбат-сорбент» (тип III). Оценка начальной дифференциальной изостерической теплоты сорбции этана и *n*-бутана в аморфном ПАМС-16 дает значения 11.0 и 21.2 кДж/моль, соответственно.

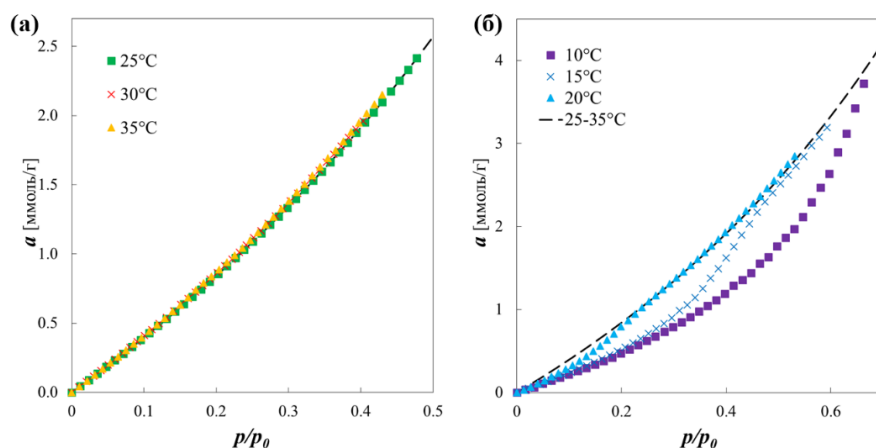


Рисунок 1. Изотермы сорбции полного содержания этана в аморфном (а) и частично кристаллическом (б) состоянии ПАМС-16.

В случае кристаллического ПАМС-16 (рис. 2б), начальные точки изотермы оказываются ниже кривой $a(p/p_0)$, построенной по уравнению (1). Это объясняется образованием в полимере непроницаемых кристаллитов, недоступных для сорбции молекулам этана. С увеличением активности этана, однако, точки на изотерме плавно переходят на кривую $a(p/p_0)$, характерную для аморфного ПАМС-16. Такое сорбционное поведение кристаллического ПАМС-16 может быть объяснено плавлением кристаллитов (аморфизацией полимера), индуцированным сорбцией паров этана. Отметим, что при удалении от температуры плавления, активность этана, необходимая для окончания плавления ПАМС-16, увеличивается ($p/p_0 = \sim 0.2/0.5/0.7$ для 20/15/10°C).

На рис. 2 представлены коэффициенты диффузии этана и *n*-бутана в ПАМС-16, рассчитанные из кинетики сорбции. Для аморфного ПАМС-16 (25 °С) коэффициенты диффузии слабо зависят от активности алкана при $p/p_0 < 0.4$. Характерные значения коэффициентов диффузии этана и *n*-бутана в аморфном ПАМС-16 составляют, соответственно, ~ 1 и $\sim 2 \times 10^{-6}$ см²/с.

Совершенно другое поведение наблюдается для коэффициентов диффузии в кристаллическом ПАМС-16 (10–20°C). Во-первых, за счет образования

упорядоченной фазы в полимере коэффициенты диффузии этана и *n*-бутана понижаются на порядок, до значений $\sim 2\text{--}5 \times 10^{-7}$ см²/с. С ростом активности углеводородов наблюдается многократный рост их коэффициентов диффузии, пока, наконец, в области высокой активности эти значения не оказываются сопоставимыми со значениями для аморфного ПАМС-16, измеренными при 25°C. Такое поведение диффузии в исходно кристаллическом полимере объясняется предположением о плавлении кристаллитов ПАМС-16 по мере роста активности алкана, что логично сопровождается ростом коэффициентов диффузии.

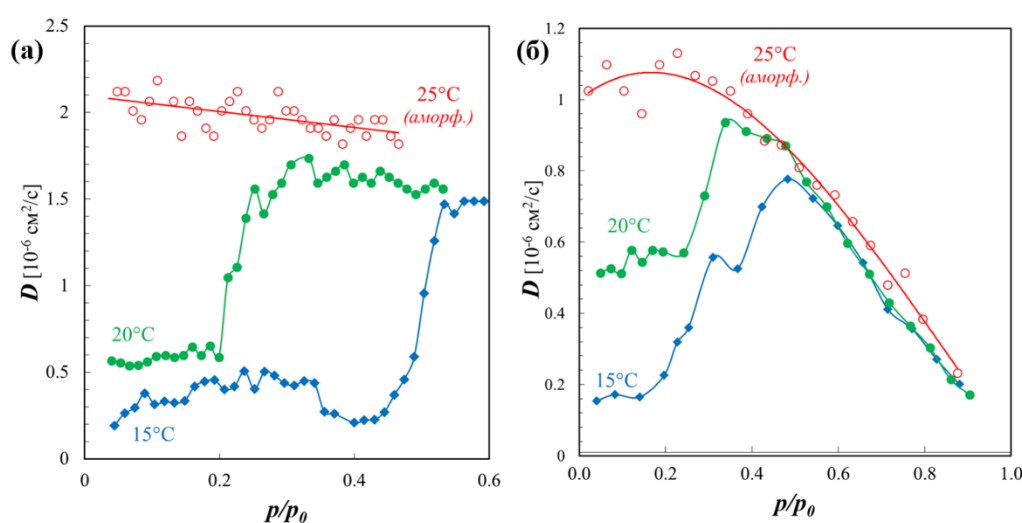


Рисунок 2. Коэффициенты диффузии этана (а) и *n*-бутана (б) в ПАМС-16.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИИХС РАН.

Литература

1. С.Е. Соколов, Е.А. Грушевенко, А.О. Малахов, Газопроницаемость мембран на основе кристаллизующегося полигексадецилметилсилоксана, Мембр. Мембр. Технол. (2025), **15**(3), 151.
2. R.D. Raharjo, B.D. Freeman, D.R. Paul, G.C. Sarti, E.S. Sanders, Pure and mixed gas CH₄ and *n*-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly (dimethylsiloxane), J. Membr. Sci. (2007), **306**(1-2), 75.
3. P.B. Rim, H.A.A. Rasoul, S.M. Hurley, E.B. Orlor, K.M. Scholsky, Rheological and thermal properties of poly (methylalkylsiloxane), Macromolecules (1987), **20**(1), 2.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА $Zr[BDC]-NH_2$ В КАЧЕСТВЕ РЕГЕНЕРИРУЕМОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ CO_2 В СИСТЕМЕ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Хоменко А.И.¹, Алехина М.Б.¹, Ерохин М.А.², Мавров В.А.², Белов А.Е.²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Миусская пл., 9, Москва, 125047, Россия.

² АО ГНЦ «Центр Келдыша», Онежская ул., д. 8, Москва, 125438, Россия
e-mail: sinhai95@mail.ru

Очистка газов от диоксида углерода с помощью цеолитов – широко распространенная операция. Она применяется в процессе разделения воздуха (0,03 об. % CO_2), при получении защитных газов (10-12 об. % CO_2) и при очистке воздуха (0,5-1,0 об. % CO_2), например, в космическом жизнеобеспечении. При очистке атмосферы космических станций от диоксида углерода для обеспечения жизнедеятельности космонавтов, а также на подводных лодках с повышенной автономностью плавания технически целесообразным является использование регенерируемых поглотителей CO_2 , позволяющих удалять диоксид углерода из воздуха при различных условиях. Поиск и исследование новых регенерируемых поглотителей CO_2 является актуальной задачей химической технологии.

В 90-ых годах прошлого столетия был открыт новый класс гибридных материалов – металлоорганические каркасные структуры (МОКС). Данный класс соединений представляет большой интерес для процессов адсорбции, так как обладает возможностью варьирования химического состава и гибкостью металлоорганического каркаса, что позволяет контролировать физико-химические свойства, в частности и адсорбционные свойства этих материалов.

В рамках данной работы рассматривается адсорбция диоксида углерода на экспериментальном образце МОКС $Zr[BDC]-NH_2$ со связующим. Образец был получен в ИФХЭ РАН на основе 2-аминотерефталевой кислоты ($H_2BDC-NH_2$) и $ZrCl_4$ путем сольвотермального синтеза, в качестве растворителя использован диметилформамид [1]. Гранулы МОКС $Zr[BDC]-NH_2$ имели сферическую форму со средним диаметром 4,9 мм.

Для элементного анализа образцов использовали метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Текстурные характеристики образца были рассчитаны на основе экспериментальной изотермы адсорбции азота при 77 К. Они составили: $S_{уд}$ по БЭТ = 468,4 м²/г, суммарный объем микро- и мезопор, определенный по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995, $V_s = 0,35$ см³/г, предельный объем микропор, рассчитанный по уравнению Дубинина-Астахова, $W_0=0,22$ см³/г.

Синхронный термический анализ образца МОКС Zr[BDC]-NH₂ показал, что структура МОКС устойчива до 150 °С.

С помощью модуля концентрирования диоксида углерода из воздуха при его содержании 0,5 % об. при 20 °С были получены выходные кривые адсорбции СО₂ на экспериментальном образце МОКС Zr[BDC]-NH₂ и сопоставлены с результатами, полученными на промышленном гранулированном цеолите NaX (Завод молекулярных сит «Реал Сорб», г. Ярославль) с различным содержанием воды в структуре. Результаты показали, что образец МОКС уступает по адсорбционной емкости по СО₂ промышленному цеолиту NaX при сопоставимых условиях термической регенерации адсорбентов и значениях расхода воздушной смеси.

Следует отметить, что сравнительные исследования проводились на газовой смеси с низким содержанием паров воды. В условиях повышенной влажности металлоорганические каркасы, в том числе исследуемый в настоящей работе Zr[BDC]-NH₂, могут показать повышенную эффективность относительно промышленных цеолитов за счет снижения затрат на регенерацию адсорбента.

Литература

1. Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V., Shiryayev A.A. ZrBDC-based Functional Adsorbents for Small-Scale Methane Storage Systems // Adsorption Science & Technology. 2022. Т. 1. С. 1–20.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА MIL-101(Cr) В КАЧЕСТВЕ АГЕНТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Осадчая Е.А.¹, Соловцова О.В.¹, Гринченко А.Е.¹, Пономарев И.В.¹,
Мещеряков С.В.², Школин А.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

² Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 119296, Москва, Ленинский проспект, 65, корп. 1.
e-mail: osadchaya.lizochka@mail.ru

Одной из ключевых проблем разработки нефтяных месторождений является снижение продуктивности скважин из-за гидрофобизации призабойной зоны пласта. Целью данной работы является создание и исследование металлоорганического каркаса (MOF) на основе хрома, способного изменять смачиваемость породы-коллектора с гидрофобной на гидрофильную для интенсификации добычи нефти [1].

В качестве перспективного материала для решения этой задачи был выбран металл-органический каркас MIL-101(Cr). Данный материал обладает высокой термической и химической стабильностью, а также развитой пористой структурой, что критически важно для работы в условиях пласта. Синтез MOF осуществляли сольвотермальным методом из соли гексагидрата хлорида хрома ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и терефталевой кислоты (H_2BDC) в среде диметилформамида [2]. Для изучения влияния температурного режима на формирование каркаса синтез проводили в интервале температур от 120 до 220 °С с шагом 20-30 °С. Готовые продукты представляли собой мелкодисперсные порошки характерного зелёного цвета.

Полученные образцы были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для определения характеристик пористой структуры, а также методом измерения краевого угла смачивания для оценки гидрофильно-гидрофобных свойств.

В ходе работы установлено, что температура синтеза критически влияет на развитие пористой структуры. Показано, что при температурах ниже 150 °С

формирование каркаса происходит не полностью, о чём свидетельствует низкая удельная поверхность (610 м²/г). Повышение температуры до 180-200 °С способствует росту кристалличности и развитию пористой структуры. Максимальные значения удельной поверхности (1770 м²/г) и общего объёма пор (0,62 см³/г) достигнуты при температуре 200 °С. Анализ изотерм адсорбции азота подтвердил наличие в образцах как микро-, так и мезопор. Измерение краевого угла смачивания исходных материалов показало их высокую гидрофильность (15-25°), что делает их перспективными для изменения смачиваемости породы в нефтяном пласте.

Для решения обратной задачи – разделения водонефтяных эмульсий – наиболее пористый образец (200 °С) был обработан композицией на основе силиконового эластомера, что привело к изменению характера смачиваемости: краевой угол увеличился до 135-140°. Это свидетельствует о приобретении материалом ярко выраженных гидрофобных и олеофильных свойств [3].

В результате проведённых исследований оптимизированы условия синтеза MIL-101(Cr) с максимальной удельной поверхностью. Показано, что, варьируя пост-синтетическую обработку, на основе одного материала можно получать как гидрофильные, так и гидрофобные формы. Новизна работы заключается в обосновании возможности использования гидрофильных форм MOF для смены смачиваемости пласта с целью увеличения нефтеотдачи, а гидрофобных – в качестве селективных сорбентов для систем нефтеподготовки.

Литература

1. Zou, M., Dong, M., Zhao, T. Advances in Metal–Organic Frameworks MIL-101(Cr). – Int. J. Mol. Sci., 2022. – Vol. 23. – 9396 p.
2. Chen, H., Zhao, W., Zeng, Y., Chen, G., Cui, M. Phase-transition function of mineralizer in the synthesis of porous chromium-benzenedicarboxylates. – Digest Journal of Nanomaterials and Biostructure, 2020. – Vol. 15. – P. 1037-1041.
3. Abdullah M. Abudayyeh, Lila A.M. Mahmoud, Valeska P. Ting, and Sanjit Nayak. Metal–Organic Frameworks (MOFs) and Their Composites for Oil/Water Separation / ACS Omega. – 2024. – Vol. 9 (48). – P. 47374-47394.

СОРБЦИЯ ПАРОВ НЕФТИ УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Попов А.С.^{1,2,3}, Левкина В.В.², Антонова А.А.², Пирогов А.В.², Савилов С.В.²

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия

³ ООО «ТД «ХимМед»

e-mail: aspopov.anchem.msu@mail.ru

В последние десятилетия антропогенная нагрузка на экосистемы значительно возросла, в том числе из-за участвовавших разливов нефти при добыче и транспортировке. Одним из перспективных и экономически эффективных методов быстрого скрининга нефтяных загрязнений является сорбция с использованием вторичного сырья. В частности, большой интерес представляет переработка рисовой шелухи — массового отхода агропромышленного комплекса — в углеродный адсорбент [1].

Целью данного исследования являлось изучение свойств сорбента, полученного из рисовой шелухи, и оценка его способности улавливать летучие органические соединения (ЛОС) нефти. В ходе работы были определены ключевые физико-химические параметры материала. Установлено, что удельная поверхность сорбента составляет примерно 590 м²/г. Структура образца является преимущественно мезопористой, с характерным диаметром пор в диапазоне от 2 до 10 нм. Элементный анализ поверхности выявил присутствие углерода, кислорода и азота, а также незначительные включения кремния и кальция.

В процессе эксперимента было изучено поведение сорбента во времени. Кинетика поглощения нефтяных паров наиболее точно описывается математической моделью псевдо-*n*-го порядка с порядком реакции 2.5 и максимальной емкостью материала 0.185 грамм углеводородов на грамм сорбента. Это указывает на сложный механизм сорбции нефтяных паров, меняющийся со временем. Дополнительно проведено сравнение кинетических параметров предложенного сорбента с коммерчески доступным сорбентом Tenax TA, показаны преимущества углеродного сорбента.

Методом хромато-масс-спектрометрии с термодесорбцией было определено оптимальное время экспозиции для пассивного улавливания паров, которое составило 200 минут. При этом была подтверждена воспроизводимость результатов в пределах допустимой погрешности метода. Однако анализ полноты десорбции показал, что даже после шести циклов обработки удается извлечь не более 80% поглощенных загрязнителей. Это свидетельствует о том, что эффективная регенерация материала затруднена, и его наиболее рационально использовать одноразово — например, для финальной очистки сточных вод или в качестве инструмента геохимического прогнозирования при поиске полезных ископаемых.

Литература

1. Arkhipova E.A., Novotortsev R.Y., Ivanov A.S., Maslakov K. I., Savilov S. V., K. I. Maslakov. Rice husk-derived activated carbon electrode in redox-active electrolyte – New approach for enhancing supercapacitor performance // *J Energy Storage*. 2022. Vol. 55. p. 105699.

ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Ушаков Н.В., Удоратина Е.В., Кучин А.В.

*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
167000, Россия, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
e-mail: ushakov-nv@chemi.komisc.ru*

Использование отходов ПЭТФ в качестве сырья для получения сорбентов нефтепродуктов позволяет снижать негативное воздействие на окружающую среду как от загрязнений отходами пластика, так и от разливов нефти. В связи с этим, растёт интерес к разработке новых способов получения сорбентов на его основе [1].

Среди методов гидрофобизации материалов известен метод модификации поверхности солями жирных кислот (ЖК), используемый ранее нами для гидрофобизации лигноцеллюлозных материалов и отходов растительного происхождения [2, 3]. Такая обработка приводит к осаждению на поверхности лигноцеллюлозных материалов алюминиевых мыл, что повышает их гидрофобность и олеофильность. Преимущество метода заключается в простоте исполнения и применении нетоксичных компонентов.

Цель данной работы заключалась в применении вышеописанного метода для гидрофобизации синтетических нетканых полотен, состоящих из переработанного ПЭТФ, и оценке адсорбционных способностей полученных сорбентов по отношению к нефтепродуктам.

Для гидрофобизации были использованы образцы иглопробивного полотна (шифры С1 и С2) с разной поверхностной плотностью (таблица 1). В качестве контрольного образца был выбран коммерческий сорбент из перфорированного полипропиленового полотна (шифр К, таблица 1).

Гидрофобизацию полотен производили методом пропитки в растворе натриевых солей ЖК с концентрациями 0,1 и 0,2 г/л. После выдержки полотен в рабочем растворе в течение 1 ч при перемешивании и нагреве до 60 °С, соли жирных кислот осаждали на полотно, путём добавления эквимольного количества алюмокалиевых квасцов, растворённых в небольшом объёме воды. После гидрофобизации полотна высушивали до воздушно-сухого состояния.

В результате обработки на поверхности волокон образуется гидрофобный осадок, что видно на микрофотографиях, сделанных методом СЭМ (рис. 1). Для характеристики нефтепоглощения (предельного и с водной поверхности) использовалось дистиллятное масло марки И-8А в качестве модельного нефтепродукта. Сорбционные характеристики полученных сорбентов приведены в таблице 1.

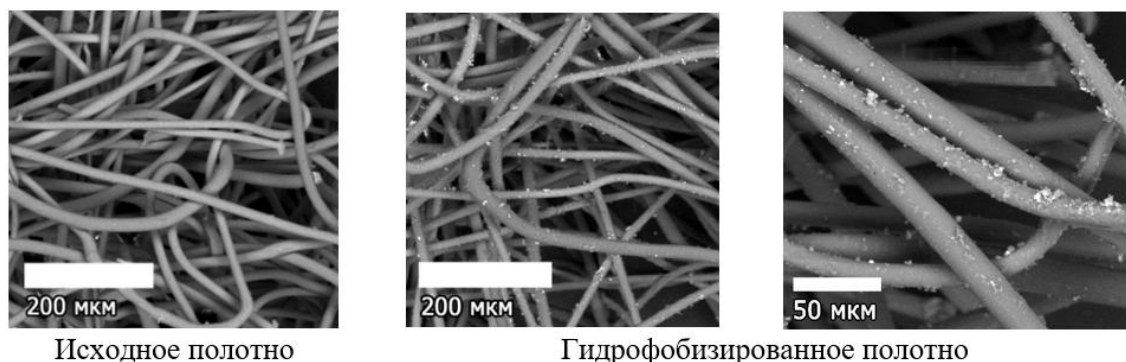


Рис. 1. Микрофотографии полотен (С2)

Таблица 1. Свойства нетканых полотен и сорбентов на их основе

Шифр	Поверхностная плотность, г/м ²	Концентрация солей ЖК, г/л	Водопоглощение, г/г	Предельное нефтепоглощение, г/г	Нефтепоглощение с водной поверхности, г/г
К	220	–	0,60	13,90	5,29
С1	180	–	0,37	43,60	–
С1-1		0,1	0,07	39,10	3,72
С1-2		0,2	0,06	39,30	3,98
С2	70	–	0,52	13,10	–
С2-1		0,1	0,10	11,40	9,54
С2-2		0,2	0,11	12,50	9,85

По данным нефте- и водопоглощения видно, что проведённая обработка значительно снижает водопоглощение образцов, которые сохраняют свою плавучесть как в исходном, так и в насыщенном виде, что позволяет их использовать на водной поверхности. Показатели нефтепоглощения, в зависимости от типа полотна, находятся на том же уровне, что и показатели коммерческого сорбента, или превосходят их.

Таким образом, обработка, применяемая для гидрофобизации лигноцеллюлозных субстратов, может успешно использоваться для гидрофобизации нетканых материалов из волокон ПЭТФ. Наибольшую эффективность при сорбции с водной поверхности показали сорбенты,

полученные на основе полотна с поверхностной плотностью 70 г/м², наибольшее предельное нефтепоглощение продемонстрировали сорбенты на основе полотна с поверхностной плотностью 180 г/м². По полученным результатам оформлена и подана заявка на патент РФ [4].

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках госзадания института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН №125020501549-2.

Литература

1. A.T. Hoang, X.P. Nguyen, X.Q. Duong, T.T. Huynh. Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: a review. Environmental Science and Pollution Research. 2021. Vol.28. P.28876-28910.
2. Кучин А.В., Магий М.Ю., Демин В.А., Куковицкий Б.Ф., Давыдов В.Д. Способ получения абсорбента для очистки водных поверхностей от загрязнений нефтью, нефтепродуктами и органическими растворителями. 1997. Патент РФ № 2097123.
3. Ушаков Н.В., Удоратина Е.В., Кучин А.В. Гидрофобизированные порошки из лигноцеллюлозного сырья. Химия и технология растительных веществ. 2024. С.196.
4. Ушаков Н.В., Удоратина Е.В., Кучин А.В. Сорбент нефтепродуктов на основе нетканых полотен и способ его получения (варианты) // Заявка на изобретение №2025121226 приоритет от 01.08.2025.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАМЕННОУГОЛЬНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Тюфякова Д.С.¹, Цуканова А.Н.¹, Глушанкова И.С.², Фарберова Е.А.²

¹ АО «Сорбент», 614042, г. Пермь, Пермский край, ул. Гальперина, д.6

² ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614900, г. Пермь, Пермский край, Комсомольский проспект, д.29
e-mail: tyufyakova02@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей промышленной экологии является очистка сточных вод от нефтепродуктов и растворенных органических соединений. Нефтедержащие сточные воды подвергаются очистке от взвешенных примесей, нефтепродуктов и ароматических углеводородов в напорных углесорбционных фильтрах. В фильтрах в качестве сорбента используются активированные угли различного происхождения: кокосовые, каменноугольные.

Известно, что на большинстве нефтеперерабатывающих предприятий для очистки стоков используют кокосовый активированный уголь, так как данный уголь считается наиболее прочным и имеет более развитую удельную площадь поверхности. Тем не менее, активированный уголь, произведённый из скорлупы кокосового ореха, не всегда обладает необходимыми характеристиками и эксплуатационными свойствами для эффективной очистки сточных вод, при этом он характеризуется высокой стоимостью (примерно в 2 раза выше в сравнении с дробленным активированным углем на каменноугольной основе).

В связи с этим целью данного исследования является выбор активированного угля, который наиболее эффективно очищает промышленные сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий.

В рамках данной работы проведены сравнительные исследования свойств активированных углей на кокосовой и каменноугольной основе на примере торговых марок КАУСОРБ и ДАУСОРБ соответственно, выпускаемых АО «Сорбент», исследованы их пористая структура и физико-химические свойства. Режимы измерений, условия проведения анализа, используемое аналитическое оборудование соответствовали рекомендациям учебно-

методического пособия [1]. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства и параметры пористой структуры активированных углей

Показатель	КАУСОРБ	ДАУСОРБ
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м ² /г	805,6	880,6
Объем мезопор по методу ВЖ, см ³ /г	0,022	0,079
Объем микропор по методу ДР, см ³ /г	0,403	0,417
Полуширина пор по методу ДР, нм	0,67	0,79
Массовая доля общей золы, %	2,5	12,1
Массовая доля водорастворимой золы, %	2,4	0,1

По результатам анализа можно сделать вывод, что исследуемые сорбенты обладают развитой микропористой структурой и высокой удельной поверхностью. Однако микропоры активного угля ДАУСОРБ крупнее микропор кокосового угля КАУСОРБ – полуширина микропор составляет 0,79 и 0,67 нм соответственно. Уголь марки ДАУСОРБ содержит супермикропоры (0,7-1,6 нм), а также обладает большим объемом мезопор (0,079 см³/г), что превышает содержание мезопор активированного кокосового угля в 3 раза. А также несмотря на более высокое содержание общей золы в активном угле из каменноугольного сырья (12,1 %), ее водорастворимая часть составляет 0,1 %, что в 24 раза ниже, чем в активном угле из скорлупы кокосового ореха (2,4 %). Исследован состав зольной части активированных углей и установлено, что в водорастворимой части золы активированного угля на каменноугольной основе в 5,65 раз меньше соединений кремния и в 18 раз ниже содержание хлорид-ионов.

Для оценки возможности замены активированного угля КАУСОРБ на ДАУСОРБ были проведены исследования сорбционной очистки сточных вод в динамическом режиме. Адсорбцию примесей осуществляли в двух параллельно работающих адсорбционных колонках диаметром 8 мм (площадь фильтрации - 0,5 см²) и высотой слоя сорбента 200 мм, объем активированного угля в колонке – 10 см³, скорость фильтрации 6 м/час. В ходе эксперимента пробы очищенной воды отбирали через каждые 3–4 часа. Эффективность очистки оценивали по

показателям химического потребления кислорода (ХПК), цветности, содержанию нефтепродуктов, ароматических углеводородов (бензол, толуол). На основе полученных данных определили ресурс работы фильтров. Результаты анализов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сорбционные характеристики активированных углей

Характеристика	Результат анализа для марки	
	ДАУСОРБ	КАУСОРБ
ХПК исходной воды, мг/дм ³	220±33	
Объем сточных вод до проскока, см ³ (колоночные объемы)	560 (56)	502 (50)
Объем сточных вод до полного проскока, см ³ (колоночные объемы)	1580 (158)	1380 (138)
Полная динамическая емкость активированного угля, мг ХПК/см ³	23,0	19,0
Содержание ароматических соединений в исходной воде: – Бензол, мг/дм ³ – Толуол, мг/дм ³	0,00550 0,00600	
Содержание ароматических соединений в первой порции очищенной воды: – Бензол, мг/дм ³ – Толуол, мг/дм ³	0,00065 н/о	0,00019 0,00030
Ресурс работы фильтра до промывки: – При ХПК сточной воды 80 мг/дм ³ – При ХПК сточной воды 40 мг/дм ³	3480 м ³ 40,6 ч 6900 м ³ 80,5 ч	2800 м ³ 32,7 ч 5500 м ³ 64,2 ч

Проведенные исследования показали, что активный уголь ДАУСОРБ обеспечивает глубокую очистку сточных вод от ароматических соединений бензола, толуола и снижение показателя ХПК до нормативных требований к качеству очищенной воды. Более высокая эффективность угля марки ДАУСОРБ по сравнению с углем марки КАУСОРБ объясняется более универсальной пористой структурой. Наличие мезопор и большой размер микропор обеспечивает эффективную сорбцию крупных органических молекул

(нефтепродукты) и низкомолекулярных ароматических соединений (бензол, толуол). Использование активированного угля на каменноугольной основе для доочистки биохимически очищенных сточных вод не вызывает вторичное загрязнение сточных вод и не снизит качество очищенной воды благодаря низкому содержанию водорастворимой золы. Применение данного угля позволит увеличить ресурс эксплуатации сорбционных фильтров в 1,25 раза.

Таким образом, активированный уголь марки ДАУСОРБ может быть рекомендован в качестве эффективного сорбента для глубокой доочистки сточных вод сложного химического состава, содержащих нефтепродукты и ароматические органические соединения.

Литература

1. Тиньгаева Е.А., Фарберова Е.А., Кузьминых К.Г., Першин Е.А., Максимов А.С., Смирнов С.А., Казанцев А.Л., Потапов И.С., Чучалина А.Д., Першина М.В. Методы анализа углеродных сорбционных материалов и сырья для их получения: учебно-методическое пособие. – Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2022. – 58 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИДОННЫХ ОСАДКОВ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Яковлева А.А., Немчинова Н.В., Силушкин А.А.

*Иркутский научно-исследовательский технический университет, 664074
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,
e-mail: ayakovistu@mail.ru*

Представляемые в данном сообщении результаты получены в продолжение работы, начатой ранее [1]. Целью данного этапа было изучение влияния размеров дресвяно-щебенистых частиц на механизм седиментационного расслаивания взвесей, утяжеленных маслянистыми пленками.

Объектами исследования служили образцы дресвяно-щебенистых отложений, отобранные в прибрежной зоне Черного моря вблизи с. Широкая Балка (Краснодарский край), где некоторое время назад произошел крупномасштабный разлив мазута.

Изначально образцы представляли собой материал, содержащий до 50 % частиц в виде остроугольных пластинок в «нативной» форме, т. е. без каких-либо химических или физических воздействий. Интерес представляет влияние размера твердых частиц на механизм осаждения в условиях контролируемых размеров. Для этого природные образцы были измельчены механически и разделены на фракции с помощью ситового анализа.

Седиментационные исследования проводили в цилиндрических пробирках с пробками и делениями, куда помещали суспензии с частицами строго определенных размеров соответственно фракциям стандартных сит (мм):

< +0,1	0,25/+0,1	+0,5/+0,25	+1/+0,5	+2/+1	+5/+2	> +5
--------	-----------	------------	---------	-------	-------	------

Как и в предыдущих опытах, через определенные промежутки времени сравнивали высоту осадка и его характер. Концентрацию модельного раствора на основе коммерческого моторного масла определяли по требованиям Приложения ПНД Ф 14.1:2:4.5-95. На рис. 1 приведены зависимости высоты осадка в различных средах (воде и эмульсии моторного масла) для некоторых фракций твердой фазы.

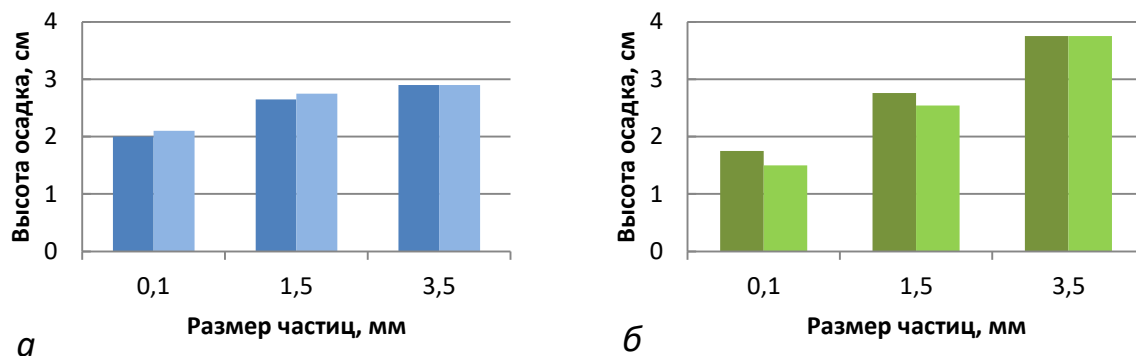


Рис. 1. Осадки в воде (а) и эмульсии моторного масла (б): темное – через 2-3 мин, светлое – через 5 минут

Анализ свидетельствует, что самая крупная фракция зерен дает результаты, схожие с полученными ранее и в воде, и в эмульсии, то же самое характерно для осаждения мелкозернистых фракций в воде. При этом осаждение из суспензий, в которых твердые частицы находятся в узком размерном диапазоне, дает более плотные осадки, поскольку имеется возможность формирования более совершенной упаковки.

Однако осаждение таких фракций в эмульсиях связано с интересными фактами формирования маслянистых пленок. Проявляются они в том, что адгезионные силы, обеспеченные притяжением адсорбционных центров на поверхности кристаллических структур, и когезионные силы, обеспечивающие целостность маслянистых пленок, находятся в сложном соотношении, изучение этих закономерностей в настоящее время продолжается.

Литература

1. Яковлева, А.А., Филева Т.С., Штельмах С.И. Моделирование образования придонных осадков в условиях загрязнений нефтепродуктами (на примере прибрежных отложений), XXI Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», Москва, 2025, стр. 240-242.

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРВОНА ДО КАРВАКРОЛА НА 1,1% Au/Al₂O₃

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В.

*ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 153000, г. Иваново, Российская Федерация
e-mail: osadchayatyu@gmail.com*

Важнейшей проблемой катализа является разработка эффективных подходов для региоселективного гидрирования функциональных групп в многофункциональных органических субстратах, например селективного гидрирования экзоциклической группы -C=C- в присутствии сопряженной карбонильной группы [1]. Разработка методов региоселективного гидрирования данных соединений представляет большой интерес в связи с практической важностью образующихся продуктов [2].

Глобальный спрос на потребление тонких химических веществ, производство которых зависит от невозобновляемых источников топлива, и экологические проблемы, связанные с коммерческими процессами, привели к пересмотру альтернативных производственных маршрутов с использованием возобновляемого сырья. При мировом производстве 1×10^{11} тонн в год биомасса представляет собой потенциальную альтернативу [3]. Карвон — это полиненасыщенный монотерпеноид (группа -C=O, экзо- и эндо-C=C), получаемый с низкими затратами путем паровой дистилляции масла мяты или нитрозохлорирования лимонена, полученного из цитрусовых [4].

Цель настоящей работы заключалась в максимизации выхода карвакрола из карвона с использованием катализатора Au/Al₂O₃, селективного в интервале температур 423-573К и давлении до 35 атмосфер.

Реакция карвона с водородом приводит к образованию ряда продуктов (см. рис. 2.1), находящих применение в ароматизаторах, пищевой промышленности и фармацевтике [5]. Ряд продуктов, образующихся в результате атаки водорода на экзо-, эндо- C=C или обе функциональные группы, - карвотанацетон, карвоментон, дигидрокарвон и карвоментол соответственно (пути I-III на рис. 2.1), также определяется продукт изомеризации карвона -

карвакрол. Карвакрол является важным активным противоопухолевым и антипролиферативным компонентом фармацевтических препаратов.

Было установлено, что образование карвакрола происходит через дегидроизомеризацию карвотанацетона (путь IV на рис. 1), образующегося на границе раздела металл/носитель.

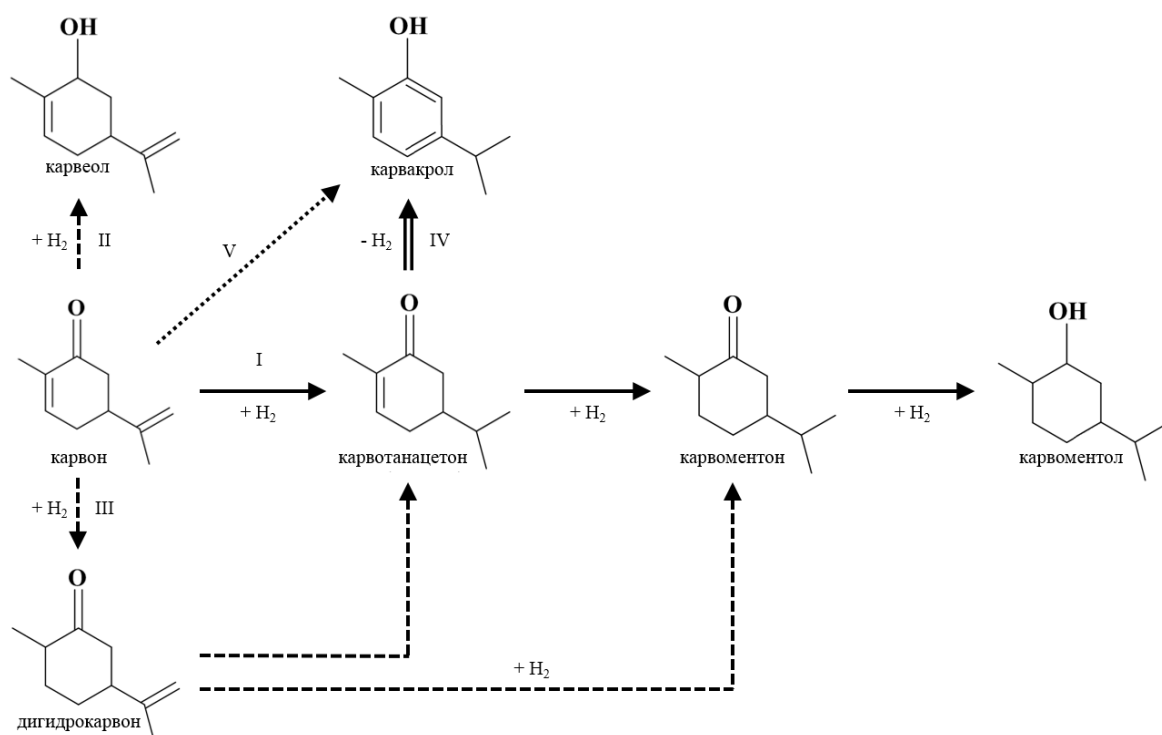


Рис. 1. Предполагаемая последовательность реакций, протекающих при гидрировании карвона в карвоментол (маршрут I, сплошная стрелка), карвеол (маршрут II, штриховая стрелка), дигидрокарвон (маршрут III, штриховая стрелка) и карвакрол (маршрут IV, двойная стрелка и V, пунктирная стрелка).

Повышение активности часто объясняется наличием участков вдоль границы раздела металл/носитель, где адсорбированные частицы взаимодействуют как с металлом, так и с носителем [6]. Мы предположили, что на металле образуется новый промежуточный продукт с насыщенным экзоциклическим $-C=C-$, за которым следует разрыв связи $C-N$ в кольце, образующий двойной ненасыщенный кольцевой промежуточный продукт. Образование карвакрола, по нашему мнению, происходит путем миграции двойной связи карвона, посредством взаимодействия экзо- $C=C$ -группы с катализатором [7]. Предварительно диссоциированный водород на металле

образует реактивный атомарный водород, который атакует экзо-двойную связь. Это приводит к образованию аллильного промежуточного соединения, которое подвергается элиминации водородом с миграцией связи и кето-енольной таутомеризацией с образованием карвакрола.

Установлены рекомендуемые условия гидрирования карвона до карвакрола – катализатор Au/Al₂O₃, температурный интервал 423-573 К и атмосферное давление водорода. Показано, что селективность по карвакролу в этих условиях достигает 60%.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-20064).

Литература

8. Hydrogenation of Citral Over Carbon Supported Iridium Catalysts/ H. Bernas, I. Simakova, P. Mäki-Arvela, I. Prosvirin, R. Leino, D.Yu. Murzin // *Catalysis Letters*. 2012. V. 142. P. 690-697. DOI: [10.1007/s10562-012-0809-1](https://doi.org/10.1007/s10562-012-0809-1).
9. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts/.
10. P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Yu. Murzin // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 292. P. 1-49. DOI:[10.1016/j.apcata.2005.05.045](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.045).
11. M. Fantini, Biomass Availability, Potential and Characteristics, in: M. Rabaçal, A.F. Ferreira, C.A.M. Silva, M. Costa (Eds.), *Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation*. – Cham: «Springer International Publishing», 2017, С. 21–54.
6. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavor industry / J.L. Bicas, A.P. Dionísio, G.M. Pastore // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 9. P. 4518–4531. DOI:[10.1021/cr800190y](https://doi.org/10.1021/cr800190y).
7. Transformation of terpenes into fine chemicals/ W. Schwab, C. Fuchs, F.-C. Huang// *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2013. V. 115. P. 3–8. DOI:[10.1002/ejlt.201200157](https://doi.org/10.1002/ejlt.201200157).
8. Metal-support boundary sites in catalysis/ K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál// *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. V. 162. P. 1–15. DOI: [10.1016/S0926-860X\(97\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00243-3)
9. Acetylene and Ethylene Hydrogenation on Alumina Supported Pd-Ag Model Catalysts/ A.M. Doyle, S.K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund// *J. Catal.* 2004. V. 223. P. 444–453. DOI: [10.1007/s10562-006-0041-y](https://doi.org/10.1007/s10562-006-0041-y).

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

Хохлачев С.П.^{1,2}, Самонин В.В.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sergei.hohla4eff@yandex.ru

Традиционно, адсорбенты, применяемые в динамических процессах очистки и разделения газов, используются в виде насыпной шихты гранул. Насыпная шихта имеет ряд недостатков, основные из которых: высокий перепад давления, истираемость гранул, слаборегулируемая порозность, затрудненный теплообмен. Данные ограничения могут быть преодолены путем создания блочных сорбционно-активных изделий.

Современные способы получения основаны на экструзии пасты через фильеру с определенными геометрическими характеристиками с дальнейшей термообработкой, активацией или нанесением сорбционно-активного материала. Экструзионные технологии сложны, имеют ограничения по геометрии изделий. В данной работе предлагается использовать методы аддитивных технологий (3D печати) для получения сорбционно-активных блочных углеродных изделий различной геометрии.

В качестве аддитивной технологии выбрана технология селективного лазерного спекания порошков. В качестве исходного сырья предлагается использовать антрацит (высокоуглеродистый наполнитель) и порошкообразные новолачные фенолформальдегидные смолы с отвердителем (связующее). Выбор данного исходного сырья обусловлен: высоким выходом углерода после стадии карбонизации, отсутствием пластического состояния во время процесса карбонизации, малым объемом макропор в углеродном остатке после карбонизации, доступностью сырья. В данной работе в качестве связующего использовался пульвербакелит марки СФП-011Л с содержанием уротропина 6-10 % мас. Антрацит был получен от АО «Сибирский Антрацит» с зольностью 4 % мас.

Технология получения блочных сорбирующих изделий состоит из следующих этапов: 1. Измельчение антрацита; 2. Смешение антрацита с

порошкообразным связующим; 3. 3D печать; 4. Термообработка изделия с целью окончательной сшивки смолы; 5. Карбонизация; 6. Парогазовая активация.

В ходе оптимизации состава и параметров 3D печати установлено, что наилучшее качество изделий (меньше всего дефектов и достаточная прочность) достигается при содержании в смеси 60 % мас. антрацита и 40 % мас. СФП-011Л и удельной мощности лазера 0,064-0,096 Дж/мм³. При значительном отклонении параметров происходит либо вспучивание изделий, либо не достигается достаточная прочность для использования.

Также было исследовано влияние гранулометрического состава антрацита на качество печати изделий. Было исследовано две фракции антрацита: фракция 1-50 мкм с преобладанием фракции 5 -30 мкм и фракция 63 – 125 мкм. При использовании антрацита мелкой фракции сильно ухудшается сыпучесть порошковой композиции, а при превышении фракции в 100 мкм приводит к увеличению толщины слоя, в обоих случаях повышается дефектность изделий на стадии 3D печати. Оптимальная фракция антрацита должна составлять 40-80 мкм.

Анализ пористой структуры изделий методами пикнометрии, ртутной порометрии, и сканирующей электронной микроскопии показал, что карбонизованные изделия обладают большим объемом макропор. При этом объем пор более 100 мкм составляет порядка 0,35 см³/г для всех исследуемых образцов, объем пор 100-13 мкм составляет порядка 0,32-0,42 см³/г. Объем пор с размерами 1,5 мкм – 0,6 нм для всех карбонизованных изделий остается постоянным.

Таким образом, на данный момент главной задачей оптимизации технологии получения изделий стоит устранение паразитной макропористости, которая образуется на стадии 3D печати и последующей термообработки вне зависимости от фракции порошка и параметров 3D печати.

Финансирование и благодарности

Авторы выражают благодарность инжиниринговому центру Санкт-Петербургского технологического института (технического университета) за помощь в проведении исследований.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГЕЛИЯ

Куприянов М.Ю., Ян Л., Мирошкин А.С.

*Московский государственный технический
университет им. Н. Э. Баумана, 105005 Москва, Россия
e-mail: miroshkin@bmstu.ru*

Очистка гелия до уровня примесей ppb с помощью низкотемпературной адсорбции является перспективным направлением ввиду большой емкости сорбента по водороду, а также возможности очистки гелия от неона [1].

Исследование процесса адсорбционной очистки сводится к решению задачи динамики адсорбции, то есть к получению выходных кривых. Общих решений для задачи динамики адсорбции для произвольных изотерм нет [2]. Поэтому, в данной работе была разработана схема и конструкция лабораторной установки для получения выходных кривых для температур от 20 К в области давлений до 20 бар. Температурный уровень в 27 К был обусловлен существенно большей емкостью сорбентов по удаляемым примесям, а также возможностью термостатирования сорбента с помощью жидкого неона. В качестве источника холода использовался криорефрижератор Гиффорда-Макмагона с возможностью термостатирования от 20 К и холодопроизводительностью 8 Вт.

Использование специальной системы напуска газа для гелиево-ионизационного детектора, то есть применение детектора в формате поточного газоанализатора, позволило получить выходные кривые с проскоковой концентрацией по примеси водорода < 1 ppb. Для обнаружения примеси неона использовался плазмо-эмиссионный детектор.

В результате экспериментов была определена динамическая емкость цеолита СаА по примесям водорода и неона на температурном уровне 27 К. Подтверждена стационарность фронта адсорбции на разной длине слоя сорбента. Были получены новые данные по влиянию основного компонента гелия в диапазоне температур 25-33 К [3] на емкость по исследуемому компоненту водороду.

Литература

1. *Борзенко Е.И., Зайцев А.В., Игнатов Ю.Я.* Установки и системы низкотемпературной техники. Адсорбционные технологии криогенной техники: Моногр. СПб., 2015. 176 с.
2. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.:Химия, 1984. 592 с.
3. *Кирилов И.И.* Исследование процессов в адсорбционных системах низкотемпературной очистки гелия для крупных комплексов криогенного обеспечения сверхпроводящих объектов. Диссертация ... кандидата технических наук: 05.04.03. - Балашиха, 1995. - 197 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С ИХ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р.

*ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России»,
141435, Московская область, г. Химки, Россия
e-mail: s.bulkin@agz.50.mchs.gov.ru*

Загрязнение водных объектов стойкими хлорорганическими соединениями [1], к числу которых относится широко применяемый в сельском хозяйстве гербицид пиклорам (4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота), представляет серьезную экологическую проблему. Адсорбция на углеродных материалах является одним из наиболее эффективных методов удаления подобных загрязнителей. Эффективность сорбции определяется не только текстурными характеристиками материала (удельной поверхностью, пористостью), но и его химическими свойствами – наличием поверхностных функциональных групп и кислотно-основными характеристиками, интегральным выражением которых служит точка нулевого заряда (pH_{pzc}). В научной литературе [2, 3] недостаточно систематических исследований, позволяющих количественно разделить вклад электростатических взаимодействий, контролируемых pH_{pzc} , и специфических взаимодействий, обусловленных функциональными группами [4], в общую адсорбционную эффективность. Для амфотерного соединения пиклорама, способного существовать в различных ионных формах в зависимости от pH среды, этот вопрос остается особенно актуальным.

Целью настоящей работы являлось установление количественных взаимосвязей между кислотно-основными характеристиками (pH_{pzc}), химической природой поверхности (составом функциональных групп), текстурными параметрами углеродных сорбентов различного происхождения и их адсорбционной активностью (кинетикой и равновесной емкостью) в отношении гербицида пиклорама.

В качестве объектов исследования были выбраны четыре углеродных материала с контрастными поверхностными свойствами: активированный уголь из скорлупы кокосового ореха (АУКО), мезопористый сорбент МНУМ-2, активированный уголь из скорлупы ореха макадамии МО-800-60 и макропористый углеродный материал Сибунит.

Результаты показали, что исследуемые сорбенты обладают широким диапазоном значений pH_{pzc} (от 4,80 для АУКО до 8,50 для МНУМ-2) при сопоставимо высокой удельной поверхности. Данные ИК-спектроскопии и элементного анализа подтвердили наличие на поверхности АУКО значительного количества кислотных кислородсодержащих групп (карбоксильных, фенольных), тогда как поверхность МНУМ-2 характеризовалась основными свойствами, а Сибунит – минимальным содержанием поверхностных оксидов.

Кинетические исследования адсорбции пиклорама выявили четкую обратную корреляцию между временем достижения адсорбционного равновесия и значением pH_{pzc} сорбента. Полученная зависимость объясняется электростатическими взаимодействиями: при рабочем pH раствора (5,5-6,0) поверхность сорбентов с pH_{pzc} выше этого значения заряжена положительно, что обеспечивает притяжение анионных форм пиклорама и ускоряет процесс.

Напротив, отрицательно заряженная поверхность АУКО создает электростатический барьер, существенно замедляющий диффузию молекул к активным центрам. Анализ равновесной адсорбционной емкости показал отсутствие прямой корреляции как с pH_{pzc} , так и с удельной поверхностью.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что высокая равновесная емкость АУКО обусловлена преобладанием специфических неэлектростатических взаимодействий. Присутствующие на его поверхности в большом количестве кислотные кислородсодержащие группы способны образовывать прочные водородные связи с аминогруппами пиклорама, а ароматическая структура углеродной матрицы обеспечивает эффективные π - π взаимодействия с ароматическим ядром молекулы гербицида. Совокупность этих факторов, несмотря на неблагоприятную электростатику, обеспечивает высокую энергию связи и, как следствие, значительную равновесную емкость.

Для МНУМ-2 доминирующим механизмом является электростатическое притяжение положительно заряженной поверхности к анионным формам пиклорама, что в сочетании с развитой мезопористой структурой обеспечивает как высокую скорость, так и значительную емкость. Относительно высокая емкость Сибунита при минимальной удельной поверхности и отсутствии функциональных групп объясняется, вероятно, дисперсионными взаимодействиями и возможностью полимолекулярной адсорбции в макропорах. Низкая емкость МО-800-60 связана с отсутствием как сильных электростатических, так и выраженных специфических взаимодействий.

Научная новизна исследования: показано, что кинетика адсорбции пиклорама в значительной степени контролируется значением pH_{pzc} сорбента через электростатические взаимодействия, тогда как равновесная емкость определяется синергией текстурных параметров и наличия специфических функциональных групп, обеспечивающих дополнительные каналы связывания.

Практическая значимость: обоснование критериев направленного выбора углеродных адсорбентов для решения конкретных задач водоочистки. Для ситуаций, требующих быстрого удаления загрязнителя целесообразно применение сорбентов с высоким значением pH_{pzc} . Для задач глубокой очистки до предельно низких концентраций предпочтительны микропористые материалы с кислотной поверхностью.

Таким образом, полученные результаты вносят вклад в фундаментальные представления о взаимосвязи структуры и свойств углеродных адсорбентов и создают основу для целенаправленного синтеза материалов с заданными характеристиками для эффективного удаления стойких органических загрязнителей из водных сред.

Литература

1. F.P. Carvalho, Food Energy Secur (2017) **Vol. 6**, P. 48.
2. M.Danish, T.Ahmad, Renewable Sustainable Energy Rev. (2018) **Vol. 87**, P. 1.
3. Р.М. Мироненко, В.А. Лихолобов, О.Б. Бельская, Успехи химии (2022) **Т. 91**, № 1. С. 78.
4. Н.Р. Boehm, Carbon (2002) **Vol. 40**, P. 145.

ВЛИЯНИЕ МАССЫ СОРБЕНТА НА АДСОРБЦИЮ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ГЕРБИЦИДА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р.

*ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России»,
141435, Московская область, г. Химки, Россия
e-mail: s.bulkin@agz.50.mchs.gov.ru*

Загрязнение гидросферы стойкими органическими загрязнителями, к которым относят хлорсодержащие гербициды, представляют одну из актуальных проблем современности [1]. Технология адсорбции на углеродных сорбентах являются одним из наиболее надежных, экономичных и универсальных методов глубокой очистки воды от органических загрязнителей [2].

Изучение кинетики адсорбции по изменению концентрации 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты во времени при различных варьированиях массы адсорбента проводили из водных растворов. Величину адсорбции q (масса адсорбированной кислоты, приходящейся на 1 г адсорбента) рассчитывали по формуле:

$$q = (C_0 - C_t) \times V / m_c, \quad (1)$$

где m_c – масса МНУМ-2, г, V – объем раствора, л, C_0 и C_t – концентрация 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты, мг/л, в начале опыта и через время t , ч.

Степень извлечения 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты определяли в процентном отношении по уравнению (2):

$$y = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где y – степень извлечения 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты, %, C_0 и C_e – концентрация 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты, мг/л, в начале опыта и через 8 ч после начала процесса сорбции.

Зависимость степени извлечения 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты от соотношения массы адсорбента к объему раствора представлена на рис. 1.

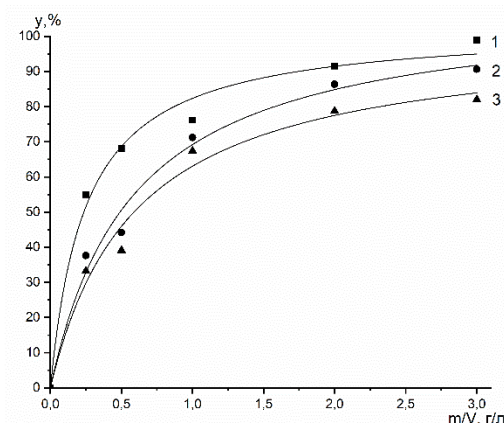


Рис. 1. Степень извлечения 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты на МНУМ-2 из раствора C_0 , мг/л: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200

Достижение степени извлечения 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты более 40% наблюдается уже при значении 0.5 г/л. Дальнейшее увеличение соотношения массы сорбента к объему раствора от 1.0 до 2.0 г/л приводит в среднем к приросту значений более, чем на 15% для начальных концентраций от 20 до 200 мг/л. Также отметим, что 50% извлекаемого адсорбата приходится на соотношение массы сорбента к объему в диапазоне от 0.2 до 2.0 г/л, а 90% наблюдается при соотношении 3.0 г/л

За 8 часов адсорбции наблюдается извлечение адсорбата более 60% при значении начальной концентрации 100 мг/л и соотношении массы адсорбента к объему раствора 1.0. Предполагаем, что для достижения полной или близкого к полному значению степени извлечения адсорбата необходимо увеличение соотношения массы сорбента к объему раствора сорбата более 3.0 г/л для исследуемого диапазона концентраций.

Выводы

Схожесть порометрических характеристик использованных адсорбентов предполагала близкие значения сорбционных параметров при извлечении 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновой кислоты из водных растворов. Однако проведенные исследования показали различие в достижении адсорбционного равновесия за одинаковые интервалы времени, что возможно связано с разным значением потенциала рН точки нулевого заряда для данных сорбентов.

Изученные адсорбенты обладают разными характеристиками порядков

реакций. Вероятно, это связано с наличие функциональных групп, а также разными типами взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента.

Литература

1. В. И. Старцев, В. М. Мухин, В. А. Абубикеров, *АгроЭкоИнженерия* (2024) № 3, С. 109.
2. S.A. Bulkin, M.D. Vedenyapina, L.R. Sharifullina, A.K. Rakishev, E.D. Sterltsova, *Solid Fuel Chemistry*. (2025) **Vol. 59**, P. 150.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ХЛОРИДНЫХ СРЕД НА ЭФФЕКТ АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ

Чурюкина С.В.¹, Козлов И.А.², Петухова Г.А.²,
Дмитриенкова А.Г.², Сухов Ф.И.¹, Чамова Ю.А.³

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет транспорта" (РУТ (МИИТ)), Москва, Россия

² 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

³ ООО «Экологистика», Москва, Россия

*e-mail: cnn.67@mail.ru

В данной работе провели исследование влияния на бетоны особых пропиток ИФХАН-80 при одновременном воздействии на них циклов замораживания и оттаивания при температурах -12°C и $+28^{\circ}\text{C}$ и хлоридных реагентов разной концентрации, параллельно проводя опыты с образцами бетонов без пропитки (см. рис. 1а – г; 2а – г).



Рисунок 1а – Образцы бетона без пропитки в 2% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 2а – Образцы бетона с пропиткой в 2% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 1б – Образцы бетона без пропитки в 4% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 2.б – Образцы бетона с пропиткой в 4% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 1в – Образцы бетона без пропитки в 8% растворе 3-компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 2в – Образцы бетона с пропиткой в 8% растворе 3-компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 1г – Образцы бетона без пропитки в 12% растворе 3-компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).



Рисунок 2г – Образцы бетона с пропиткой в 12% растворе 3-х компонентной модели противогололедного реагента, при циклических испытаниях (14 циклов).

При таких же условиях были испытаны образцы бетонов в дистиллированной воде при одновременном воздействии циклов замораживания-оттаивания с пропиткой и без нее (см. рис. 3а, б).



Рисунок 3а – Образцы бетона в дистиллированной воде, без пропитки, при циклических испытаниях (перепад температур с + на -, 25 циклов).

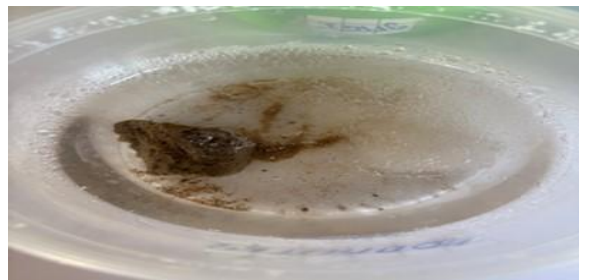


Рисунок 3б – Образцы бетона в дистиллированной воде, с пропиткой при циклических испытаниях (перепад температур с + на -, 25 циклов).

Впоследствии образцы были исследованы на установке *Gemini 2390 p* (Micromeritics) по низкотемпературной изотерме адсорбции азота при 77К и сделан вывод, что изотермы на данных образцах соответствуют изотермам II типа - адсорбция на дисперсных макропористых и непористых материалах.

Для объяснения разрушения бетонов в растворах с низкой концентрацией хлоридов была рассчитана динамическая вязкость моделей противогололедных реагентов по уравнению Эзрохи для многокомпонентных водных растворов (см. уравнение 1) [2].

$$\log \eta = \log \eta_0 + \sum_{i=1}^n D_i c_i \quad (1)$$

где η – вязкость многокомпонентного раствора, Па·с; η_0 – вязкость воды, Па·с; D_i – коэффициенты; c_i – концентрация компонента, кг вещества в 1 кг раствора.

Вязкость рассчитывалась для разных температур. Данные расчета вязкости приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетная вязкость 3-х компонентной модели хлоридного противогололедного реагента разной концентрации и при различной температуре

№ п/п	Температура, град. С	Вязкость воды (η_0), Па·с	Вязкость моделей хлоридных противогололедных реагентов, (η), Па·с					
			Концентрация моделей хлоридных противогололедных реагентов, %					
			2	4	8	12	16	20
1	-12	0,0030	0,0030	0,0030	0,0031	0,0031	0,0032	0,0032
2	18	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0011	0,0011

Расчеты показали, что вязкость растворов, при которых образцы практически не разрушаются несколько выше, чем у реагентов меньшей концентрации, что препятствует смачиванию образцов растворами хлоридов и не инициирует разрушение.

Пропитка ИФХАН-80 также благоприятно воздействует на бетоны.

Литература

1. С. Грег, К. Синг. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Изд. Мир, Москва, 1984 г.
2. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. Изд. – М.: Химия, 1988. с. 416. – ISBN – 5-7245-0036-1.

ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

Цветнов М.А., Кондриков Н.Б.

*Дальневосточный Федеральный университет,
690922, Россия, г. Владивосток, п. Аякс, 10;
e-mail: tsvetnov.ma@dyfu.ru*

Электрохимическая поляризация углеродной поверхности смещает адсорбционное равновесие и, следовательно, может быть регулирующим фактором адсорбционной системы. Для органических веществ электрохимические свойства во многом определяются функциональными группами, являющимися заместителями в молекуле. Имея в своем составе атомы кислорода, азота и водорода, эти группы способны к ионизации разного типа в водных растворах: кислотной, основной; а для веществ с бифункциональным замещением возможна амфолитическая ионизация. Диссоциация в растворах отражается на электрохимических и адсорбционных свойствах изучаемых компонентов, что также необходимо учитывать. В данной работе была предпринята попытка исследования механизма адсорбции и электросорбции слабых моно- и полифункциональных азотсодержащих органических электролитов из водных сред.

В качестве сорбента был использован технический углерод, полученный диффузионно – газовым методом и модифицированный бензольной пленкой с последующей карбонизацией, его параметры приведены в табл. 1.

В статических условиях адсорбция анилина подчиняется уравнению Генри, при анодном потенциале – БЭТ, а при катодном – Фрумкина. Адсорбируемость бензиламина при потенциале поляризации $-0,65$ В подчиняется изотерме Фрейндлиха. Хотя для него нам не удалось найти в справочной литературе значения эффективной посадочной площадки при плоской ориентации ароматических систем, но можно предположить переориентацию его ионов в вертикальное положение, поскольку достигаемые значения адсорбции не могут соответствовать плоско-параллельной ориентации на поверхности даже для фенола. Пересечение изотерм в области половинного



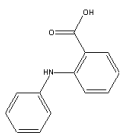
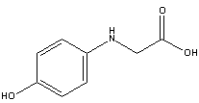
заполнения поверхности свидетельствует об одном и том же механизме сорбции при некоторых различиях в их параметрах.

Таблица 1. Параметры пористой структуры технического углерода.

Образец	Удельный объем пор, см ³ /г				r, нм	S _{уд} , м ² /г
	V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ма}		
А-4	0,35	-	0,35	-	20,0	60

Физико-химические параметры адсорбатов указаны в табл.2.

Таблица 2 Физико-химические параметры адсорбатов.

вещество	Структурная формула	Mг	T _{пл.} , °C	μ, D*	ε*	n _D *	C _s *, ммоль/л	pK ₁	pK ₂
анилин		93,13	-5,89	1,53	6,89 ²⁰	1,5863 ²⁰	365,08 ²⁰ 337,2 ^{18**}	4,58	
бензиламин		107,16	-	1,28	4,6 ²¹	1,5401 ²⁵	∞	9,32	
N-фенилантрааниловая кислота		213,24	184	-	-	-	0,459 ¹⁸	-1,35	3,86
глицин фотостабилизированный		167,08	разл.	-	-	-	13,77 ¹⁵	-	-

* - верхний индекс – температура (°C); ** - растворимость в 0,1 N K₂SO₄.

Изотермы адсорбции, полученные в различных условиях для анилина и бензиламина, представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

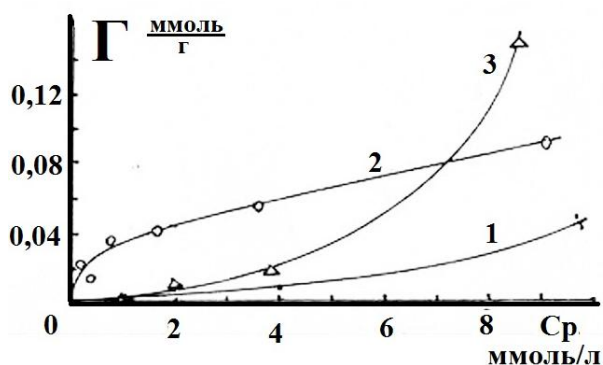


Рис. 1 Начальные участки изотерм адсорбции анилина в статических условиях (1) и при потенциалах поляризации: 0,37 В (2) и -0,65 В (3) отн. НКЭ.

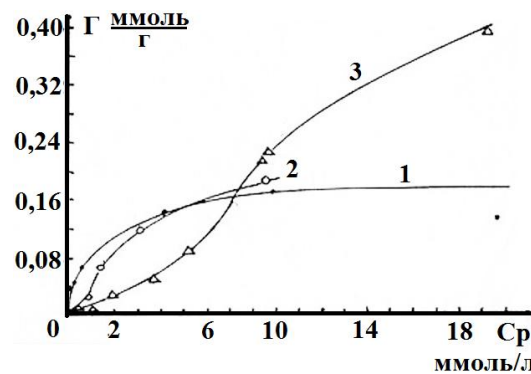


Рис. 2 Начальные участки изотерм адсорбции бензиламина в статических условиях (1) и при потенциалах поляризации: 0,35 В (2) и -0,65 В (3) отн. НКЭ.

Таким образом, важным фактором для выяснения сорбционного механизма является влияние потенциала поляризации углеродного адсорбента на адсорбцию. С этой целью были сняты экспериментальные зависимости адсорбции от потенциала электрохимической поляризации адсорбента (рис. 3, 4).

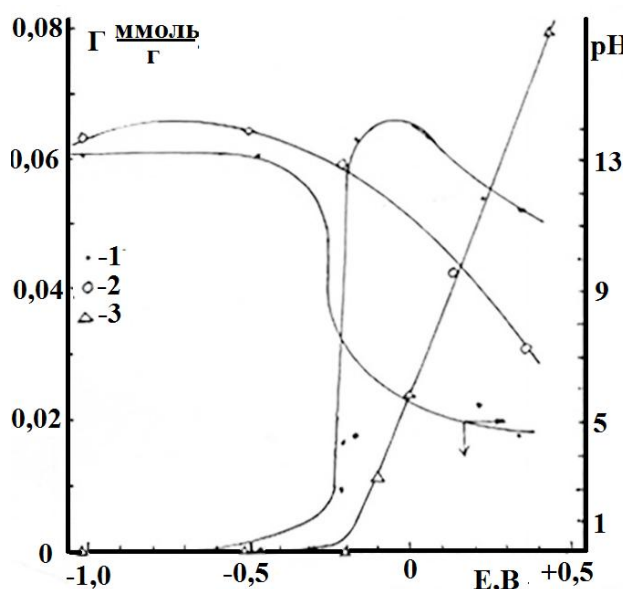


Рис. 3 Зависимость адсорбции N-фенилантраниловой кислоты от потенциала E (В отн. НКЭ) на А-4: не буферный раствор (1), pH=1,05 (2), pH=12,5 (3) и изменение pH не буферного раствора с потенциалом.

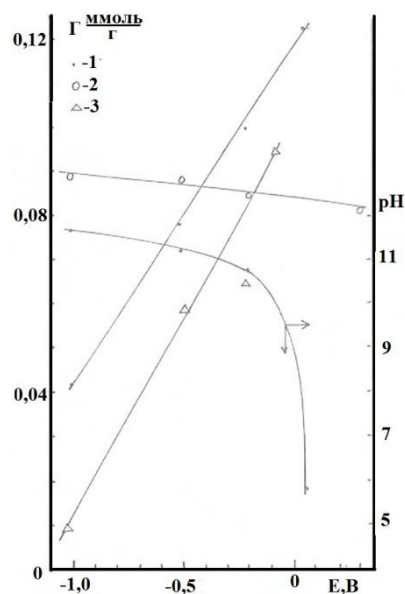


Рис. 4 Зависимость адсорбции глицина фотостабилизированного от потенциала E (В отн. НКЭ) на А-4: не буферный раствор (1), pH=0,76 (2), pH=11,6 (3) и изменение pH не буферного раствора с потенциалом.

Связанность ионизирующихся групп непосредственно с ароматическим кольцом в N-фенилантраниловой кислоте и глицине фотостабилизированном приводит к некоторым особенностям в ходе зависимости адсорбции от потенциала поляризации. Наряду с обычным максимумом в небуферном растворе N-фенилантраниловой кислоты, в нем же наблюдается практически полная десорбция при переходе к высоким катодным потенциалам, что становится понятным, если принять во внимание преобладание для нее кислотной функции (табл. 2). Это подтверждает проявление десорбции в щелочной среде, в которой N-фенилантраниловая кислота находится

исключительно в виде анионов, при потенциалах менее катодных, чем в случае небуферного раствора.

Такое электросорбционное поведение наводит на мысль о взаимодействии с поверхностью в этих условиях наиболее замещенного ароматического кольца. Такой возможности соответствует дисперсионное взаимодействие адсорбента с наибольшим числом электронов: ароматической π -системой и p -электронами атомов кислорода и азота.

Отличительной особенностью электросорбции глицина фотостабилизированного является линейный характер зависимости.

**МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЫ ФОРМОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ZrBDC-NH₂ В ЦИКЛАХ
АДСОРБЦИЯ–ДЕСОРБЦИЯ CO₂**

Яковлев В.Ю., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В.

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

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) являются перспективными материалами для газоразделения, катализа и хранения газов. Однако их промышленное внедрение требует перевода из порошковой формы в формованные изделия (таблетки, гранулы), обладающие достаточной механической прочностью и приемлемым гидродинамическим сопротивлением. При этом способ формования и наличие связующих веществ могут существенно влиять на стабильность и адсорбционные характеристики материала при циклических нагрузках. Целью настоящей работы являлась сравнительная оценка механической стабильности и эволюции пористой структуры двух формованных образцов аминированного цирконий-органического каркаса ZrBDC-NH₂ — прессованных цилиндрических таблеток (без связующего) и сферических гранул (со связующим) — в условиях многократных циклов адсорбция–десорбция CO₂.

Синтез порошкового ZrBDC-NH₂ проводили сольвотермальным методом с использованием хлорида циркония и аминотерефталевой кислоты в среде ДМФА при 120 °С в течение 48 часов. Полученный порошок активировали при 160 °С. Формование осуществляли двумя способами: гранулированную форму (G) получали методом ручной грануляции с использованием 5 % водного раствора поливинилового спирта в качестве связующего (сферические гранулы диаметром 4–6 мм); таблетированную форму (Т) — методом холодного одноосного прессования без связующего при давлении 5 МПа (цилиндрические таблетки диаметром 20 мм и высотой 3 мм). Перед испытаниями образцы сушили при 120 °С до постоянной массы.

Циклические испытания проводили в среде CO_2 (чистота 99.995 %) при температуре 23.5 ± 0.5 °С. Цикл включал повышение давления CO_2 до 50 атм, выдержку 5 мин, сброс до атмосферного давления и повторную выдержку 5 мин. Всего проведено 60 циклов. Для таблетированной формы после 30 циклов выполнена термовакуумная регенерация (150 °С, 4 ч). Гранулированная форма испытывалась без промежуточной регенерации. Текстульные характеристики образцов определены методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) до и после циклических испытаний.

Формование порошка в гранулы со связующим привело к значительному изменению параметров пористой структуры. Исходный синтезированный порошок $\text{ZrBDC-NH}_2(\text{P})$ имеет микро-мезопористую структуру с объемом мезопор $0,87$ $\text{см}^3/\text{г}$ и общим объемом пор $1,25$ $\text{см}^3/\text{г}$. После гранулирования наблюдается существенная деградация мезопор (снижение до $0,09$ $\text{см}^3/\text{г}$), что обусловлено их блокировкой молекулами связующего вещества. Объем микропор уменьшился с $0,38$ до $0,30$ $\text{см}^3/\text{г}$, удельная поверхность по БЭТ снизилась на ~ 20 %. В то же время параметры пористой структуры гранулированного образца после динамического эксперимента и регенерации остались практически неизменными — наблюдается лишь незначительное снижение объема микропор и удельной поверхности по БЭТ (около 5 %), что свидетельствует о высокой стабильности ядра адсорбента.

Для таблетированной формы (Т) в первых 30 циклах зафиксировано монотонное снижение амплитуды обратимой деформации с $0,51$ % до $0,47$ %, что указывает на незавершенные релаксационные процессы, обусловленные внутренними напряжениями после прессования. Необратимая усадка за этот период не превысила $0,2$ %. После термовакуумной регенерации амплитуда деформации снизилась до $0,40$ % и оставалась постоянной в последующих 30 циклах, что свидетельствует о достижении структурно-стабильного состояния. Повторный анализ текстульных характеристик таблетированной формы после испытаний выявил эффект «механо-сорбционной активации»: удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ возросла с 660 до 750 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (~ 14 %), а объем микропор W_0 увеличился с $0,29$ до $0,34$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (~ 17 %). Анализ распределения пор по

размерам показал фрагментацию крупных мезопор (80–140 нм) и увеличение объема ультрамикропор (0,75–0,79 нм).

Сравнительный анализ двух формованных образцов позволяет заключить, что гранулированная форма со связующим демонстрирует более высокую структурную стабильность в условиях циклических адсорбционно-десорбционных нагрузок. Несмотря на значительное снижение пористости при формовании, связанное с блокировкой пор молекулами связующего, в процессе испытаний текстурные характеристики гранул остаются практически неизменными (деградация не более 5 %). Напротив, таблетированная форма без связующего, хотя и проявляет эффект активации с улучшением текстурных характеристик, требует дополнительной термовакуумной регенерации для стабилизации каркаса, а ее деформационное поведение характеризуется более сложной динамикой в начальный период циклирования.

Таким образом, обе формованные формы ZrBDC-NH₂ выдерживают 30 циклов адсорбция–десорбция CO₂ без макроскопического разрушения. Гранулированная форма со связующим демонстрирует высокую стабильность пористой структуры в процессе циклических нагрузок, что делает ее предпочтительной для длительной эксплуатации в циклических адсорбционных процессах. Таблетированная форма без связующего, несмотря на способность к механо-сорбционной активации, требует оптимизации режимов предварительной обработки для достижения стабильного состояния. Полученные результаты позволяют рекомендовать гранулированный ZrBDC-NH₂ для использования в установках циклической адсорбции (PSA, TSA, VSA) при улавливании CO₂ и разделении газов.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ» и Планом Научного совета РАН по физической химии.

АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА CO_2 НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПОРИСТОСТЬЮ И ПРИРОДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*Артамонова С.Д., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Филатов Н.И.,
Ерохин М.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Лаборатория сорбционных процессов
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com*

Глобальный рост потребления энергии в развитии человечества, приводит к масштабному потреблению ископаемых видов топлива, что в свою очередь, приводит к высоким выбросам в атмосферу углекислого газа, усилению «парникового эффекта» [1]. Процесс прямого адсорбционного извлечения CO_2 из воздуха может быть перспективным для решения этой проблемы за счет применения селективных адсорбентов, в которых происходит физическая обратимая адсорбция [2]. По данным обзора [2] в 2025 году мировые выбросы углекислого газа (CO_2), вызванные сжиганием ископаемого топлива, составили $\sim 38,1 \cdot 10^9$ тонн. Для того чтобы оказать количественно измеримое положительное воздействие на окружающую среду, необходимо удалить из атмосферы значительное количество CO_2 , поэтому технологическая задача является колоссальной, принимая во внимание, что CO_2 в атмосфере сильно разбавлен, всего около 400 ppm (0,04%).

В работе проводилось сравнение адсорбции CO_2 при температурах близких к 293К в области малых давлений на перспективных микропористых адсорбентах, относящиеся к разным классам: цеолитам (Ц), металлорганическим каркасным структурам (МОКС), активным углям (АУ). Структурно-энергетические характеристики адсорбентов приведены в таблице 1.

В общем случае физическая адсорбция по ТОЗМ зависит от объема микропор W_0 и характеристической энергии адсорбции E_0 , но эта зависимость значительно больше сказывается от E_0 , поскольку определяется экспонентой.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики микропористых адсорбентов

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$W_{ме}$, см ³ /г
Цеолит СаА	0.25	34.3	0.35	620	-
МОКС CuBTC	0.40	38.7	0.31	970	0.02
МОКС ZrBDC	0,57	16,4	0,73	1330	0.66
АУ СКТ-6А	0.62	17.1	0.7	1420	0.15
АУ ПАУ-10	0.44	28.0	0.43	820	-

Особенно эта зависимость определяет адсорбционную активность при малых концентрациях целевого компонента, извлекаемого из воздушного потока, таблица 2.

Таблица 2. Адсорбция CO₂ на микропористых адсорбентах при температурах $\langle T \rangle = 300\text{K}$.

Адсорбент	T, K	Адсорбция CO ₂ , a, ммоль/г			q_0 , кДж/моль
		P = 1 кПа	P = 10 кПа	P = 20 кПа	
Цеолит СаА	313	1.16	3.07	3.58	42
МОКС CuBTC	298	0.15	1.25	1.98	23
МОКС ZrBDC	293	0,04	0.24	0,39	23
АУ СКТ-6А	273	0.15	0.84	1.43	25
АУ ПАУ-10	273	0.42	1.70	2.44	23

Как следует из данных таблиц 1, 2 цеолит СаА ожидаемо показывает максимальную сорбционную емкость по CO₂ среди исследованных типов материалов. Из группы МОКС наиболее предпочтительным по характеристической энергии $E_0 = 38.7$ кДж/моль, является МОКС CuBTC.

Для активных углей характерна гидрофобность, что важно в процессах адсорбции CO₂ в присутствии паров воды, препятствующих адсорбции целевого компонента. Наиболее предпочтительным для адсорбции CO₂ в области относительно малых концентраций вероятно может быть микропористый углеродный адсорбент ПАУ-10. Однако при высоких концентрациях CO₂

применение СКТ-6 может быть более предпочтительны из-за большего объема микропор $W_0=0.62$ см³/г.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки РФ, тема № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ» и Планом Научного совета РАН по физической химии.

Литература

1. Crippa, M., Guizzardi, D., Pagani, F., Banja, M., Muntean, M. et al., GHG emissions of all world countries - 2025 Report, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2025, doi:10.2760/9816914, JRC143227.
2. Fomkin A. A., Grinchenko A. E., Menshchikov I. E., Shkolin A. V., Tikhonov S. A., Chebrov D. V. Evaluation of the Prospects of Adsorption Methods for Registration of Greenhouse Gases of Endogenous Origin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2024, V. 60, No. 5, pp. 882–890.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА CH_4 НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ СКОРЛУПЫ КОКОСОВОГО ОРЕХА

Прибылов А.А., Фомкин А.А., Мурдмаа К.О.

*Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: fomkinaa@mail.ru*

Природный газ метан широко используется в промышленности минеральных удобрений для получения синтез-газа – смеси водорода (H_2) и оксида углерода (CO), при высокотемпературных процессах – паровом риформинге метана или частичном окислении углеводородов. При этом метан реагирует с водяным паром при высокой температуре ($700\text{--}1100^\circ\text{C}$) и давлении в присутствии никелевого катализатора, образуя синтез-газ. Водород, полученный из метана, используется для синтеза аммиака в процессе Габера-Боша – исходного соединения для большинства азотсодержащих удобрений. Аммиак, в свою очередь служит сырьём для производства карбамида, аммиачной селитры, сульфата аммония и других азотных удобрений. Для эффективного взаимодействия водорода и азота температура в реакторах синтеза аммиака достигает $400\text{--}500^\circ\text{C}$ при давлении $150\text{--}300$ атм. В процессе, природный газ проходит многоступенчатую очистку от примесей серы и других соединений, которые могут негативно влиять на катализаторы.

Расчет систем адсорбционной очистки природного газа требует учитывать адсорбцию метана. Данная работа посвящена исследованию адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте, обладающем высоким объемом микропор ($W_0 = 0.729$ $\text{см}^3/\text{г}$), потенциально позволяющем эффективно очистить природный газ от примесей. На рис.1 представлены экспериментальные изотермы абсолютной адсорбции метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К, полученные методом [1].

Из рис. 1 следует, что адсорбция метана быстро растет в начальной области до ~ 10 МПа, а затем, при больших давлениях, проявляется тенденция к насыщению. При температуре 303 К и давлении 40 МПа адсорбция составляет ~ 14 ммоль/г (22.2% масс). Адсорбция метана на адсорбенте *Kausorb-1* обратима,

падает с ростом температуры. Эти свойства адсорбционной системы и позволяют использовать адсорбент для обратимой адсорбции метана и применения его в установках подготовки природного газа.

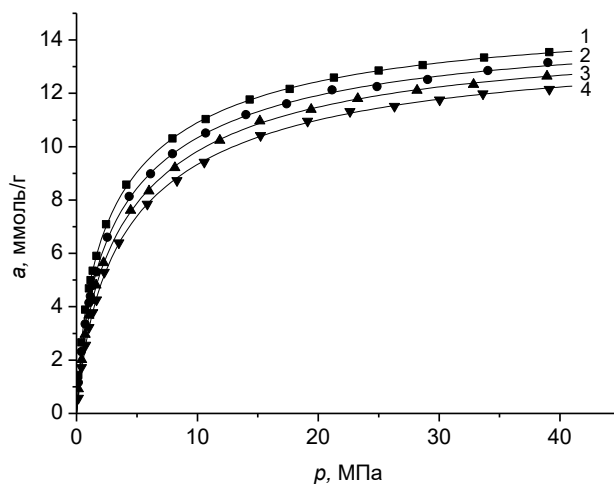


Рис. 1. Изотермы адсорбции полного содержания метана на адсорбенте *Kausorb-1* при температурах, К: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333

Для построения тепловой модели адсорбции рассчитали дифференциальную мольную теплоту адсорбции q_{st} метана на адсорбенте *Kausorb-1*. По определению она является разностью между дифференциальной мольной энтальпией адсорбционной системы h_a и мольной энтальпией газовой фазы h_g [2,3]

$$q_{st} = h_g - h_a \quad (1)$$

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_a \cdot V \quad (2)$$

На рис. 2 представлены результаты расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции q_{st} метана на адсорбенте *Kausorb-1* в зависимости от величины адсорбции.

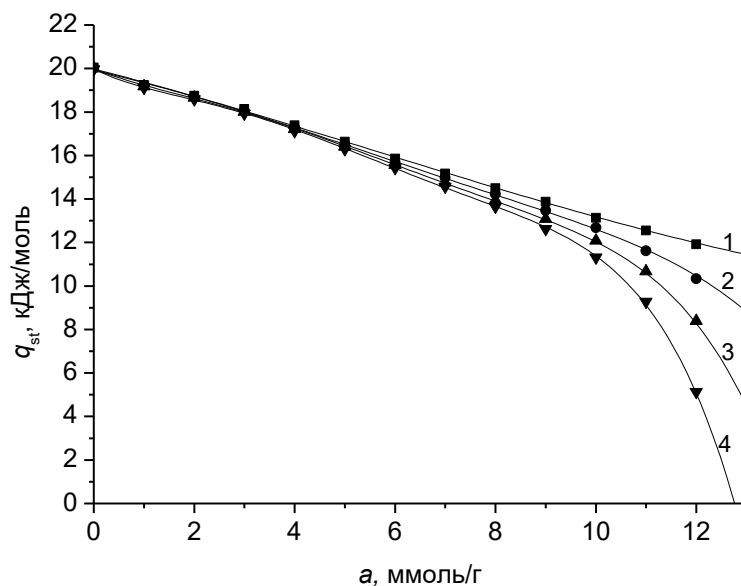


Рис. 2 Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте *Kausorb -1* при температурах, К: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333.

Из рис. 2 следует, с ростом адсорбции, в начальной области заполнения микропор до $\sim 5-6$ ммоль/г изостерическая теплота адсорбции практически не зависит от температуры и падает с 20 до 16 кДж/ моль. При этом характерно, что изостеры адсорбции $(\partial \ln P / \partial (1/T))_a$ остаются практически линейными. При больших величинах адсорбции начинает сказываться неидеальность газовой фазы ($Z \neq 1$) и увеличивающееся искривление изотерм адсорбции $(dP/da)_T$, что приводит к появлению веера температурных кривых теплоты адсорбции. В области заполнения микропор $\sim 11-12$ ммоль/г теплота начинает резко падать из-за нарастания сил отталкивания в адсорбате на малых расстояниях.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, Проект № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ».

Литература

1. Прибылов А. А., Калашников С. М., Серпинский В. В. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1990. №6. С. 1233.
2. Бакаев В. А. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971. №2. С. 2648.
3. Fomkin A. A. // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425.

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ НА МУЛЛИТЕ, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

Филатова Н.В., Баданов М.А., Косенко Н.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Россия
e-mail: zyanata@mail.ru*

Простые и сложные оксидные соединения широко используют в качестве адсорбентов и катализаторов, а также носителей последних. Муллит известен как перспективный материал благодаря своим отличным характеристикам прочности при высоких температурах, сопротивления ползучести, низкому коэффициенту теплового расширения, диэлектрическим свойствам, химической и термической стабильности, стабильности в окислительной среде. Пористый муллит привлекает к себе внимание разработчиков носителей катализаторов, теплоизоляции, керамических фильтров, газовых мембран, работающих в сложных условиях, и др. [1]. Вместе с тем, известно небольшое число работ [2,3], в которых рассмотрены адсорбционные свойства муллита. В работе [2] определены условия адсорбции органического красителя крезилового фиолетового из водного раствора на муллите, синтезированном золь-гель методом, а также изучена кинетика процесса.

Нами была предпринята попытка использования для этой цели муллита, полученного методом горения ксерогеля, полученного из нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (окислитель), карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (топливо, или восстановитель) и диоксида кремния типа AEROSIL в присутствии пероксида водорода H_2O_2 в качестве промотора горения [4]. Было установлено [4], что в зависимости от условий продукт содержал Al в различной координации. Исходный ксерогель содержал Al в октаэдрической координации, тогда как в продукте горения ксерогеля (ПГК) как свежеполученном, так и отожженном при 1100 °С, были идентифицированы Al^{IV} , Al^{V} , Al^{VI} . Возможный механизм образования пента-координированного Al (рис. 1) приведен в [5]. Учитывая тот факт, что в промышленном муллите, который был обожжен при высокой температуре (не ниже 1600 °С), присутствовали только устойчивые тетраэдры AlO_4 и

октаэдры AlO_6 , можно предположить повышенную реакционную способность ПГК до и после отжига в том числе и благодаря наличию в нем пента-координированного Al.

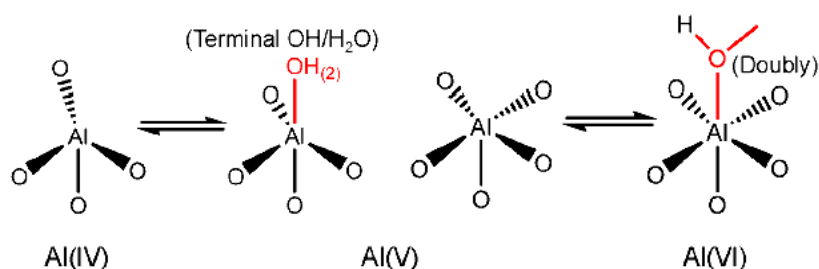


Рис.1. Предполагаемый механизм образования пента-координированного Al.

Поскольку сам процесс адсорбции протекает благодаря некомпенсированным межмолекулярным силам на границе раздела фаз, представляло интерес сравнить сопоставить результаты поглощения красителя исходным ксерогелем и продуктами горения без отжига и после него. С этой целью были получены и проанализированы зависимости количества удаленного крезилового фиолетового от времени контакта, изотермы адсорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Литература

1. X. Zhou, Sh. Zhu, Y. Wang, T. Zhang. Preparation of Porous Mullite-Corundum Ceramics Via Organic Foam Impregnation, *Korean J. Mater. Res.* (2022), **32**, 85.
2. O.A. Fouad, Y.M. Adly, W.M. Hosny, G.G. Mohamed, M.R. Mostafa. Kinetics and process optimization studies for the effective removal of cresyl fast violet dye using reusable nanosized mullite, *Scientific Reports* (2024), **14**, 32164.
3. V.L. Gopal, Ch. Kannan. Room temperature fabrication of cobalt mullite for the snappy adsorption of cationic and anionic dyes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2023), **30**, 67788.
4. N.V. Filatova, N.F. Kosenko, M.A. Badanov. Crystallization of a Mullite Precursor Obtained by Combustion. *Russ. J. Phys. Chem. A* (2025), **99**, 2326.
5. Zh. Zhao, D. Xiao, K. Chen, R. Wang, L. Liang, Zh. Liu, I. Hung, Zh. Gan, G. Hou. Nature of Five-Coordinated Al in γ - Al_2O_3 Revealed by Ultra-High-Field Solid-State NMR. *ACS Cent. Sci.* (2022), **8**, 795.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ШУНГИТА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кулькова Т.А., Клюев В.А., Петухова Г.А., Буряк А.К.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
Москва, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: takulkova@gmail.com*

Шунгит – уникальный углеродосодержащий минерал с широким спектром сорбционных свойств, что делает его перспективным материалом для удаления токсичных веществ из водных и воздушных систем. Исследования подтвердили его высокую эффективность сорбции свободного формальдегида, что открывает возможности для его применения в клеевых композициях на основе карбаминоформальдидных смол. Снижая уровень эмиссии формальдегида, шунгит способствует соблюдению экологических стандартов [1, 2], повышая безопасность продукции и качество воздуха в помещениях.

Исходный шунгит, несмотря на наличие определенных адсорбционных свойств, не обладает достаточной дисперсностью и пористостью для эффективного применения. Для улучшения его емкостных характеристик проводилось модифицирование поверхности природного шунгита, направленное на увеличение адсорбционной способности и увеличение удельной поверхности.

В наших исследованиях были применены следующие способы модифицирования шунгита: термическая обработка, воздействие электромагнитного поля, механоактивация и кислотная активация.

Применение термической обработки шунгита и воздействие на него электромагнитного поля улучшают сорбционные характеристики и способствуют десорбции воды и газов. Однако следует отметить, что температуры выше 600 °С могут вызвать выгорание углерода, что приводит к уменьшению удельной поверхности и снижению эффективности адсорбента. Управление температурными режимами в процессе производства является ключевым аспектом для сохранения сорбционных свойств шунгита.

Механохимическая модификация, включающая измельчение с применением технологии сухого и мокрого помола, а также кислотная активация в среде 2М H₂SO₄ при температуре 97 °С в течение 7,5 часов, позволили достичь устойчиво стабильных размеров мелкодисперсных материалов. В результате обработки удалось обеспечить измельчение шунгита до размеров его частиц порядка 90 нм ÷ 40 мкм, а также значительно улучшить физико-химические свойства шунгита, увеличивая количество свободного углерода и его удельную поверхность 3-5 раз [3]. Это, в свою очередь, приводит к образованию большего количества активных центров, которые могут связываться с формальдегидом, а также снижает прочностные связи углерода, повышая адсорбционные свойства клеевого материала. Данные результаты подтверждают необходимость предварительной обработки шунгита для повышения его сорбционной активности.

Для более детального понимания механизмов сорбции из экспериментальных изотерм адсорбции были получены основные сведения о сорбционных свойствах и характере сорбции паров азота на шунгите разной степени подготовки и размером частиц. Пористую структуру полученных образцов исследовали на специализированном анализаторе *Autosorb iQ* фирмы *Quantachrome Instruments*. Структурные характеристики полученных образцов определяли по изотермам адсорбции-десорбции стандартного пара азота при 77 К [4]. Изотермы имеют петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, свидетельствующую о наличии мезопор в структуре адсорбента. Величину удельной поверхности $S_{ВЕТ}$ рассчитывали по уравнению БЭТ, используя адсорбционные данные по пару азота при 77 К [5].

В результате механохимической обработки природного шунгита был получен мелкодисперсный образец с размерами частиц 70 нм и содержанием углерода до 76 %. Удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, составила 70.6 м²/г, тогда как в исходном образце данный показатель равнялся всего 2 м²/г. Кроме того, суммарный объем пор обработанного образца составил 0.336 см³/г.

Широкие возможности варьирования необходимых характеристик открываются благодаря модифицированию различными поверхностно-активными веществами, содержащими активные группы при предварительной обработке шунгита. В работе исследовали влияние ПАВ на пористую структуру при механоактивации. В качестве поверхностно-активных веществ использовали 2 % раствор парафина в гексане, 2 % раствор Span-8 в гексане, 2.5 % раствор олеиновой кислоты в гексане.

В результате проведенного анализа данных получено, что образец механоактивированного шунгита в 2 % растворе парафина в гексане характеризуется наибольшими значениями удельного объема микропор $W_0 = 0.008 \text{ см}^3/\text{г}$, удельной поверхности по методу БЭТ $S_{БЭТ} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарного объема пор $W_S = 0.05 \text{ см}^3/\text{г}$, удельной поверхности мезопор $S_{me} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$, и объема мезопор $W_{me} = 0.05 \text{ м}^2/\text{г}$ и наибольшим значением радиуса микропор $x_0 = 0.97 \text{ нм}$ по сравнению с исходным образцом шунгита. При этом наблюдается снижение стандартной характеристической энергии адсорбции по бензолу $E_0 = 12.4 \text{ кДж/моль}$.

Получены спектры комбинационного рассеяния шунгита до и после обработки с целью оценки степени влияния модифицирования на структуру этих шунгита. На спектрах наблюдаются линии, характерные для разупорядоченного углерода. Отношение между значениями этих линий может служить показателем увеличения/уменьшения степени разупорядоченности образца при механохимической и температурной обработках. В нашем случае при модификации шунгита это соотношение растет, что указывает на увеличение степени разупорядоченности в образце при обработке. Также результаты показали, что при температурной обработке происходит начало разрушения структуры шунгита, тогда как при механохимической активации происходит только дробление, без разрушения внутренней структуры. Представленные в работе спектры исследуемых образцов подтверждают, что шунгит является сложной многофазовой системой [6, 7].

Изучена эмиссия формальдегида из древесно-клеевых композиционных материалов на основе древесины, карбамидоформальдегидного клея и активного

сорбирующего наполнителя – шунгита. Введение шунгита обеспечивает снижение эмиссии свободного формальдегида из готового материала на 30%. Показано, что введение сорбента в композицию способствует процессам клееобразования, улучшая кинетику проникновения в шпон, обеспечивая более однородное распределение по поверхности и уменьшая общий расход клея.

Результаты исследования подтверждают, что механоактивированный шунгит может служить недорогим и эффективным сорбентом при производстве клееных материалов, что делает его перспективным для применения в деревообрабатывающей и строительной отраслях. Использование шунгита в данной сфере может значительно снизить содержание токсичных веществ готовой продукции, что, в свою очередь, способствует улучшению экологической ситуации.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № 125012200626-9.

Литература

1. *ГОСТ 3916.1-96* Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой).
2. *EN 314-2:1993* Plywood - Bonding quality - Part 2: Test methods (Фанера. Качество склеивания. Часть 1. Требования)
3. *Петухова Г. А., Кулькова Т. А.* Перспективы применения шунгита как сорбента формальдегида в композиционных материалах // *Сорбционные и хроматографические процессы.* — 2021. — Т. 21, № 1. — С. 100–110.
4. *Dubin M.M.* Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, *Progress Surface Membrane Sci.* 1975. Vol. 9, P. 1–70.
5. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938, Vol. 60 (2), P. 309–319.
6. Сорбционные материалы в качестве наполнителя при производстве строительных материалов / *Т. А. Кулькова, А. А. Аверин, В. А. Клюев и др.* // *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН – 90 лет. Сборник научных трудов.* — ИФХЭ – 90 лет. — ИФХЭ РАН Москва: 2019. — С. 36–37.
7. *A.C. Ferrari / Solid State Communications.* 143 (2007) 47–57.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Авдеев М.М.</i>	173
<i>Аверин А.А.</i>	28
<i>Акатов А.А.</i>	159
<i>Акунец А.А.</i>	212
<i>Алехина М.Б.</i>	102, 208, 259
<i>Андрющенко Э.Н.</i>	68
<i>Аникина М.А.</i>	229
<i>Антонова А.А.</i>	263
<i>Ардуанова А.М.</i>	42
<i>Артамонова С.Д.</i>	297
<i>Асланян Л.О.</i>	191
<i>Атанова А.С.</i>	42
<i>Афинеевский А.В.</i>	76, 274
<i>Аюпов А.Б.</i>	121
<i>Баданов М.А.</i>	303
<i>Бардышев И.И.</i>	115, 232
<i>Бежин Н.А.</i>	128, 129, 150, 153, 155
<i>Белов А.Е.</i>	259
<i>Бережная М.В.</i>	92
<i>Бичева Е.С.</i>	135
<i>Богдан А.Е.</i>	108
<i>Богданов В.С.</i>	159
<i>Божко А.А.</i>	102
<i>Большаков А.Д.</i>	229
<i>Борисова Н.Е.</i>	164
<i>Бородин С.А.</i>	208
<i>Булкин С.А.</i>	281, 284
<i>Буряк А.К.</i>	167, 221, 223, 305
<i>Бутман М.Ф.</i>	199, 202
<i>Возняковский А.П.</i>	138
<i>Волков В.В.</i>	256
<i>Воробьев А.А.</i>	229
<i>Гаврилов В.Ю.</i>	121
<i>Гажеев С.Т.</i>	215
<i>Гайдамовичюте В.В.</i>	23, 185
<i>Гаспарян М.Д.</i>	250
<i>Герасимов М.А.</i>	164
<i>Герман К.Э.</i>	177

<i>Глушанкова И.С.</i>	42, 268
<i>Голубева О.Ю.</i>	50, 111
<i>Гопин А.В.</i>	164, 182
<i>Гордиенко П.С.</i>	141, 144
<i>Гордина Н.Е.</i>	65, 123, 199
<i>Гореедва Л.Г.</i>	196
<i>Горшкова Ю.Е.</i>	173
<i>Грекова А.Д.</i>	196
<i>Гренев И.В.</i>	121
<i>Гринченко А.Е.</i>	23, 82, 89, 240, 243, 246, 261, 297
<i>Гриценко П.В.</i>	68
<i>Громова Т.Е.</i>	212
<i>Грунский В.Н.</i>	250
<i>Грушевенко Е.А.</i>	256
<i>Дейнека В.И.</i>	108
<i>Дейнека Л.А.</i>	108
<i>Делягина М.С.</i>	105
<i>Дикая А.С.</i>	133
<i>Дмитриенкова А.Г.</i>	287
<i>Долматов В.Ю.</i>	138
<i>Долотов Г.О.</i>	65
<i>Домников К.С.</i>	164
<i>Драньков А.Н.</i>	129, 144
<i>Дубко А.И.</i>	250
<i>Дударев В.И.</i>	99
<i>Ердаулетов М.</i>	173
<i>Ерохин М.А.</i>	23, 259, 297
<i>Жужукин К.В.</i>	92
<i>Заболотных С.А.</i>	170
<i>Загидуллин К.А.</i>	177
<i>Зайцев Д.С.</i>	31
<i>Зайцева Е.С.</i>	235
<i>Иванец А.И.</i>	35, 36, 131, 133, 135, 141
<i>Иванов А.Г.</i>	208
<i>Иванов Н.П.</i>	141, 144
<i>Иванова Ю.П.</i>	223
<i>Иваньков А.И.</i>	173
<i>Иринчинова Н.В.</i>	99
<i>Исламов А.Х.</i>	173

<i>Казакова Е.Г.</i>	170
<i>Канарский А.В.</i>	138
<i>Каныгина О.Н.</i>	148
<i>Каптакое В.О.</i>	21
<i>Карманов А.П.</i>	138
<i>Кидалов Е.М.</i>	243
<i>Китикова Н.В.</i>	35, 36, 133
<i>Клюев В.А.</i>	305
<i>Козлитин Е.А.</i>	21
<i>Козлов И.А.</i>	287
<i>Кондриков Н.Б.</i>	290
<i>Кононенко О.А.</i>	21
<i>Конопкина Е.А.</i>	164
<i>Копыш Е.А.</i>	39
<i>Корнейков Р.И.</i>	180
<i>Косенко Н.Ф.</i>	303
<i>Косяков Д.С.</i>	161
<i>Котенев В.А.</i>	115, 232
<i>Кочева Л.С.</i>	138
<i>Красилин А.А.</i>	159
<i>Красильников В.Н.</i>	211
<i>Кузнецова Д.В.</i>	182
<i>Кузнецова Е.С.</i>	167
<i>Кузнецова Т.Ф.</i>	35, 36, 39, 131, 135
<i>Куклин А.И.</i>	173
<i>Кулькова Т.А.</i>	243, 246, 305
<i>Куприянов М.Ю.</i>	126, 279
<i>Кучин А.В.</i>	265
<i>Кушнарева О.П.</i>	148
<i>Лавренов А.В.</i>	105
<i>Ланин С.Н.</i>	223, 243, 246
<i>Ларин А.В.</i>	19
<i>Лебедева О.Е.</i>	205
<i>Левкина В.В.</i>	263
<i>Лопатин Д.А.</i>	164
<i>Любимов С.Е.</i>	212
<i>Ляпин И.А.</i>	246
<i>Маеров В.А.</i>	259
<i>Макаревич Н.А.</i>	53
<i>Маковская Н.А.</i>	74
<i>Максимов А.С.</i>	95
<i>Мамурова А.Н.</i>	113

<i>Маслов К.В.</i>	71
<i>Матвеев П.И.</i>	164
<i>Маунг Мьо Мин</i>	208
<i>Мацкевич А.И.</i>	71, 156
<i>Мельник О.Е.</i>	89
<i>Меньщиков И.Е.</i>	23, 28, 82, 86, 185, 237, 240, 294, 297
<i>Мещеряков С.В.</i>	261
<i>Мигулина Е.Е.</i>	205
<i>Милютин В.В.</i>	21, 128, 133, 180
<i>Мирошкин А.С.</i>	126, 279
<i>Молчанов В.С.</i>	173
<i>Молчанова О.Н.</i>	92
<i>Мурдмаа К.О.</i>	300
<i>Мухин В.М.</i>	57
<i>Навасардян Е.С.</i>	188
<i>Назаров К.М.</i>	173
<i>Некрасова Н.А.</i>	21
<i>Немчинова Н.В.</i>	272
<i>Нехлюдова Е.А.</i>	141, 144
<i>Николаев А.Л.</i>	182
<i>Новикова Л.А.</i>	92
<i>Носкова О.А.</i>	95
<i>Нуйкин С.А.</i>	223
<i>Овчинников Д.В.</i>	161
<i>Овчинников Н.А.</i>	65
<i>Овчинников Н.Л.</i>	199, 202
<i>Осадчая Е.А.</i>	82, 261
<i>Осадчая Т.Ю.</i>	274
<i>Панасенко А.Е.</i>	68
<i>Папынов Е.К.</i>	141, 144
<i>Парих К.А.</i>	111
<i>Пастухов А.В.</i>	212
<i>Патрушев Д.К.</i>	71
<i>Пашинин В.А.</i>	46
<i>Першин Е.А.</i>	95, 253
<i>Петров А.М.</i>	180
<i>Петухова Г.А.</i>	63, 167, 287, 305
<i>Пирогов А.В.</i>	263
<i>Покровская Е.А.</i>	76
<i>Покровский О.И.</i>	161
<i>Полунина И.А.</i>	221

<i>Пономарев И.В.</i>	82, 86, 261
<i>Попов А.С.</i>	263
<i>Попов А.Ю.</i>	215, 218
<i>Попова А.Н.</i>	156
<i>Прибылов А.А.</i>	300
<i>Прозоров Д.А.</i>	76, 79
<i>Прокудина В.А.</i>	71
<i>Пыцкий И.С.</i>	167
<i>Пьянова Л.Г.</i>	105
<i>Разина В.А.</i>	128, 129, 150, 153, 155
<i>Разумовская Д.В.</i>	131
<i>Романов Ю.А.</i>	86
<i>Ростовщикова И.Н.</i>	161
<i>Румянцев Р.Н.</i>	65
<i>Рябина А.В.</i>	211
<i>Савилов С.В.</i>	263
<i>Сальникова Н.В.</i>	79
<i>Сальникова О.Ю.</i>	250
<i>Самонин В.В.</i>	277
<i>Севергина Е.С.</i>	123
<i>Седанова А.В.</i>	105
<i>Семенов Э.И.</i>	138
<i>Сенчихин И.С.</i>	28
<i>Сидоров А.А.</i>	191
<i>Силушкин А.А.</i>	272
<i>Симонов В.Н.</i>	193
<i>Скрипниченко В.А.</i>	53
<i>Смирнов И.В.</i>	153
<i>Смирнова О.А.</i>	76
<i>Соколов С.Е.</i>	256
<i>Соловцова О.В.</i>	23, 82, 86, 193, 261, 294
<i>Строганова Т.Е.</i>	65
<i>Сухов Ф.И.</i>	287
<i>Тананаев И.Г.</i>	128, 129, 153
<i>Тарасевич Д.В.</i>	128, 129, 150, 153, 155
<i>Тарасов И.А.</i>	205
<i>Твардовский А.В.</i>	31
<i>Тиньгаева Е.А.</i>	253
<i>Товбин Ю.К.</i>	17
<i>Токарь Э.А.</i>	71, 129, 155, 156
<i>Томина Е.В.</i>	92

<i>Третьяков С.И.</i>	53
<i>Турянский В.А.</i>	128, 129, 150, 153, 155
<i>Тюрин В.С.</i>	63
<i>Тюфякова Д.С.</i>	268
<i>Убаськина Ю.А.</i>	102
<i>Удоратина Е.В.</i>	170, 265
<i>Уймина П.Г.</i>	229
<i>Ульянов А.А.</i>	221
<i>Ульянова О.А.</i>	46
<i>Ушаков Н.В.</i>	265
<i>Фарберова Е.А.</i>	95, 253, 268
<i>Филатов Н.И.</i>	23, 297
<i>Филатова Е.Г.</i>	113
<i>Филатова Н.В.</i>	303
<i>Филиппова О.Е.</i>	173
<i>Фирсова Л.А.</i>	21
<i>Фомкин А.А.</i>	6, 8, 23, 25, 28, 31, 82, 86, 115, 237, 243, 246, 294, 297, 300
<i>Фридман А.Я.</i>	63
<i>Фурда Л.В.</i>	205
<i>Харитонов О.В.</i>	21
<i>Ходосова Н.А.</i>	92
<i>Ходяшев Н.Б.</i>	253
<i>Хозина Е.В.</i>	28
<i>Хоменко А.И.</i>	259
<i>Хохлачев С.П.</i>	277
<i>Храпова Е.К.</i>	159
<i>Цветнов М.А.</i>	290
<i>Цуканова А.Н.</i>	268
<i>Цыганенко А.А.</i>	118
<i>Чамова Ю.А.</i>	287
<i>Чащина Е.В.</i>	253
<i>Чеканова Л.Г.</i>	170
<i>Черкасова П.В.</i>	212
<i>Черных И.Н.</i>	182
<i>Черпакова А.В.</i>	196
<i>Чугаев С.С.</i>	237, 240
<i>Чугреев А.Л.</i>	13
<i>Чурюкина С.В.</i>	287

<i>Шапорова Е.А.</i>	74
<i>Шарифуллина Л.Р.</i>	281, 284
<i>Шашкова И.Л.</i>	35, 36, 133
<i>Шевченко В.Г.</i>	211
<i>Шелякин И.Д.</i>	237, 240
<i>Шибецкая Ю.Г.</i>	128, 129, 150, 153, 155
<i>Шичалин О.О.</i>	141, 144
<i>Школин А.В.</i>	23, 28, 82, 89, 185, 237, 240, 261, 294, 297
<i>Юсупова А.Д.</i>	188
<i>Яковлев В.Ю.</i>	294
<i>Яковлева А.А.</i>	272
<i>Ян Л.</i>	126, 279
<i>Ярусова С.Б.</i>	68, 141, 144
<i>Яшин Д.В.</i>	199, 202
<i>Doroshkevich A.S.</i>	225
<i>Ibrahim M.A.</i>	225
<i>Mezentseva Zh. V.</i>	225
<i>Yao Jun</i>	36

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	<u><i>Фомкин А.А.</i></u> ПРЕДИСЛОВИЕ	6
2	<u><i>Фомкин А.А.</i></u> РОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА ПО АДсорбЦИИ МИРОВОГО УРОВНЯ (К 125-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА РАН М.М. ДУБИНИНА)	8
3	<u><i>Чугреев А.Л.</i></u> НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОЛУЭМПИРИЗМА И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ сорбционных МАТЕРИАЛОВ, ОСНОВАННЫЕ НА НЕЙ	13
4	<u><i>Товбин Ю.К.</i></u> МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ И ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	17
5	<u><i>Ларин А.В.</i></u> СВОЙСТВА ИЗОЛИНИИ ПОЛОВИННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВО ФРОНТАЛЬНОЙ ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ	19
6	<u><i>Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Некрасова Н.А., Каптакое В.О., Кононенко О.А.</i></u> сорбЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ СОВРЕМЕННОЙ ПРИКЛАДНОЙ РАДИОХИМИИ	21
7	<u><i>Меньшиков И.Е., Гайдамовичюте В.В., Соловцова О.В., Гринченко А.Е., Ерохин М.А., Филатов Н.И., Школин А.В., Фомкин А.А.</i></u> ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ПРЯМОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЛЕДОВ УГЛЕКИСЛОТЫ ИЗ ВОЗДУХА НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО МЕТАЛЛОРАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ZrBDC-NH ₂	23
8	<u><i>Фомкин А.А.</i></u> АДсорбЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ CH ₄ /C ₂ H ₆ , CH ₄ /C ₃ H ₈ и CH ₄ /н-C ₄ H ₁₀ НА ВЫСОКОАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДсорбЕНТЕ	25
9	<u><i>Школин А.В., Фомкин А.А., Аверин А.А., Сенчихин И.С., Меньшиков И.Е., Хозина Е.В.</i></u> О МЕХАНИЗМАХ АДсорбЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ	28

10	<i><u>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А.</u></i>	31
	ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ФАС-3 В ПРОЦЕССЕ АДсорбЦИИ ПАРОВ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА, БЕНЗОЛА И ГЕКСАНА	
11	<i><u>Кузнецова Т.Ф., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Иванец А.И.</u></i>	35
	НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СИЛИКАТНОЙ, ФОСФАТНОЙ И ОКСИДНОЙ ПРИРОДЫ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ	
12	<i><u>Кузнецова Т.Ф., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Иванец А.И., Yao Jun</u></i>	36
	ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ Ni ²⁺ И Zn ²⁺ КАРБОНАТНЫМИ И ФОСФАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ	
13	<i><u>Копыш Е.А., Кузнецова Т.Ф.</u></i>	39
	СИНТЕЗ СИЛИКАГЕЛЕЙ С ТОПОЛОГИЕЙ МЕЗОПОР, УПРАВЛЯЕМОЙ ДВУМЯ ПРЕКУРСОРАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ	
14	<i><u>Глушанкова И.С., Атанова А.С., Ардуанова А.М.</u></i>	42
	ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	
15	<i><u>Ульянова О.А., Пашинин В.А.</u></i>	46
	ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГНИНА И ШУНГИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ФЕНОЛОМ	
16	<i><u>Голубева О.Ю.</u></i>	50
	РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОрбЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ	
17	<i><u>Макаревич Н.А., Третьяков С.И., Скрипниченко В.А.</u></i>	53
	АДсорбЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНО-РАЗМЕРНОГО АДсорбЕНТА ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ	

18	<u><i>Мухин В.М.</i></u>	57
	ПЕРСПЕКТИВА РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В РОССИИ	
19	<u><i>Тюрин В.С., Фридман А.Я., Петухова Г.А.</i></u>	63
	НИКЕЛЬ СОДЕРЖАЩИЙ ТКАНЕВЫЙ ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ИЗ ХИМИЧЕСКИ КАПСУЛИРОВАННОГО АСБЕСТА И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	
20	<u><i>Румянцев Р.Н., Овчинников Н.А., Долотов Г.О., Строганова Т.Е., Гордина Н.Е.</i></u>	65
	РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОДНОСТУПЕНЧАТОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ВОДОРОДА И АММИАКА	
21	<u><i>Гриценко П.В., Андрющенко Э.Н., Ярусова С.Б., Панасенко А.Е.</i></u>	68
	СИНТЕЗ СИЛИКАТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	
22	<u><i>Токарь Э.А., Мацкевич А.И., Прокудина В.А., Маслов К.В., Патрушев Д.К.</i></u>	71
	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Hg-ПРОИЗВОДНОГО 4- АМИНОFUРАЗАН-3-КАРБОКСАМИДОКСИМА, КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОИЗОТОПОВ ЙОДА ИЗ ЖИДКИХ СРЕД	
23	<u><i>Шапорова Е.А., Маковская Н.А.</i></u>	74
	СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЖНЫХ ГИДРОКСИДНО-ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 3D-МЕТАЛЛОВ	
24	<u><i>Покровская Е.А., Смирнова О.А., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В.</i></u>	76
	СИНТЕЗ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РАЗВИТЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ	
25	<u><i>Сальникова Н.В., Прозоров Д.А.</i></u>	79
	СИНТЕЗ ХЕМОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ЗАДАННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	
26	<u><i>Соловцова О.В., Пономарев И.В., Осадчая Е.А., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</i></u>	82
	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ МОКС СТРУКТУР	

27	<i>Романов Ю.А., Соловцова О.В., Пономарев И.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.</i>	86
	О ВЗАИМОСВЯЗИ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР И НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНУЛИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ	
28	<i>Мельник О.Е., Гринченко А.Е., Школин А.В.</i>	89
	СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО ПОЛИМЕРА У-ВТС ДЛЯ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА	
29	<i>Новикова Л.А., Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жужукин К.В., Ходосова Н.А., Бережная М.В.</i>	92
	СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИОУГЛЕЙ ИЗ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД И МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
30	<i>Першин Е.А., Фарберова Е.А., Носкова О.А., Максимов А.С.</i>	95
	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ	
31	<i>Дударев В.И., Иринчинова Н.В.</i>	99
	АДСОРБЦИЯ НИКЕЛЯ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТАХ	
32	<i>Алехина М.Б., Божко А.А., Убаськина Ю.А.</i>	102
	АДСОРБЦИЯ МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО НА ДИАТОМИТЕ ИНЗЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	
33	<i>Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Делягина М.С., Лавренов А.В.</i>	105
	БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЮ	
34	<i>Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Богдан А.Е.</i>	108
	ОБ ОБРАТИМОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ЛАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В Н ⁺ -ФОРМЕ	
35	<i>Парих К.А., Голубева О.Ю.</i>	111
	СИНТЕТИЧЕСКИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД	
36	<i>Мамурова А.Н., Филатова Е.Г.</i>	113
	АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ	

37	<u>Бардышев И.И., Котенев В.А., Фомкин А.А.</u>	115
	ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaX ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ	
38	<u>Цыганенко А.А.</u>	118
	ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ АДсорбЦИИ НА ОКСИДАХ И ЦЕОЛИТАХ	
39	<u>Аюпов А.Б., Гренев И.В., Гаврилов В.Ю.</u>	121
	ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИИ N ₂ , Ar и H ₂ НА ЦЕОЛИТЕ ZSM-5	
40	<u>Севергина Е.С., Гордина Н.Е.</u>	123
	ВЛИЯНИЕ СВЧ-ПРЕДОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КИНЕТИКУ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА НИЗКОНАТРИЕВОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5	
41	<u>Куприянов М.Ю., Мирошкин А.С., Ян Л.</u>	126
	АДсорбЦИЯ НЕОНА И ВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТАХ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
42	<u>Бежин Н.А., Шибецкая Ю.Г., Разина В.А., Турянский В.А., Тарасевич Д.В., Милютин В.В., Тананаев И.Г.</u>	128
	СОрбЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ И РАДИОЭКОЛОГИИ	
43	<u>Шибецкая Ю.Г., Бежин Н.А., Разина В.А., Турянский В.А., Тарасевич Д.В., Токарь Э.А., Драньков А.Н., Тананаев И.Г.</u>	129
	СИНТЕЗ СОрбЕНТОВ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ	
44	<u>Иванец А.И., Разумовская Д.В., Кузнецова Т.Ф.</u>	131
	СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄	
45	<u>Иванец А.И., Дикая А.С., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Милютин В.В.</u>	133
	ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr, ⁶⁰ Co Zr-СОДЕРЖАЩИМИ АДсорбЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СРЕДНИХ Ca-Mg ФОСФАТОВ	
46	<u>Иванец А.И., Бичева Е.С., Кузнецова Т.Ф.</u>	135
	ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Fe ³⁺ , Zr ⁴⁺ И Mg ²⁺ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ Li ₂ TiO ₃ И Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	

47	<i>Кочева Л.С., Карманов А.П., Семенов Э.И., Канарский А.В., Возняковский А.П., Долматов В.Ю.</i>	138
	ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ИНСЕКТИЦИДА КЛОТИАНИДИНА	
48	<i>Ярусова С.Б., Папынов Е.К., Иванец А.И., Шичалин О.О., Иванов Н.П., Нехлюдова Е.А., Гордиенко П.С.</i>	141
	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	
49	<i>Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Иванов Н.П., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Драньков А.Н.</i>	144
	КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ СИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ	
50	<i>Кушнарёва О.П., Каньгина О.Н.</i>	148
	АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГЛИН ОРЕНБУРЖЬЯ ПРИ УДАЛЕНИИ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	
51	<i>Турянский В.А., Шибёцкая Ю.Г., Разина В.А., Тарасевич Д.В., Бежин Н.А.</i>	150
	СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЫМСКОГО КИЛА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ РАСТВОРОВ	
52	<i>Разина В.А., Тарасевич Д.В., Шибёцкая Ю.Г., Турянский В.А., Бежин Н.А., Смирнов И.В., Тананаев И.Г.</i>	153
	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ДИ-ТРЕТ- БУТИЛДИЦИКОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6 И ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ	
53	<i>Тарасевич Д.В., Разина В.А., Турянский В.А., Шибёцкая Ю.Г., Токарёв Э.А., Бежин Н.А.</i>	155
	ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ^{210}Pb И ^{210}Po И ПОТОКОВ ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПУТЕМ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{210}Pb И ^{210}Po ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД	
54	<i>Попова А.Н., Мацкевич А.И., Токарёв Э.А.</i>	156
	ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДА ЦЕЗИЯ-137 ИЗ ЖИДКИХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ФЕРРОЦИАНИДА Ni/K И МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ	

55	<i>Богданов В.С., Акатов А.А., Красилин А.А., Храпова Е.К.</i>	159
	СИНТЕТИЧЕСКИЕ СЛОИСТЫЕ ГИДРОСИЛИКАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА В КАЧЕСТВЕ АДСОРБЕНТОВ ТЯЖЁЛЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ	
56	<i>Покровский О.И., Ростовщикова И.Н., Овчинников Д.В., Косяков Д.С.</i>	161
	ЭНТРОПИЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАЗДЕЛЕНИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНО БЛИЗКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СОРБЕНТАХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЖИДКОСТНОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	
57	<i>Лопатин Д.А., Герасимов М.А., Домников К.С., Конопкина Е.А., Гопин А.В., Борисова Н.Е., Матвеев П.И.</i>	164
	СОРБЦИЯ <i>f</i> -ЭЛЕМЕНТОВ НА СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ DGA-DLresin И ТК200-DLresin	
58	<i>Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К., Петухова Г.А.</i>	167
	ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЛАСТЕРОВ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ С СОЛЯМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
59	<i>Заболотных С.А., Чеканова Л.Г., Удоратина Е.В., Казакова Е.Г.</i>	170
	СОРБЦИЯ ИОНОВ La(III), Gd(III) И Er(III) НА ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ ХОЛОЦЕЛЛЮЛОЗЕ	
60	<i>Авдеев М.М., Молчанов В.С., Иваньков А.И., Исламов А.Х., Куклин А.И., Ердаулетов М., Назаров К.М., Горшкова Ю.Е., Филиппова О.Е.</i>	173
	ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИЦЕЛЛ ПАВ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ПОЛИМЕРАМИ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ, МЕТОДАМИ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ	
61	<i>Загидуллин К.А., Герман К.Э.</i>	177
	МЕХАНИЗМ ДЕСОРБЦИИ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНОВ ИЗ МАКРОПОРИСТОЙ ВИНИЛПИРИДИНИЕВОЙ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА: АНАЛОГИЯ С НИТРИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ТЕХНЕЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕСОРБЦИИ	
62	<i>Петров А.М., Корнейков Р.И., Милютин В.В.</i>	180
	ОЧИСТКА ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ЖРО ОТ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА	

63	<i><u>Кузнецова Д.В., Гопин А.В., Черных И.Н., Николаев А.Л.</u></i>	182
	МИКРОФЛЮИДНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ СОРБЦИОННО СВЯЗАННОГО ИТТРИЯ ДЛЯ РАДИОЭМБОЛИЗАЦИИ	
64	<i><u>Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</u></i>	185
	МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ZRBDC-NH ₂	
65	<i><u>Юсупова А.Д., Навасардян Е.С.</u></i>	188
	ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ С ЗАДАННОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПО КОЭФФИЦИЕНТАМ ЗАКОНА ФОРХГЕЙМЕРА	
66	<i><u>Асланян Л.О., Сидоров А.А.</u></i>	191
	ВЕРИФИКАЦИЯ ЧИСЛЕННОЙ МОДЕЛИ АДСОРБЦИОННОЙ КОЛОННЫ	
67	<i><u>Симонов В.Н., Соловцова О.В.</u></i>	193
	ИЗМЕРЕНИЕ ПАРОВ АЦЕТОНА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРЫ КВАРЦЕВЫХ СОРБЦИОННЫХ СЕНСОРОВ	
68	<i><u>Черпакова А.В., Грекова А.Д., Гореева Л.Г.</u></i>	196
	РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА (LiNO ₃ /УГЛЕРОДНАЯ ТКАНЬ) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ОХЛАЖДЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАНЕЛЕЙ И СБОРА АТМОСФЕРНОЙ ВЛАГИ	
69	<i><u>Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф., Гордина Н.Е.</u></i>	199
	ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРИРОДНОГО И ОБОГАЩЕННОГО СЕДИМЕНТАЦИЕЙ БЕНТОНИТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ РОДАМИНА Б	
70	<i><u>Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф.</u></i>	202
	АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПИЛЛАРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА В УДАЛЕНИИ β- КАРОТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА	
71	<i><u>Мизгулина Е.Е., Фурда Л.В., Тарасов И.А., Лебедева О.Е.</u></i>	205
	ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ ГЛИН	
72	<i><u>Маунг Мьо Мин, Алехина М.Б., Бородин С.А., Иванов А.Г.</u></i>	208
	КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА ПОЛИ(ОРГАНО)СИЛОКСАНОВЫХ АДСОРБЕНТАХ	

73	<i>Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н.</i>	211
	АДСОРБЦИОННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА АСД-4 ПОСЛЕ ПРОПИТКИ ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОГЕЛЕМ V_2O_5 И ФОРМИАТОМ Fe_2O_3 В КОНЦЕНТРАЦИИ 2% ВЕС КАЖДОГО	
74	<i>Пастухов А.В., Громова Т.Е., Акунец А.А., Любимов С.Е., Черкасова П.В.</i>	212
	ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С ЭТИЛВИНИЛБЕНЗОЛОМ	
75	<i>Гажеев С.Т., Попов А.Ю.</i>	215
	ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПОРОГЕНОВ НА МОРФОЛОГИЮ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С 3 % ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И ЕГО СВЕРХСШИТОГО ПРОДУКТА	
76	<i>Попов А.Ю.</i>	218
	СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ. ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ	
77	<i>Ульянов А.А., Полунина И.А., Буряк А.К.</i>	221
	ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ	
78	<i>Нуйкин С.А., Ланин С.Н., Иванова Ю.П., Буряк А.К.</i>	223
	ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СОРБЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА НА ГИПЕРКАРБЕ В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ	
79	<i>Ibrahim M.A., Mezentseva Zh.V., Doroshkevich A.S.</i>	225
	VARIZONICITY AND SURFACE STATES: SIZE EFFECTS ON CONTACT RESISTANCE AND CHEMISORPTION ENERGY CONVERSION IN ZrO_2 NANOPARTICLES	
80	<i>Уймина П.Г., Воробьев А.А., Аникина М.А., Большаков А.Д.</i>	229
	ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ЦИКЛИЧЕСКУЮ ВОЛЬАМПЕРОМЕТРИЮ ВЕРТИКАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР MoS_2	
81	<i>Бардышев И.И., Котенев В.А.</i>	232
	ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ	
82	<i>Зайцева Е.С.</i>	235
	ВНУТРЕННИЕ ДАВЛЕНИЯ АДСОРБАТА В НАНОПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ	

83	<i><u>Шелякин И.Д., Меньщиков И.Е., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А.</u></i>	237
	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЗАПРАВКИ СЕКТОРА КОНФОРМНОЙ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МОНОБЛОЧНОГО АДСОРБЕНТА С ПРОТОЧНЫМИ ГАЗОВЫМИ КАНАЛАМИ	
84	<i><u>Чугаев С.С., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Шелякин И.Д., Школин А.В.</u></i>	240
	ДИФФУЗИЯ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ АКТИВНОМ УГЛЕ ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА	
85	<i><u>Кидалов Е.М., Ланин С.Н., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Кулькова Т.А.</u></i>	243
	АДСОРБЦИЯ МЕТАНА И АЗОТА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ СКТ-6А ДЛЯ СИСТЕМ УЛАВЛИВАНИЯ МЕТАНА ИЗ ШАХТНЫХ ГАЗОВ	
86	<i><u>Ляпин И.А., Ланин С.Н., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Кулькова Т.А.</u></i>	246
	АДСОРБЦИОННОЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЭТАНА ИЗ ОБЕДНЕННОЙ СМЕСИ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА НА ВЫСОКОАКТИВНОМ МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ	
87	<i><u>Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Сальникова О.Ю., Дубко А.И.</u></i>	250
	УЛАВЛИВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ПАРОВ ИМИТАТОРОВ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИМИ БЛОЧНО- ЯЧЕЙСТАМИ КОНТАКТНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	
88	<i><u>Фарберова Е.А., Чащина Е.В., Першин Е.А., Тиньгаева Е.А., Ходяшев Н.Б.</u></i>	253
	ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОЙ УГОЛЬНОЙ ТКАНИ КАК НОСИТЕЛЯ ХЕМОСОРБЕНТА НА ЕГО ПОГЛОТИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ТОКСИЧНЫМ ГАЗАМ	
89	<i><u>Соколов С.Е., Грушевенко Е.А., Волков В.В.</u></i>	256
	ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ И ТРАНСПОРТА ЭТАНА И <i>n</i> -БУТАНА В МЕМБРАНЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА	
90	<i><u>Хоменко А.И., Алехина М.Б., Ерохин М.А., Мавров В.А., Белов А.Е.</u></i>	259
	МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА $Zr[BDC]-NH_2$ В КАЧЕСТВЕ РЕГЕНЕРИРУЕМОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ CO_2 В СИСТЕМЕ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА	

91	<i>Осадчая Е.А., Соловцова О.В., Гринченко А.Е., Пономарев И.В., Мещеряков С.В., Школин А.В.</i>	261
	ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА МП-101(Cr) В КАЧЕСТВЕ АГЕНТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ	
92	<i>Попов А.С., Левкина В.В., Антонова А.А., Пирогов А.В., Савилов С.В.</i>	263
	СОРБЦИЯ ПАРОВ НЕФТИ УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛОМ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	
93	<i>Ушаков Н.В., Удоратина Е.В., Кучин А.В.</i>	265
	ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НЕФТЕПРОДУКТОВ	
94	<i>Тюфякова Д.С., Цуканова А.Н., Глушанкова И.С., Фарберова Е.А.</i>	268
	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАМЕННОУГОЛЬНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ	
95	<i>Яковлева А.А., Немчинова Н.В., Силушкин А.А.</i>	272
	ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИДОННЫХ ОСАДКОВ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТАМИ	
96	<i>Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В.</i>	274
	ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРВОНА ДО КАРВАКРОЛА НА 1,1% Au/Al ₂ O ₃	
97	<i>Хохлачев С.П., Самонин В.В.</i>	277
	ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ	
98	<i>Куприянов М.Ю., Ян Л., Мирошкин А.С.</i>	279
	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГЕЛИЯ	
99	<i>Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р.</i>	281
	ВЗАИМОСВЯЗЬ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С ИХ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ	
100	<i>Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р.</i>	284
	ВЛИЯНИЕ МАССЫ СОРБЕНТА НА АДСОРБЦИЮ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ГЕРБИЦИДА ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ	

101	<i>Чурюкина С.В., Козлов И.А., Петухова Г.А., Дмитриенкова А.Г., Сухов Ф.И., Чамова Ю.А.</i>	287
	ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ХЛОРИДНЫХ СРЕД НА ЭФФЕКТ АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНОВ	
102	<i>Цветнов М.А., Кондриков Н.Б.</i>	290
	ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ	
103	<i>Яковлев В.Ю., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В.</i>	294
	МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ФОРМОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ZRBDC-NH ₂ В ЦИКЛАХ АДСОРБЦИЯ–ДЕСОРБЦИЯ СО ₂	
104	<i>Артамонова С.Д., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Филатов Н.И., Ерохин М.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</i>	297
	АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА СО ₂ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПОРИСТОСТЬЮ И ПРИРОДОЙ ПОВЕРХНОСТИ	
105	<i>Прибылов А.А., Фомкин А.А., Мурдмаа К.О.</i>	300
	АДСОРБЦИЯ МЕТАНА СН ₄ НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ СКОРЛУПЫ КОКОСОВОГО ОРЕХА	
106	<i>Филатова Н.В., Баданов М.А., Косенко Н.Ф.</i>	303
	ДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ НА МУЛЛИТЕ, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ	
107	<i><u>Кулькова Т.А.</u>, Клюев В.А., Петухова Г.А., Буряк А.К.</i>	305
	ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ШУНГИТА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ	
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	309
	ОГЛАВЛЕНИЕ	316

Научное издание

**ХII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ»
К 125-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА М.М. ДУБИНИНА**

СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ

*Издано в авторской редакции и корректуре.
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова*

Формат 60х90/16. Бумага офсетная.
Тираж 80 экз. Заказ № 1758.
Подписано в печать 10.04.2026 г.

Отпечатано в ИФХЭ РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
<https://adsorption.phyche.ac.ru>