

**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**

**Всероссийская конференция
с международным участием**

**«ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ,
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

**посвященная 120-летию
со дня рождения М.М. Дубинина**

18 – 22 октября 2021 года

Сборник тезисов докладов

Москва, Россия

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



**Всероссийская конференция
с международным участием,
посвященная 120-летию со дня рождения
М.М. Дубинина**

**ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ,
СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

**Сборник тезисов докладов
18 – 22 октября 2021 года**

Москва, Россия

УДК 544.723

ББК 24.5

Ф40

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

Ф40 Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина), 18 – 22 октября, 2021, Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – 322с. ISBN 978-5-4465-3407-4

В сборнике представлены материалы Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», приуроченной к 120-летию со дня рождения академика М.М. Дубинина, выдающегося российского физико-химика, внесшего большой вклад в развитие науки об адсорбционных явлениях, синтезе адсорбентов, применении адсорбционных технологий в различных отраслях промышленности, противохимической защите человека в экстремальной среде обитания, экологии и медицины.

В сборнике представлены материалы посвященные последним достижениям в области теории адсорбции, проблем синтеза, изучения свойств и применения новых высокоактивных, нанопористых, селективных функциональных материалов. Рассмотрены методы анализа пористой структуры адсорбентов, состояния адсорбированного вещества, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности, кинетики и динамики адсорбции, численного моделирования адсорбционных процессов. Обсуждаются проблемы неинертности адсорбентов, расчетов параметров адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции, в том числе в области высоких давлений. Представлены результаты компьютерного моделирования адсорбционных процессов, применения теоретических подходов для описания адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и фазовых переходов в адсорбате.

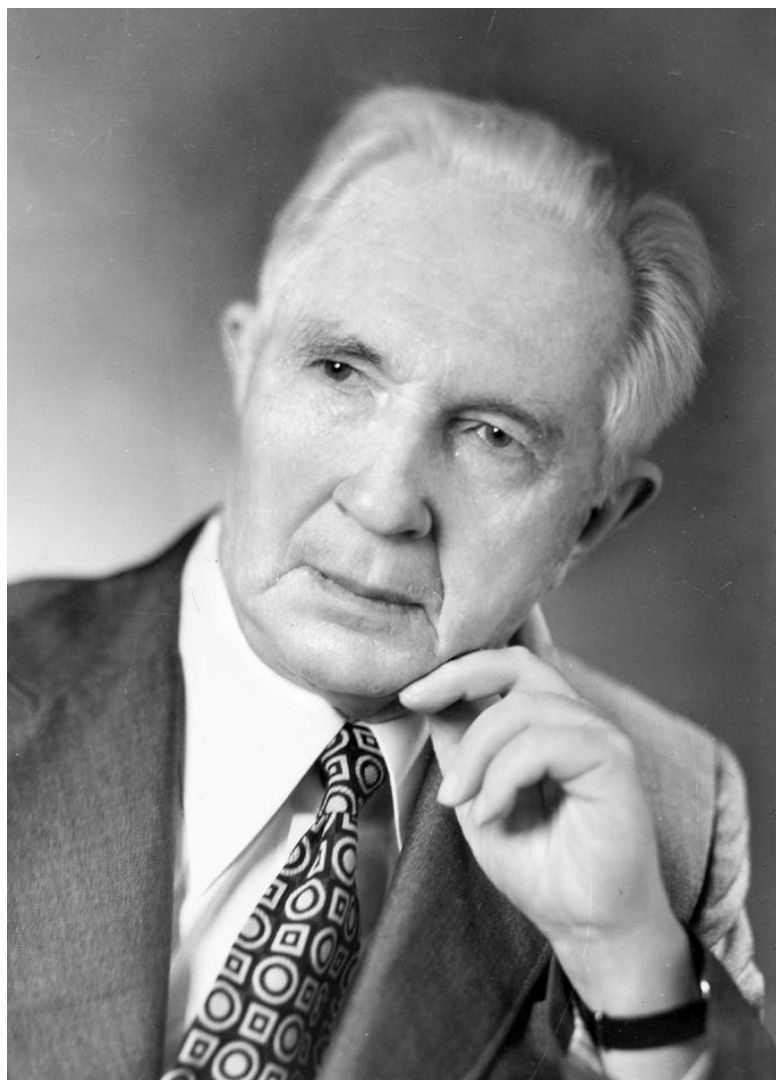
Работы отражают последние достижения в области синтеза, изучения свойств и применения новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, силикагелей, композитных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, металлорганических каркасных структур (MOF-структур), адсорбентов для различных отраслей промышленности, экологии и медицины.

Для широкого круга химиков, физиков, инженеров - работников научно-исследовательских институтов и вузов, аспирантов и студентов, работающих в области изучения и применения адсорбционных явлений, синтеза адсорбентов, пористых функциональных материалов, разработки новых адсорбционных технологий.

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*

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



Мих. Дубинин

1901–1993

К 120-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА М.М. ДУБИНИНА

Фомкин А.А.

Fomkinaa@mail.ru

Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

Первого января 1901 года в Москве начался жизненный путь человека, имя которого знают все ученые, занимающиеся физической химией, Михаил Михайлович Дубинин. В мировой науке он известен как создатель крупнейшей научной школы в области исследования адсорбционных явлений. В списке действительных членов Академии РАН, начиная с 1924 года и по сей день, М.М. Дубинин занимает достойное место, т.к. его заслуги как педагога, организатора науки и общественного деятеля трудно переоценить.

После окончания в 1921 г. Московского высшего технического училища М.М. Дубинин начал заниматься преподавательской и научно-исследовательской деятельностью на химическом факультете МВТУ. Его первые научные достижения связаны с исследованиями адсорбции веществ на активированных углях из растворов.

После создания Военной академии химической защиты РККА на базе химического факультета МВТУ в 1932 году, М.М. Дубинин возглавил кафедру химической защиты. На этом этапе его деятельность была связана как с преподаванием, так и с решением важнейших задач химической защиты, включая методы испытаний и технологии производства сорбентов. В 1942 г. за научные достижения в области химической защиты М.М. Дубинин был награжден Государственной Сталинской премией, а в 1943 был избран действительным членом АН СССР. В этом же году ему было присвоено звание генерал-майора-инженера.

В 1946 году М.М. Дубинин создал в Институте физической химии АН СССР Лабораторию сорбционных процессов, а затем Отдел, объединивший три лаборатории, занимающиеся различными аспектами теории и практики адсорбции. Михаил Михайлович возглавил исследования по термодинамике, кинетике, динамике сорбционных процессов и структуре пористых материалов.

Под руководством М.М. Дубинина была создана адсорбционная теория объемного заполнения микропор, являющаяся и поныне точным инструментом анализа пористой структуры материалов и адсорбционных явлений. М.М. Дубинин научно обосновал и предложил рациональную классификацию адсорбентов по структурным признакам исходя из особенностей механизма адсорбции, на которой базируется классификация пористых структур, принятая в 1972 году Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC). Можно с уверенностью утверждать, что его работы послужили фундаментом для развития современных нанотехнологий.

Действительно, его достижения в развитии теории адсорбции были и остаются востребованными в газовой и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности, химии высокочистых веществ, синтезе катализаторов для получения полимерных материалов, фармацевтической, пищевой промышленности, медицины, решения проблем экологии.

В 1959 г. для координации работ по созданию промышленности цеолитов и катализаторов для ряда отраслей промышленности по инициативе и под руководством М.М. Дубинина была создана Комиссия по цеолитам при Президиуме АН СССР, преобразованная в 1964 г. в Научный совет АН СССР по синтезу, изучению и применению адсорбентов. Таким образом осуществлялась координация всю научной и практической работой, связанной с адсорбцией и адсорбентами, проводимой в стране. Впоследствии этот совет вошел в состав современного объединенного Научного совета РАН по физической химии.

С 1946 по 1950 г. М.М. Дубинин являлся президентом Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева; с 1948 по 1951 г. Михаил Михайлович занимал пост академика-секретаря Отделения химических наук АН СССР, в период с 1948 по 1963 г избирался членом Президиума АН СССР.

Наряду с научной работой М.М. Дубинин отдавал много сил и энергии педагогической, научно-организационной и общественной работе. Михаил Михайлович преподавал в МВТУ, Московском институте инженеров транспорта, в Военной академии химической защиты. Им было подготовлено более 100 кандидатов наук. Более 30 докторских диссертаций было защищено под научным руководством и благодаря консультациям Михаила Михайловича.

Почти 40 лет М.М. Дубинин был главным редактором журнала «Известия АН СССР. Серия химическая», членом редколлегии журнала «Успехи химии», заместителем редактора международного журнала «Carbon».

Выдающиеся заслуги М.М. Дубинина как ученого и общественного деятеля были высоко оценены на государственном уровне. Михаил Михайлович – дважды лауреат Сталинской (Государственной) премии (1942 г. и 1950 г.), награжден множеством орденов и медалей, в том числе тремя орденами Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Отечественной войны I степени, медалью «За доблестный труд». В 1969 г. ему присвоено звание Героя Социалистического Труда.

Как ученый, М.М. Дубинин отличался высокой эрудицией, глубокими знаниями, исключительным трудолюбием и работоспособностью. Оставаясь верным своим жизненным и научным принципам, Михаил Михайлович неизменно сохранял доброжелательное и чуткое отношение к людям.

Михаил Михайлович Дубинин ушел из жизни 13 июля 1993 г., но созданная им научная школа развивается, и его многочисленные ученики и последователи не только в России, но и во всем мире, продолжают дело, которому он посвятил всю свою жизнь.

CONCERTED STRUCTURE AND DYNAMICS OF MOLECULES ON CARBON NANOSTRUCTURES

Kaneko K.

kkaneko@shinshu-u.ac.jp

Research Initiatives for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553, Japan

Importance of nanostructured carbons has been increasing for construction of sustainable technologies due to their high electrical conductivity, chemically and mechanically robustness, and biocompatibility. This presentation will introduce excellent nanoconfinement functions of nanostructured carbons, indicating new innovations. Confinement of atoms, molecules, and ions in nanoscale carbon pore spaces induces novel high pressure-compression effect. This is because the graphene-like structure has the highly dense layer structure of carbon atoms, providing the strongest interaction with atoms and molecules per weight. For example, we can prepare an atomically 1D chain sulfur crystal inside single wall carbon nanotube (SWCNT) and double wall carbon nanotube[1]. The synchrotron XRD gives the sharp diffraction peak coming from the atomically 1D structure and the 1D sulfur inside carbon nanotube is metallic from Raman spectroscopy and the resistivity measurement.

When ions are confined in the extremely narrow carbon micropores, the confined ions induce the image charges in the defective carbon walls. The in-wall image charges compensate the repulsion interaction between the same ions, showing the partial breaking of Coulombic law [2]. This partial breaking effect gives a new insight of the high performance supercapacitors [3].

The carbide-derived carbon should have novel in-pore strong adsorption sites, which induce highly selective adsorption property for mixed gas of $^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}_2$. This does not come from so-called quantum molecular sieving for light isotope molecules such as H_2 and D_2 . The oxygen isotope is separable with a new lattice motion associated quantum mechanical mechanism [4].

We must introduce a new concept for 2D materials like graphene. If we donate a nanoscale window (nanowindow) in the graphene, the nanowindow has a different

function from nanopore spaces. The nanopore space is fit for adsorption of supercritical gas [5] and trace molecules [6], while the nanowindows are not efficient for adsorption, but separation. The promising air separation ability of the nanowindow was shown [7]

References

1. T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tománek, K. Kaneko, *Nature Comm.* (2013), **4**, 2162.
2. R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M.J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon, K. Kaneko, *Nature Materials* (2017), **16**, 1163.
3. M. Salanne B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, P. Simon, *Nature Energy* (2016), **1**, 16070.
4. S.K. Ujjain, A. Bagusetty, Y. Matsuda, H. Tanaka, P. Ahuja, C. de Tomas, M. Sakai, F. Vallejos-Burgos, R. Futamura, I. Suarez-Martinez, M. Matsukata, A. Kodama, G. Garberoglio, Y. Gogotsi, J. K. Johnson, K. Kaneko, *Nature Comm.* (2021) **12**, 546.
5. K. Kaneko, F. Rodriguez-Reinoso eds., *Nanoporous Materials for Gas Storage*, Springer (2019).
6. Y. Yoshikawa, K. Teshima, R. Futamura, H. Tanaka, T. Iiyama, K. Kaneko, *Carbon* (2020), **171**, 681.
7. F. Vallejos-Burgos, F.-X. Coudert, K. Kaneko, *Nature Comm.* **9** (2018), 1812.2. R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M.J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon, K. Kaneko, *Nature Materials*, (2017), **16** 1163.

THERMODYNAMICS OF ADSORPTION DEFORMATION OF MICROPOROUS CARBONS

Neimark A.V.

aneimark@rutgers.edu

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Rutgers University, USA

Phenomenon of adsorption-induced deformation attracted recently a considerable attention owing to its relevance to practical problems of mechanical stability and integrity of novel nanoporous materials and their adsorption properties. Guest molecules adsorbed in nanopores cause a substantial stress in the host matrix leading to its contraction or swelling depending on the specifics of host-guest interactions. Dubinin and his disciples pioneered in the studies of deformation of microporous carbons and zeolites during gas adsorption, revealing enigmatic specifics of this phenomenon. In particular, it has been demonstrated on multiple examples that adsorption-induced deformation does not necessarily implies swelling. In many cases, the strain isotherm is nonmonotonic, indicating that upon the increase of adsorption, the adsorbent contracts at low pressures and then expands. I will present a general thermodynamic approach to predicting adsorption stress and respective deformation based on the classical theoretical models of adsorption, including Dubinin-Radushkevich and Langmuir models, as well as, on the molecular level methods of Monte Carlo simulation and density functional theory. As a topical practical application, I will discuss the deformation of coal and shale in the process of methane displacement by carbon dioxide during the enhanced gas recovery and CO₂ sequestration at the geological conditions of elevated pressures and temperatures.

RECENT DEVELOPMENTS IN CARBONACEOUS MATERIAL CHARACTERIZATION

S. Lucena

lucena@ufc.br

Federal University of Ceará - UFC, Brazil

The use of adsorption experiments with different probe gas molecules has helped reveal the intricate microstructure of carbonaceous materials. Modeling and simulation tasks become exceptionally challenging because carbon material lacks long-range order and the difficulty of extracting data from advanced experimental techniques. Our group has sought procedures for the generation of less arbitrary heterogeneous model morphologies, particularly explicit heterogeneous structures based in reactive molecular dynamics. We obtained new heterogeneous models that organically reproduce the simultaneous structural defects (edges, corrugations and amorphization) that coexist on real carbonaceous surfaces, experimentally identified, by studies carried out in recent years. This new heterogeneous model, appropriated to kernels, allows extensive studies which were previously not possible. As examples of these studies, we present the concept of multikernel, the virtual pore model based on reactive molecular dynamics, kernels comparative performance and how homogeneous and heterogeneous surfaces impact the pore size distribution obtained by different probe molecules.

ТРИ ВИДА ДВУХФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАТЯЖЕНИЙ АДСОРБАТА В МЕЗОПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ И СПОСОБЫ ИХ РАСЧЕТА

Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.

tovbinyk@mail.ru

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

Во многих адсорбционных пористых системах при температурах T ниже критической температуры расслаивания $T_c(H)$, реализуется двухфазное состояние адсорбата “пар в поре” и “жидкость в поре” в виде двух сосуществующих фаз с образованием мениска границы раздела пар – жидкость. Такие мениски возникают как при равновесном распределении адсорбата, так и в случае, так называемых, капиллярных механизмов течений флюида. Поверхностное натяжение (ПН) определяет характер пространственного распределения мобильных фаз внутри твердых остовов полидисперсных матриц (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, композитах и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [1–4]. В таких матрицах затруднены прямые наблюдения и измерения всех характеристик, поэтому требуется разработка достаточно точной теории, обеспечивающей надежное моделирование свойств мобильных компонентов, особенно ПН.

В работе [5] показано, что все существующие методы расчета ПН даже для границы пар–жидкость в объемной фазе [6–9] являются некорректными, так как не соответствуют термодинамическому определению Гиббса [10] как избыточной величине свободной энергии границы раздела фаз по отношению к свободным энергиям сосуществующих фаз. В работах [11,12] было сформулирован способ расчета ПН по Гиббсу: расчет объемного состояния сосуществующих фаз пара и жидкости должен удовлетворять теории конденсации Янга–Ли [13,14], а на свойства переходной области равновесной границы любой кривизны в каждом слое дополнительно накладываются условия химического и механического равновесий. Новый способ определения ПН

является корректным для рассмотрения других видов границ в трех-агрегатной системе [15].

В докладе дан анализ состояния молекулярной теории, ориентированной на описание трех-агрегатных систем с единой точки зрения, включая их три объемные фазы и три вида границ раздела фаз: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость [15]. Расчет проводится в рамках модели решеточного газа (МРГ), учитывающего прямые корреляции взаимодействующих молекул адсорбата в квазихимическом приближении (КХП) [16,17]. Идеи этой модели использованы для описания двухуровневой структурной модели мезопористых тел и расчета распределений адсорбата в заданной структуре адсорбента [17,18]. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения, связанных между собой пор разного типа и размера. На молекулярном уровне МРГ позволяет равнозначно описывать молекулярные распределения адсорбата в сосуществующих фазах и на границе раздела между ними. Переходная область межфазной границы жидкость – пар между стенками пор представляет собой сложную неоднородную систему, в которой плотность вещества меняется как по ширине поры, так и вдоль переходной области между паром и жидкостью в зависимости от ширины поры и потенциала ее стенок. При этом учитывается существование полислоистой пленки адсорбата на поверхности стенки поры как в паровой, так и в жидкой фазах. Мениски между паровой и жидкостной фазами внутри пор представляют собой области сосуществования трех фаз пара, жидкости и твердого тела [19].

Методика расчета трех видов ПН состоит из следующих этапов:

- 1) Формулировка структурной модели исследуемого образца (двухуровневая модель). В работе [18] была предложена двухуровневая структурная модель для пористых систем: надмолекулярный уровень отражал тип пор и их распределение по размерам, включая учет неоднородности стенок пор в сочленениях пор разного типа, а также их связанность через парные структурные функции распределений.
- 2) Расчет локальных изотерм для разных участков неоднородной системы как функции внешнего давления адсорбтива дает описание молекулярных

распределений по неоднородным узлам общей системы в МРГ, которая отражает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение узла разными молекулами, и взаимодействие между ними в КХП [16,17].

3) Расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью структурных функций распределений узлов разного типа. Этот этап необходим для сравнения с экспериментально наблюдаемой изотермой адсорбции.

4) Выявление областей конденсации адсорбата внутри разных участков пор и нахождение сосуществующих плотностей пара и жидкости внутри каждого участка пор. Средние плотности сосуществующих паровой и жидкой фаз адсорбата в каждом из типов пор определяются с помощью построения Максвелла [14-17].

5) Расчет плотностей в переходных областях между выявленными сосуществующими фазами пар – жидкость, а также концентрационных профилей между сосуществующими фазами жидкость–пар в их переходных областях с твердым телом внутри каждого типа пор [19–22]. Этот этап требует расширения размерности структурных функций первого этапа, чтобы отразить переходную область мениска между двумя мобильными фазами внутри рассматриваемой поры. В соединении пор переменного диаметра и при любой структурной неоднородности стенок пор тип узла в переходной области флюид–твердое тело зависит как от расстояния от стенки поры, так и от координаты вдоль порового пространства.

6) Расчет по найденным профилям пункта 5 ПН пар–твердое тело и жидкость–твердое тело [20–22].

7) Расчет по найденным профилям пункта 5 локальных значений ПН менисков пар–жидкость [19,20].

Разработанная методика расчета ПН позволяет получить среднюю величину ПН пар–жидкость, которая нужна для сравнения с экспериментом, и ее локальные изменения в зависимости от физических свойств системы для анализа механизмов гистерезиса. Отличие теоретической информации от термодинамической заключается в ее более детальном характере, отражающем размерные и энергетические особенности системы. По существующей традиции

ПН твердое–флюид практически не используются в адсорбентах, хотя они и важны для анализа поведения тонких пленок вне пористых систем. С другой стороны, без этих величин ПН нельзя обсуждать величины контактных углов менисков в порах. Также показано, что традиционное использование величины ПН в термодинамических оценках на основе уравнений Лапласа и Кельвина [6,23] приводит к искаженной информации о системе [13,17].

Традиционной проблемой оценки ПН является учет шероховатости твердого тела [6,21]. Реальная поверхность обладает химической и структурной неоднородностью, включая разные уровни ее шероховатости. Сложная геометрия стенок пор всегда является следствием их неравновесного состояния по отношению к адсорбату. В термодинамике шероховатость учитывается эффективным способом через понятие отношения площадей реальной и наблюдаемой поверхности [24]. Это вносит эмпирический параметр в оценку площадей и саму величину ПН.

Для уточнения анализа механизмов появления адсорбционного-десорбционного гистерезиса рассмотрена [25] устойчивость перемычки в щелевидных пористых системах в зависимости от длины участка и энергетики стенок. Все перечисленные возможности теории обобщены на случай учета деформации адсорбента под влиянием адсорбата и внешних нагрузок [26].

Таким образом, в настоящее время разработана трех-агрегатная версия дискретно-континуальной теории расчета распределений молекул на границе раздела фаз и методики расчета трех видов ПН в широком диапазоне температур. Разработан метод локализации областей трехфазного контакта и описание свойств этих областей. Обсуждаются предложения по алгоритмизации аппроксимирующих построений областей трехфазного контакта. Сформулированы критерии на организацию расчетов в области трех-агрегатного контакта твердое тело–жидкость–пар и исследованы размерные эффекты для величин контактного угла в зависимости от геометрии сечения поры и потенциала стенок поры.

Предложенный подход использовался для исследования щелевидных пор с гладкими и шероховатыми стенками, а также для изолированных и связанных цилиндрических пор и малых ограниченных по объему замкнутых пор.

Литература

1. Т.Г. Плаченов, С.Д. Колосенцев, Порометрия (Химия, Ленинград, 1988), с. 175.
2. Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк, Многофазные процессы в пористых телах (Химия, Москва, 1982), с. 320.
3. П.Г. Черемской, Методы исследования пористости твердых тел (Энергоатомиздат, Москва, 1985), с. 112.
4. А.П. Карнаухов, Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов (Наука, Новосибирск, 1999), с. 46.
5. Ю.К. Товбин, ЖФХ (2018) **92**, с. 853.
6. А. Адамсон, Физическая химия поверхностей (Мир, Москва, 1979), 568 с.
7. С. Оно, С. Кондо, Молекулярная теория поверхностного натяжения (Изд-во иностр. лит., Москва, 1963), с. 292.
8. Дж. Роулинсон, Б. Уидом, Молекулярная теория капиллярности (Мир, Москва, 1986), с. 376.
9. А.И. Русанов, Фазовые равновесия и поверхностные явления (Химия, Ленинград, 1967), с. 387.
10. Дж.В. Гиббс, Термодинамика. Статистическая механика (Наука, Москва, 1982), с. 584.
11. Ю.К. Товбин, ЖФХ (2018) **92**, 1902.
12. Ю.К. Товбин, ЖФХ (2019) **93**, 1311.
13. Ю.К. Товбин, Малые системы и основы термодинамики (Физматлит, Москва, 2018), с. 404.
14. Т. Хилл, Статистическая механика (Изд-во иностр. лит., Москва, 1960), с. 486.
15. Ю.К. Товбин, ЖФХ (2020) **94**, с. 1131.
16. Ю.К. Товбин, Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело (Наука, Москва, 1990), с. 288.
17. Ю.К. Товбин, Молекулярная теория адсорбции в пористых телах (Физматлит, Москва, 2012), с. 624.
18. Ю.К. Товбин, Изв. АН, сер. химич. (2003), с. 827.

19. Ю.К. Товбин, Д.В. Еремич, В.Н. Комаров, Е.Е. Гвоздева, Химическая физика (2007) **26**, 98.
20. Ю.К. Товбин, Е.С. Зайцева, ЖФХ (2020) **94**, 1889.
21. Е.С. Зайцева, Ю.К. Товбин, Физикохимия поверхности и защита материалов (2021) **57**, 141.
22. Е.С. Зайцева, Е. Е. Гвоздева, Ю.К. Товбин, Физикохимия поверхности и защита материалов (2021) **57**, 339.
23. К. Грег, К. Синг, Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость (Мир, Москва, 1984), с. 312.
24. R.N. Wenzel, Ind. Eng. Chem (1936) **28**, 988.
25. Е.С. Зайцева, Е.Е. Гвоздева, Ю.К. Товбин, Физикохимия поверхности и защита материалов (2020) **56**, 563.
26. Ю.К. Товбин, Физикохимия поверхности и защита материалов (2021) **57**, 3.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ РАССЛАИВАЮЩЕГОСЯ АДСОРБАТА ВНУТРИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР

Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.

zaya261011@gmail.com

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

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. Наибольшую сложность представляют работы по расчету поверхностного натяжения (ПН) в пористых системах. Это связано как со сложностью расчета свободной энергии системы, чтобы выделить величину ПН, так и с существовавшими проблемами термодинамического анализа в рамках классической термодинамики Гиббса [2]. В [3] были сформулированы условия для проведения расчетов ПН, и в [4] эти условия были реализованы для изолированной щелевидной поры.

В данной работе исследуются молекулярные распределения адсорбата на границе раздела фаз между паром и жидкостью, находящимися в цилиндрических порах бесконечной длины, диаметром D и с потенциалом поля Q в прилегающем к стенке монослое. Уравнения изучаемой системы твердое тело – мобильная фаза были получены в работе [5].

Внутри цилиндрических пор содержатся (см. рис. 1) однородные области жидкости (1) и пара (2). Жидкость и пар отделены от стенок пор переходными областями твердое тело–жидкость (4) шириной κ_{sl} и твердое тело–пар (5) шириной κ_{sv} соответственно. Между фазами располагается переходная область жидкость – пар (3) шириной κ_{lv} , а ниже у стенки пор располагается область трех фаз твердое тело–жидкость–пар (6).

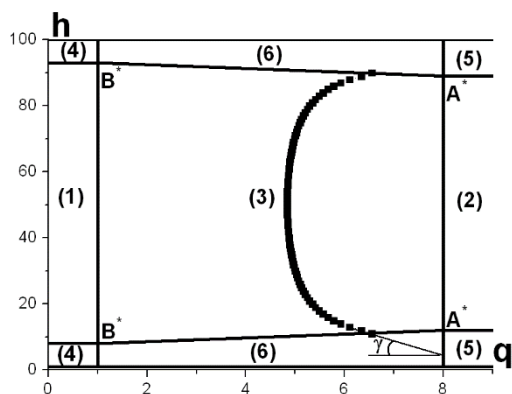


Рис. 1. Схема областей фаз и переходных областей между сосуществующими фазами и стенкой в цилиндрических порах

Между однородными областями (1) и (2) (рис. 1) фаз реализуется градиент плотности θ_q в переходной области жидкость–пар (область (3), рис. 1), показанный на рис. 2 для системы 1 (пора диаметра $D = 100$ с потенциалом $Q = 5$) – (кривая 1), и системы 2 (пора диаметра $D = 30$ с $Q = 0.5$) – кривая 2, при $\kappa_{lv} = 6$ и приведенной температуре $\tau = 0.82$, нормированной на критическую температуру расслаивания вне пор.

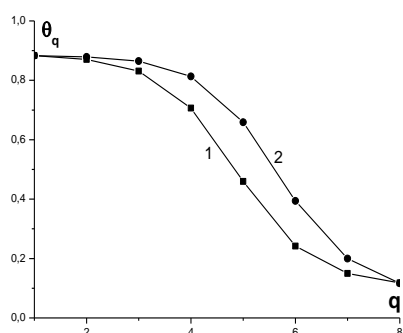


Рис. 2. Профили локальных значений плотности

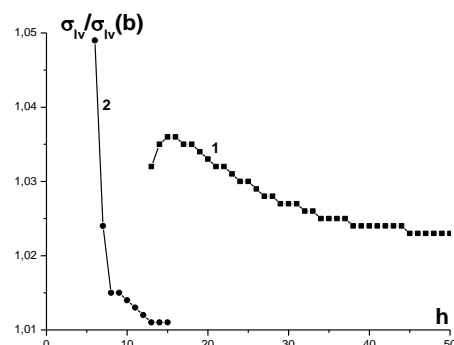


Рис. 3. Профиль локальных значений ПН жидкость–пар

На рис. 3 показаны профили локальных значений ПН жидкость – пар σ_h , нормированные на ПН жидкость–пар в неограниченной системе $\sigma_{lv}(b)$, для систем 1 и 2 (кривые 1–2, соответственно), которые получены по концентрационным профилям на рис. 2 в области (3) рис. 1. В каждой точке эквимолекулярной поверхности (линия из символов-квадратов на рис. 1) локальное значение ПН жидкость–пар рассчитывается по методике [6].

На границе с твердым телом рассчитываются значения ПН твердое тело – жидкость и твердое тело – пар внутри областей (4) и (5) на рис. 1 соответственно.

В табл. ниже для систем 1 и 2 выписаны значения ширины κ_{lv} , κ_{sl} и κ_{sv} , значения ПН жидкость – пар в центре поры σ_{lv}^* , усредненного по ширине поры ПН жидкость – пар σ_{lv}^{av} , ПН твердое тело – жидкость σ_{sl} и твердое тело – пар σ_{sv} .

Таблица. ПН трех двухфазных границ

Система	κ_{lv}	κ_{sl}	κ_{sv}	$\sigma_{lv}^*/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{lv}^{av}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sl}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sv}/\sigma_{lv}(b)$
1	8	8	12	1.023	1.028	-53.81	-52.52
2	8	6	8	1.010	1.017	-1.78	-0.51

Отрицательные значения ПН твердое тело–флюид обусловлены принятым условием выбора положения разделяющей поверхности для неравновесных состояний стенок адсорбента [4].

Данная работа демонстрирует возможности микроскопического подхода для расчета ПН, который исключает введение любых термодинамических построений и наличие метастабильных состояний. Полученные результаты позволяют выйти на расчеты распределений менисков жидкость–пар и величин их ПН в полидисперсных материалах. Такая возможность позволит исследовать роль распределений двух фаз в сложных пористых материалах, влияющих как на равновесное распределение адсорбата при капиллярной конденсации, так и на потоки в различных моделях транспорта адсорбата.

Литература

1. Ю.К. Товбин, Молекулярная теория адсорбции в пористых телах (Физматлит, Москва, 2012), 624 с.
2. Дж.В. Гиббс, Термодинамика. Статистическая механика (Наука, Москва, 1982), 584 с.
3. Ю.К. Товбин, ЖФХ (2018) **92**, 1902.
4. Ю.К. Товбин, Е.С. Зайцева, ЖФХ (2020) **94**, 1889.
5. Ю.К. Товбин, ЖФХ (1992) **66**, 1395.
6. Ю.К. Товбин, Д.В. Еремич, В.Н. Комаров, Е.Е. Гвоздева, Химическая физика (2007) **26**, 98.

РАЗРАБОТКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Попов И.В., Чугреев А.Л.

ilya.vl.popov@gmail.com

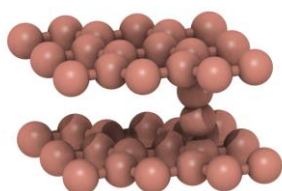
Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

Углеродные материалы формируют широкий и активно изучаемый класс адсорбентов, применяемых во многих сферах, в частности, для хранения и транспортировки энергетических газов [1], таких как метан, водород и др. Несмотря на все достижения в исследованиях углеродных адсорбентов существует множество нерешенных проблем, посвященных определению их кристаллических структур или адсорбции на дефектных поверхностях. Большинство этих проблем требует привлечения теоретического моделирования ввиду неспособности современных экспериментальных методов напрямую измерить все желаемые свойства в столь сложных системах. В свою очередь, теоретическое моделирование существенно зависит от качества и эффективности квантово-химических методов, используемых для расчета электронной структуры.

В данной работе авторы демонстрируют свои последние достижения в разработке и программной реализации квантово-химических методов, пригодных для теоретического моделирования адсорбентов. Разработаны два новых подхода доступные для использования в виде программных пакетов: дедуктивная молекулярная механика аллотропов углерода (ADAMAS) [2,3] и метод функции Грина для описания дефектных кристаллов (GoGreenGo) [4]. Первая программа использует формализм групповых функций и теорию валентных связей для описания энергетических, структурных и механических свойств углеродных аллотропов. Этот подход демонстрирует точность, сравнимую с методами PAW-DFT, будучи на порядок эффективнее. Вторая программа выполняет эффективные расчеты электронной структуры локально возмущенных кристаллов и, следовательно, позволяет моделировать единичные акты адсорбции на дефектных поверхностях. Авторы представляют

теоретические основы, схемы программ и результаты тестирования для обоих подходов.

В качестве практического применения предложенных методов мы представляем и анализируем структурную модель вспученного графита с мостиковыми C_2 дефектами, соединяющими монослои графита расположенные в AAA конфигурации (см. Рисунок ниже). Наши результаты, полученные с помощью ADAMAS и GoGreenGo совместно с PAW-DFT расчетами показывают, что предложенная структурная модель демонстрирует увеличение межслоевого расстояния, экспериментально наблюдаемое во вспученном графите. Более того, результаты показывают, что в случае низкой концентрации мостиков энергия дефектной структуры превышает энергию гексагонального графита на 10-20 кДж/моль, что подтверждает возможность ее образования в экспериментальных условиях. Первые оценки показывают, что массовая доля адсорбированного H_2 в предлагаемой структуре может достигать 5–6%. В дальнейших работах планируется провести более детальное теоретическое исследование адсорбционных процессов происходящих в C_2 -мостиковой модели вспученного графита.



Литература

1. Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. Russ. Chem. Rev. (2018), **87**, 950.
2. Popov I.V., Görne A.L., Tchougreeff A.L., Dronskowski R. Phys. Chem. Chem. Phys. (2019), **21**, 10961.
3. Popov I.V., Slavin V.V., Tchougreeff A.L., Dronskowski R. Phys. Chem. Chem. Phys. (2019), 18138.
4. Popov I.V., Kushnir T.S., Tchougreeff A.L. J. Comput. Chem. 2021. Just accepted.

ERROR PROPAGATION IN MULTISCALE SIMULATIONS OF PRESSURE-SWING ADSORPTION PROCESSES FOR CARBON CAPTURE

Cleeton C., Farmahini A., Sarkisov L.

*lev.sarkisov@manchester.ac.uk
the University of Manchester, United Kingdom*

A new recent concept in the screening of porous materials for carbon capture using Pressure Swing Adsorption is based on multiscale workflows, where data from molecular simulation is passed on to detailed process models to evaluate the performance of a particular candidate material [1]. For PSA processes based on either experimental data or data from simulations, a single Pareto front linking energy penalty and productivity of the process is commonly taken as the performance indicator for a given material.

In reality, experimental measurements performed on the same materials by different groups indicate a significant degree of scattering. Recently, Park et al. [2] discussed how to systematically quantify the uncertainty of experimental adsorption data and identify potential outliers amongst interlaboratory data sets. Recent studies from Farmahini et al. [3] indicate that uncertainty in the material properties, such as heat capacity, may have a significant effect on the overall performance of the material at the actual process level.

The question we pose in this study is how the uncertainty in all material-specific experimental data propagates across the multiscale workflows and manifests itself in the process level of description.

We consider the case of 13X zeolite, a well-known benchmark for carbon capture studies. Using curated experimental data from the literature, we develop a probabilistic isotherm model using hierarchical Bayesian inference. In the next step, we combine detailed process optimization and surrogate models to explore how the uncertainty of all experimental data propagates to the process level.

We observe that i) the performance of the 13X material is more accurately represented by a cloud of possible performances rather than by a single Pareto front; ii) the dimensions of this cloud are comparable to the differences in performance of various materials based on their single Pareto front. These observations cast some doubts on the reliability of performance rankings for materials recently reported in

process-based computational screening. We therefore encourage future studies to publish their Pareto data along with some uncertainty analyses for a more representative interpretation of performance.

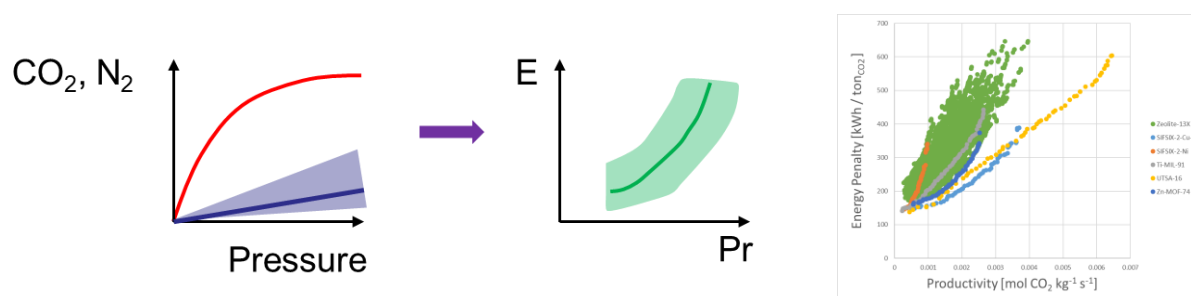


Fig. 1. Error propagation in multiscale workflows, on the left. Performance cloud for 13X zeolite (green symbols) compared to the Pareto performance fronts for several materials based on a single set of experimental data (on the right).

References:

1. A. Farmahini, et al. Chem. Rev. (2021) **121**, 10666–10741
2. J. Park, et al. Chem. Mater. (2017) **29**, 10487–10495
3. A. Farmahini, et al. Ind. Eng. Chem. Res. (2018) **57**, 15491–15511

COMPRESSIBILITY OF ADSORBED WATER FROM MOLECULAR SIMULATIONS

Gor G.Y.

gor@njit.edu; web: <http://porousmaterials.net>

*Otto H. York Department of Chemical and Materials Engineering
New Jersey Institute of Technology, University Heights, Newark, NJ 07102, USA*

Compressibility of a fluid in a porous medium determines the response of the medium to mechanical loads and elastic waves propagation in particular. If the pores of the medium are in the nanometer range, many thermodynamic properties of the fluid confined in such pores are altered. In this talk, I will show that fluid compressibility is not an exception [1]. I will show how the compressibility of a fluid in a mesopore can be calculated based on Monte Carlo molecular simulation and illustrate them with the example calculations for simple fluids: argon, nitrogen, and methane. The results of the simulations agree well with the compressibilities of these fluids measured in adsorption-ultrasonic experiments on Vycor glass samples [2]. In addition to that, molecular simulations for a range of pore sizes showed that there is a simple relation between the compressibility of the confined fluid and the size of the confining pore. Finally, I will also show preliminary results on the compressibility of water in mesopores, which behavior differs from that of the simple fluids.

References

1. Dobrzanski, C. D.; Gurevich, B.; Gor, G. Y. "Elastic Properties of Confined Fluids from Molecular Modeling to Ultrasonic Experiments on Porous Solids" Appl. Phys. Rev. 2021, 8, 021317, DOI: 10.1063/5.0024114
2. Maximov, M. A.; Gor, G. Y. "Molecular Simulations Shed Light on Potential Uses of Ultrasound in Nitrogen Adsorption Experiments" Langmuir 2018, 34(51), 15650-15657, DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02909

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СМЕСИ МЕТАН-ЭТАНОВОЙ СМЕСИ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

shkolin@phycs.ac.ru

Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

Задача определения оптимальных условий процесса адсорбционного аккумуляирования и разделения нормальных углеводородов, в частности метана и этана крайне актуальна. Для её решения необходимо иметь представления о структуре и свойствах молекул в микропорах адсорбента. В работе проведены численные эксперименты с использованием метода молекулярной динамики (МД) в модельной микропоре углеродного адсорбента. Рассматриваемая модельная пора образована двумя слоями графенов, расположенными на расстоянии друг от друга от 0.8 до 1.2 нм, отсчитанном от внешних частей атомов углерода. В работе [1] проведен анализ системы, состоящей из подобных модельных пор в рамках теории Дубинина на основе механизма объемного заполнения микропор. Ячейка моделирования представляла собой параллелепипед, основание которого – квадрат со стороной 10 нм, и высотой, ограниченной плоскостями, проведенными по центрам атомов углерода графеновых слоев. На границах ячейки моделирования задавались периодические условия. В ячейку моделирования вводили различное количество молекул метана и этана таким образом, чтобы мольное соотношение метан/этан в ячейке моделирования было постоянным и составляло 95/5.

Моделирование проводили методом МД в микроканоническом (N, V, T) ансамбле при постоянной температуре. Температура численного эксперимента составляла 298 К. Для расчетов использовали программный пакет Tinker Molecular Modeling [2]. Для моделирования структуры адсорбированных углеводородов в модельной поре использовался атом-атомный потенциал в виде универсального силового поля OPLSAA [3]. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

Результаты МД моделирования показали, что распределение компонентов смеси зависит от ширины поры, рис. 1, 2.

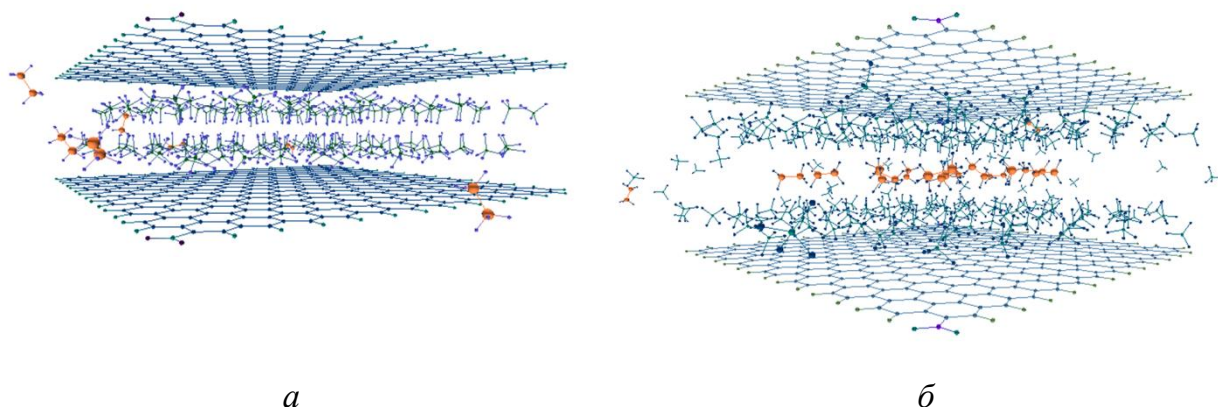


Рис. 1 Мгновенные снимки МД траекторий системы моделирования, состоящей из двух графенов, образующих пору с шириной 0.8 нм (*a*) и 1.2 нм (*б*), и 300 молекул смеси 95%CH₄ + 5%С₂Н₆. Связи атомов, образующих графен указаны сплошными линиями. Молекулы метана и этана представлены не масштабируемыми графобъектами голубого и оранжевого цвета, соответственно. Молекулы метана и этана за пределами поры не показаны.

В области малых заполнений (Рис.2) адсорбция метана и этана плавно увеличивается с ростом количества молекул в системе моделирования. Адсорбированные молекулы метана и этана в этой области преимущественно группируются у поверхностей графенов. Молекулы этана преимущественно располагаются ближе к краям графенов, вероятно вследствие наличия потенциальных барьеров на выходе из микропоры. С увеличением общего числа молекул в системе моделирования молекулы метана практически полностью заполняют приповерхностное пространство у стенок поры, а молекулы этана меняют свое расположение в зависимости от ширины поры. В поре размером 0.8 нм молекулы этана постепенно вытесняются из поры (см. Рис. 1а), пока их адсорбция не становится равной нулю (см. Рис. 2). Для поры шириной 1.2 нм, молекулы этана перемещаются ближе к центральным областям поры вследствие изменения соотношения нарастающих сил межмолекулярного притяжения этан-этан, и взаимодействий этан-метан. При этом с увеличением количества молекул в ячейке моделирования количество молекул метана, адсорбированных в поре, практически не меняется. В тоже время адсорбция этана плавно растет, при этом происходит постепенное заполнение центральной части поры (см. Рис. 2).

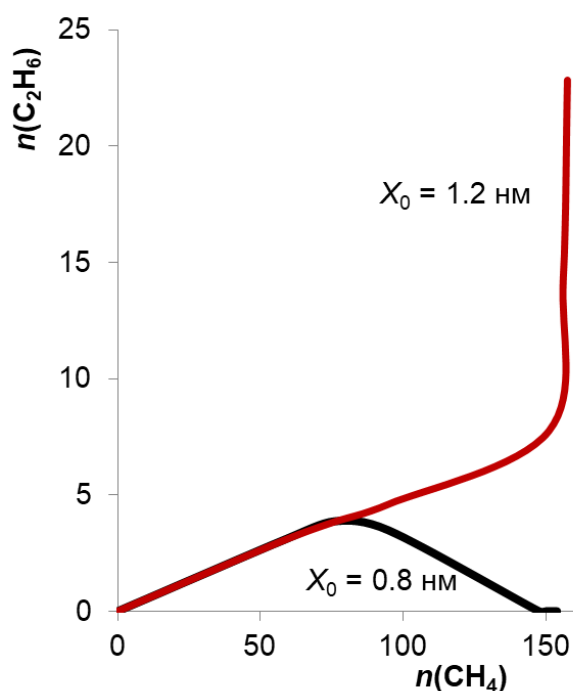


Рис. 2. Зависимость количества адсорбируемых молекул этана $n(\text{C}_2\text{H}_6)$ от количества адсорбируемых молекул метана $n(\text{CH}_4)$ при адсорбции из смеси $95\%\text{CH}_4 + 5\%\text{C}_2\text{H}_6$ в модельных порах шириной $X_0 = 0.8$ и 1.2 нм.

Таким образом, в работе показано, что распределение адсорбированных компонентов метан-этановой смеси (95/5 %об.) зависит от ширины поры и степени её заполнения. В области малых заполнений адсорбция компонентов смеси происходит преимущественно вблизи стенок пор, вне зависимости от ширины поры в исследуемом диапазоне. С ростом заполнения перераспределение молекул компонентов смеси в поре определяется шириной пор и особенностями строения молекулы.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018.

Литература

1. I.E. Men'shchikov, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin, V.Yu. Yakovlev, E.V. Khozina. Russ. Chem. Bull. (2018) **67**. 1814.
2. TINKER 8: Software Tools for Molecular Design,
3. J.A. Rackers, Z. Wang, C. Lu, M.L. Laury, L. Lagardère, M.J. Schnieders, J.-P. Piquemal, P. Ren, J.W. Ponder, J. Chem Theor. Comput. (2018) **14**, 5273.
4. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives. J. Am. Chem. Soc. (1996) **118**, 11225.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЫ Н-ПЕНТАНА АДсорБИРОВАННОЙ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МОДЕЛЬНЫХ ПОРАХ УГЛЕРОДНОГО АДсорБЕНТА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

mgaiwik@yandex.ru

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

Метод молекулярной динамики позволяет получить представление о структуре адсорбата в порах и проследить за изменениями в межмолекулярных взаимодействиях во времени при заданных условиях [1]. Методом молекулярной динамики исследована адсорбция одной молекулы н-пентана в щелевидных микропорах углеродных структур при температуре 293 К, сформированных на основе графенов и различающихся шириной микропор от ~6 Å до ~15 Å, считая по внешней части атомов углерода. Использовали программный пакет TINKER [2] и атомный потенциал OPLS-AA [3]. Численный эксперимент проводили в ячейке моделирования, представленной в виде куба с гранями 10 нм. Модель адсорбента, представляла собой два графеновых слоя, находящихся на определённом расстоянии друг от друга, размещенные в центре ячейки. В ячейке моделирования находилась одна молекула н-пентана. Для случаев, когда молекула попадала в пору, производился расчёт плотности вероятности распределения и её пространственной ориентации.

В результате проведения численного эксперимента по данной методике было установлено изменение положения адсорбированной молекулы внутри адсорбента в зависимости от ширины поры.

В более узких порах (ширина 6–10 Å) молекула пентана находится в центральной области поры. По мере увеличения ширины поры адсорбента у молекулы н-пентана меняется ориентация. Чем шире пора, тем больше угол поворота оси симметрии молекулы относительно осевой плоскости середины поры.

При ширине поры 11 Å молекула н-пентана преимущественно ориентирована перпендикулярно к её стенкам (Рис. 1). Также имеется

вероятность разворота молекулы в плоскость параллельную стенкам пор, при этом она располагается ближе к одной из стенок (Рис 2).

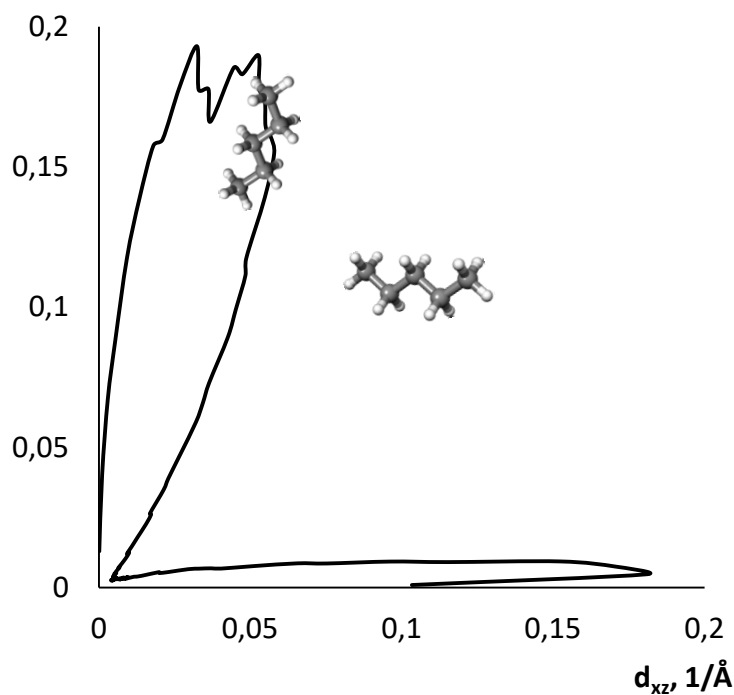


Рис.1. Плотность вероятности пространственной ориентации н-пентана в плоскости xz (перпендикулярной стенкам пор) в поре шириной 11 Å. График построен в полярных координатах.

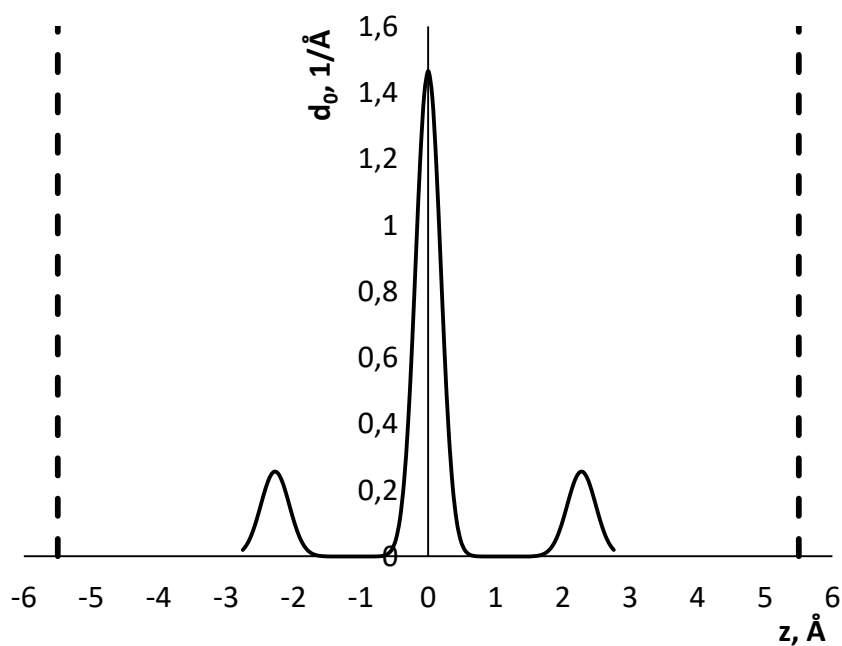


Рис.2. Плотность вероятности расположения молекулы н-пентана по оси z (перпендикулярно стенкам поры) в поре шириной 11 Å. Пунктиром указана поверхность поры, отсчитанная по внешней части атомов углерода.

Как следует из Рис.1., молекула н-пентана преимущественно (с вероятностью 73%) располагается под углом 80.5 градусов относительно слоёв графена, образующих пору. Также молекула может располагаться параллельно стенкам пор (графенам) с вероятностью 27%.

Расчёты, проведённые для более широких пор (ширина 12 – 15 Å) показали, что адсорбция молекулы н-пентана происходит равновероятно у одной из стенок адсорбента на расстоянии 3.1 Å от неё, при этом она ориентирована параллельно стенкам поры.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов»

Авторы выражают благодарность разработчикам программного пакета Tinker: A Modular Software Package for Molecular Design and Simulation за возможность его использования в своей работе.

Литература

1. А.В. Школин, А.А. Фомкин. Физикохимия поверхности и защита материалов. (2013) **49**, 345.
2. J.A. Rackers, Z. Wang, C. Lu, M.L. Laury, L. Lagardère, M.J. Schnieders, J.-P. Piquemal, P. Ren, J.W. Ponder, J. Chem Theor. Comput. (2018) **14**, 5273.
3. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives. J. Am. Chem. Soc. (1996) **118**, 11225.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ ИЗОМЕРОВ НА ГРАФИТЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Кудряшов С.Ю., Гладаренко В.А.

e-mail: kstasu@mail.ru

*ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», 443100,
г. Самара, Россия*

В работе рассмотрена адсорбция паров летучих органических соединений на базисной грани кристалла графита в области предельно малых заполнений поверхности (область Генри). Задачей являлось установление возможности расчета термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) различных соединений, включая изомеры. Такие расчеты позволяют проводить идентификацию компонентов смесей, разделяемых методом газо-адсорбционной хроматографии (на колонках с графитированными термическими сажами), а также устанавливать порядок выхода изомеров из хроматографической колонки [1]. Если состав разделяемой смеси известен (пусть даже частично), то прогнозирование ТХА предполагаемых ее компонентов можно использовать для установления возможности (или невозможности) отделения друг от друга близких по свойствам веществ (в первую очередь изомеров) при данных условиях, а также для подбора оптимальных условий разделения смеси в целом.

Расчет констант Генри, теплоты и изменения энтропии при адсорбции проводили методом Монте-Карло в «гиббсовском» ансамбле (Gibbs Ensemble Monte Carlo, ГЕМС [2, 3]). Потенциальную энергию адсорбированной молекулы вычисляли, используя известное приближение Крауэлла [4] (см. также [5]), путем суммирования полуэмпирических атом-атомных потенциалов (ААП) в форме потенциалов Леннарда-Джонса. Для нежестких молекул с одной или двумя степенями свободы внутреннего вращения задавали соответствующие потенциальные функции, приближенно принимая, что адсорбция не влияет на величину барьеров внутреннего вращения. Структурные параметры молекул адсорбатов заимствовали из литературы.

Основными объектами являлись изомерные ксилолы (о-, м- и п-), а также антрацен и фенантрен. Опорными при определении констант ААП являлись молекулы метана ($H, C(sp^3)$) и бензола ($C(ar)$). Параметры ААП атома углерода

графита (C(gr)) были взяты из литературы [6, 7], параметры смешанных потенциалов вычислялись по простейшим правилам комбинирования. Корректность использованных допущений была проверена на примере толуола (молекула с одной степенью свободы внутреннего вращения). Вращение двух метильных групп в случае молекул ксилолов рассматривали как независимое. Возможность перенесения параметров ААП на атомы, входящие в состав молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) проверили на примере нафталина. Молекулы ПАУ можно считать квазижесткими (внутримолекулярные виды движения отсутствуют), что существенно упрощает расчет ТХА.

Полученные при моделировании адсорбции результаты были сопоставлены с экспериментальными и расчетными данными, взятыми из литературы [5, 8, 9]. Во всех случаях расчет методом Монте-Карло очень хорошо согласуется с экспериментом. Так, для о- и п-ксилолов расчетные значения ТХА идентичны, т.е. селективность при адсорбции их молекул на графитированных сажах отсутствует, что полностью соответствует экспериментальным данным (см., например, [10]). В случае фенантрена и антрацена наблюдаются практически одинаковые значения теплоты адсорбции, поэтому различие экспериментальных констант Генри этих изомеров обусловлено различием изменения энтропии при адсорбции [5].

Таким образом, полученные в работе результаты подтверждают возможность применения метода Монте-Карло для прогнозирования ТХА изомеров органических соединений.

Литература

1. А.К. Буряк. Применение молекулярно-статистических методов расчета термодинамических характеристик адсорбции при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений. Усп. хим. (2002), **71**, 788; Russian Chem. Reviews (2002), **71**, 695.
2. Landau D.P., Binder K. A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics. New York: Cambridge University Press, 2005. 449 p.
3. A.Z. Panagiotopoulos. Direct Determination of Fluid Phase Equilibria by Simulation in the Gibbs Ensemble: A Review. Mol. Simulation (1992), **9**, 1.

4. A.D. Crowell. Approximate Method of Evaluating Lattice Sums of r^{-n} for Graphite. J. Chem. Phys. (1954), **22**, 1397.
5. Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Д.П. Пошкус. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384 с.
6. A.D. Crowell. Potential Energy Functions for Graphite. J. Chem. Phys. (1958), **29**, 446.
7. A.D. Crowell, R.B. Steele. Interaction Potentials of Simple Nonpolar Molecules with Graphite. J. Chem. Phys. (1961), **34**, 1347.
8. E.V. Kalaschnikova, A.V. Kiselev, K.D. Shcherbakova. Gas chromatographic investigation of adsorption equilibria on graphitized thermal carbon black. II. Henry constants and heats of adsorption of C₆-C₁₄ aromatic hydrocarbons at zero coverage. Chromatographia (1974), **7**, 22.
9. C. Vidal-Madjar, E. Bekassy-Molnar. Molecular statistical theory of adsorption for hydrocarbons on graphite. Effect of polarizability anisotropy in adsorption potential. J. Phys. Chem. (1984), **88**, 232.
10. T. Halász, C. Horváth. Thin-Layer Graphited Carbon Black as the Stationary Phase for Capillary Columns in Gas Chromatography. Nature (1963), **197**, 71.

MACHINE LEARNING EXERCISE FOR THE ADSORPTION- DESORPTION HYSTERESIS LOOP RECOGNITION

Mel'gunov M.S.

max@catalysis.ru

FRC Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

Gas porosimetry has become widespread nowadays as never due to the worldwide availability of numerous instruments for adsorption-desorption isotherms measurements from different manufacturers. More and more researchers with insufficient background in adsorption science apply this method in various fields. There are two ways to meet this wave: the scientific popularization of the essential features and complications of this method through webinars, teaching programs, etc., and, the second, employment of prior analysis of raw experimental data into modern software prompting inexperienced researchers the most reliable ways for the proper analysis. Both ways are important. In this contribution, we discuss the possibility of automatic recognition of the adsorption-desorption hysteresis loop type by means of the machine learning based on numerous data accumulated in the Boreskov Institute of Catalysis for dozens of years.

The proper attribution of the hysteresis loop type is important for the successive choice of the method for the pore size distribution, prompting which branch reflects more reliable information on porous structure, presence or absence of evaporation induced cavitation, pore-blocking effects, and their deconvolution. There are six known canonical types of hysteresis loops. However, our practice shows that intermediate shapes are also important. E.g., we frequently observed the loops very similar to the case of incomplete pore filling, as observed when the hysteresis loop scanning technique is applied (Figure 1). In this case, the traditionally recommended desorption branch cannot be used for the pore size distribution evaluation since only the unknown part of pores is involved in desorption. This and some other illustrative examples are discussed in the presentation, showing the significance of the problem.

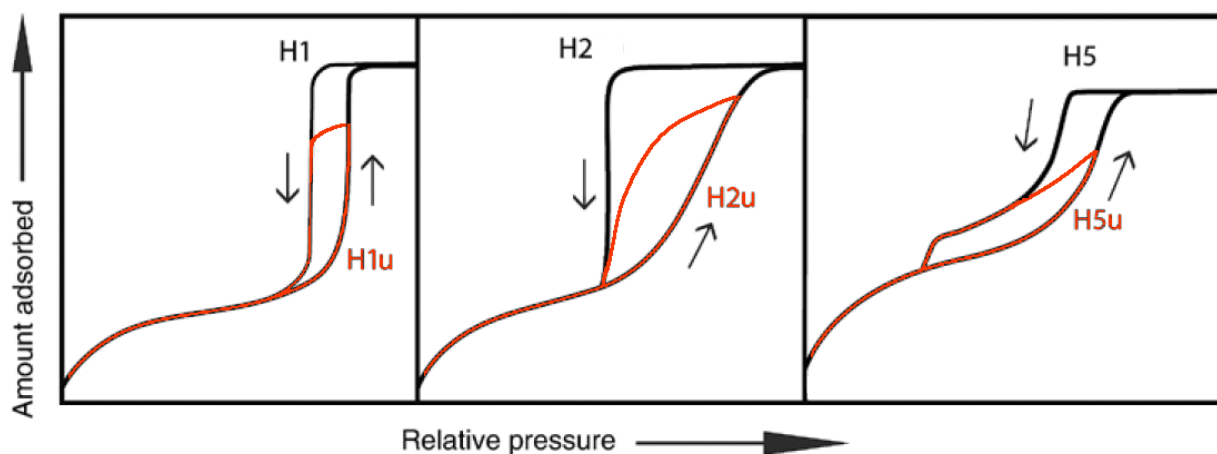


Fig 1. Possible shapes of plateau-absent loops (red) compared to their canonical ancestor loops (black).

According to our cumulative knowledge, inspection of only one mathematical parameter, such as the slope, inflection, widening, narrowing towards both axis of adsorption-desorption curves, is not sufficient for the robust attribution of the loop. The particular values of all these parameters show a fairly widespread, and only machine learning approach allow for establishing the reliable correlations that allow the proper attribution of the loop type with the reliable probability. These aspects are discussed in the presentation.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21-121011390054-1).

HIGH-RESOLUTION ADSORPTION ISOTHERMS WITH PRECISE TEMPERATURE CONTROL AS A TOOL FOR INSIGHT INTO THE ADSORPTION THERMODYNAMICS AND MODELS

Ayupov A.B.¹, Ehrling S.²

Corresponding author artem@catalysis.ru

¹*Boriskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Russia*

²*3P INSTRUMENTS GmbH & Co. KG, Branch office Leipzig, 04129, Leipzig, Germany*

All adsorption measurements need temperature control and monitoring. In industrial applications, it is necessary to know how the adsorbent pellets heat up during adsorption and cool down during desorption. Information about the adsorption temperature and its accuracy is often mandatory to calculate the enthalpy of adsorption or to evaluate the adsorption activation energy in kinetic measurements. In the course of adsorption isotherm measurements, the temperature stability and the correct information about its value are required for a precise calculation of adsorption uptake and to estimate the characteristics of the porous structure accurately. Despite this categorical demand, the measurements of several adsorption isotherms at different temperatures with some given steps, especially at cryogenic temperatures, are much less frequent in common research practice. Here we present the opportunities of our new temperature controlling device series **cryoTune**.

The **cryoTune** series consists of three models of devices, which differ in their working temperature range (see Table 1). The accuracy of temperature control provides the standard deviation ± 0.004 K.

Table 1. The **cryoTune** series models

Model	Working temperature, K	Examples of gases at boiling points
cryoTune 87	82 – 135	Ar at 87 K, O ₂ at 90 K, CH ₄ at 112 K, Kr at 120 K
cryoTune 120	115 – 230	Kr at 120 K, Xe at 165 K, CO ₂ at 195 K
cryoTune 195	180 – 323	CO ₂ at 195 K and 273 K, C ₂ H ₆ at 185 K, C ₃ H ₈ at 231 K, n-C ₄ H ₁₀ at 273 K

The use of the **cryoTune** technology for adsorption studies of different materials (see an example in Fig.1) shows that such precise temperature control could become a routine method in adsorption studies.

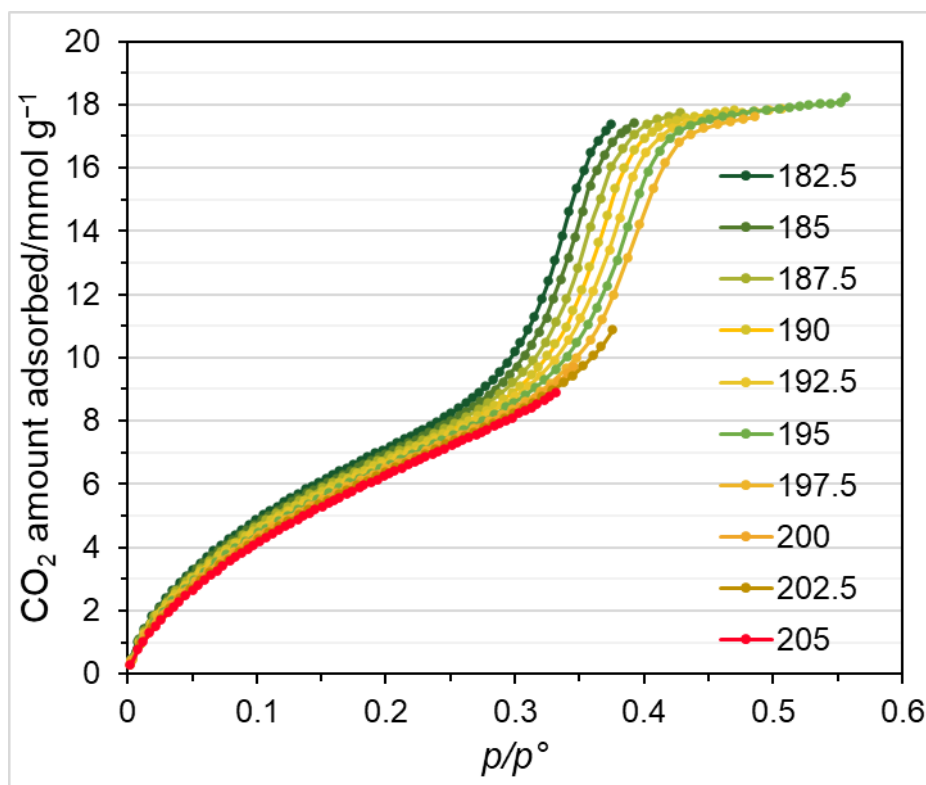


Fig.1. CO₂ adsorption on silica MCM-41 at different temperatures, controlled by cryoTune.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21-121011390054-1).

A METHODOLOGY TO OBTAIN MICROPORE VOLUME IN NANOPOROUS SOLIDS BASED ON THE DUBININ METHODS

Jhonny Villarroel-Rocha*, José J. Arroyo-Gómez, Deicy Barrera, Karim Sapag*

**Corresponding authors e-mail: jhonny@unsl.edu.ar, sapag@unsl.edu.ar
Laboratorio de Sólidos Porosos (LabSoP), INFAP-CONICET, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina*

Introduction

According to the IUPAC [1], gas adsorption is a well-known technique to characterize porous solids and fine powders; this characterization requires the use of various subcritical fluids (e.g., N₂ at 77 K, Ar at 87 K, and CO₂ at 273 K). After measuring the adsorption isotherm and applying several procedures and models, we can obtain the textural properties in a given sample, i.e., specific surface area, pore volumes, and pore size distribution. Among these properties, the micropore volume ($V_{\mu P}$) directly affects the porous material performance, and it can be assessed by Dubinin methods, in particular Dubinin-Radushkevich method (DR), plot methods (α_S -plot and t -plot), and microscopic methods based on molecular simulations such as Monte Carlo and Density Functional Theory (DFT). It is well known that microscopic methods provide the best description, at the molecular level, of the adsorption behavior in pore structures. However, access to these methods is still limited, and, to describe a given porous system, an adequate Kernel is required. On the other hand, the plot methods are a suitable option for the calculation of $V_{\mu P}$ but are susceptible to the selected relative pressures interval. Finally, based on the micropore filling theory and Polanyi potentials, the DR method is commonly used due to its simplicity and reliable results when the studied sample has a Type I isotherm. Nonetheless, it has been demonstrated that when the sample presents mesoporosity, the DR method overestimates the micropore volume [2-4]. To improve the calculation of $V_{\mu P}$, in this work, we propose a more general methodology based on the Dubinin methods and the t concept, naming it the DR_t method [5], which was evaluated for different nanoporous materials.

Experimental and materials

Two ordered mesoporous materials (CMK-8 carbon and Al-modified SBA-15 silica), and a micro-mesoporous material (Aluminum Pillared Clay, Al-PILC) were

studied. N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K of the samples were performed in an ASAP 2000.

DR_t method

Dubinin and Kadlec (DK) proposed a method to assess the micropore volume and the external surface area using the adsorption data of N₂ at 77 K or benzene at 293 K [6]. Besides, they assumed that the adsorbed volume (V_{ads}) on a porous solid in the micro-mesopore range is the sum of adsorbed volumes in the micro and mesopores, given by the following expression:

$$V_{ads} = V_{micro} + V_{meso} \quad (1)$$

Considering that the surface area of the mesopores is S_{meso} and that t is the thickness of the adsorbed layer on the mesopores, equation (1) transforms in:

$$V_{ads} = V_{micro} + S_{meso} \cdot t \quad (2)$$

Therefore, if, instead of thinking that *the total adsorbed volume over a porous solid is the sum of the micro and mesopore volume*; we think that *the isotherm of a given micro-mesoporous material is the linear combination of the individual isotherms of the microporous and mesoporous contribution*, then it could be possible to separate these two contributions, and thus evaluate the micropore volume from the individual micropore isotherm. Meaning that the microporous part of a porous solid, from the adsorbed volume in function of p/p^0 , can be mathematically expressed as:

$$V_{\mu P}^*(p/p^0) = V_{ads}(p/p^0) - S_{meso} \cdot t(p/p^0) \quad (3)$$

where $V_{\mu P}^*(p/p^0)$ is the isotherm corresponding to the microporous region of the sample and $t(p/p^0)$ is the thickness of the adsorbed layer as a function of p/p^0 . The individual isotherm of the microporous part of the studied solid must be Type I in IUPAC classification, which is graphically achieved by varying the S_{meso} value. From this microporous isotherm, we can calculate a more precise $V_{\mu P}$ value using the Dubinin-Radushkevich (DR) method.

Results

Fig. 1a shows the different individual isotherms with several S_{meso} values for the N₂ adsorption isotherm at 77 K of an SBA-15 sample (which presents an isotherm Type IV). As shown in this figure, there will be a unique value of S_{meso} , whose new isotherm corresponds to a net Type I isotherm (at low relative pressures).

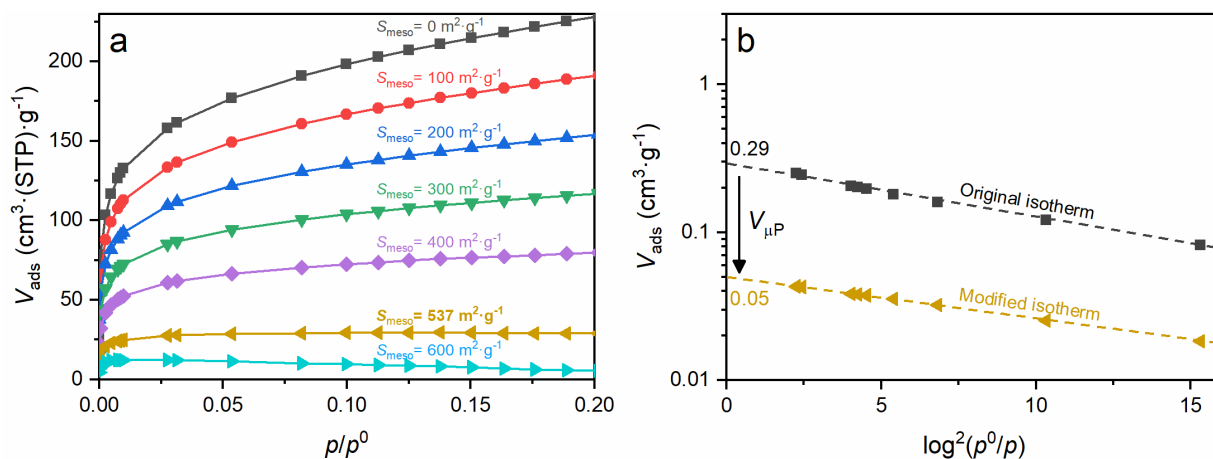


Fig.1. N₂ adsorption at 77 K on SBA-15: a) Methodology of S_{meso} calculation, and b) $V_{\mu\text{P}}$ determination.

From the data of the new adsorption isotherm and the DR equation, $V_{\mu\text{P}}$ can be obtained, as shown in Fig. 1b. The $V_{\mu\text{P}}^*(p/p^0)$ isotherm is that corresponding to $S_{\text{meso}} = 537 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ in Fig. 1. The values of t for carbon and silica/aluminosilicate materials were estimated from the reference isotherms of Cabot BP-280 and LiChrospher Si-1000, respectively.

Fig. 2 displays the micropore volumes of the samples under study obtained by different methodologies. It is possible to observe that the $V_{\mu\text{P}}$ values obtained with α_S -plot and DR_t methods agree, whereas that obtained with DR is overestimated.

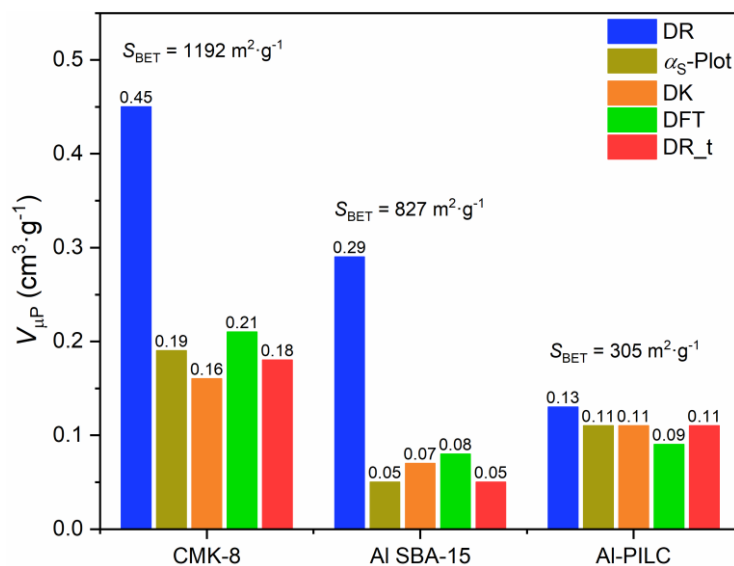


Fig.2. $V_{\mu\text{P}}$ values obtained by different methods.

Conclusion

The exposed methodology presents the advantage of applying to any micro-mesoporous material, regardless of the mesoporosity degree, to determine S_{meso} and

$V_{\mu P}$. To properly use the methodology, it is only necessary to know the $t(p/p^0)$ function obtained from a standard reference isotherm representing the studied sample.

Acknowledgments

The authors wish to thank UNSL and CONICET for the financial support of this work.

References

1. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. (2015) **87**, 1051.
2. E. Falabella Sousa-Aguilar, A. Liebsch, B.C. Chaves, A.F. Costa, Micropor. Mesopor. Mat. (1998) **25**, 185.
3. S. Brouwer, J.C. Groen, L.A.A. Peffer, Stud. Surf. Sci. Catal. (2007) **160**, 145.
4. J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A.A. García-Blanco, M.E. Roca-Jalil, K. Sapag, Adsorpt. Sci. Technol. (2013) **31**, 165.
5. J. Villarroel-Rocha. Adsorption of different gases and vapors in the textural and structural characterization of nanoporous materials. Doctoral Thesis. San Luis University, Argentine (2015).
6. M.M. Dubinin, O. Kadlec, Carbon (1975) **13**, 263.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ ЦВА КРИВЫХ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Бограчев Д.А., Вольфович Ю.М.

yuvolf40@mail.ru

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

Как известно, циклические вольт - амперные (ЦВА) кривые являются одними из наиболее информационных характеристик электродных процессов. Для получения ЦВА кривых тока измеряются при различных скоростях развертки потенциала или напряжения w от 1 мВ/с до 1000 мВ/с, а потом строится кривая зависимости тока от потенциала. При этом важно добиваться равновесности, чтобы скорость развертки потенциала или напряжения не превышала скорости электродных процессов. Тогда можно получить равновесные ЦВА кривые, которые просто использовать для анализа процессов, происходящих в электрохимических ячейках. Для чисто двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) равновесные ЦВА кривые имеют форму, близкую к прямоугольной при незначительной зависимости дифференциальной емкости от потенциала электродов. При превышении равновесной величины w форма ЦВА кривых отклоняется от прямоугольной и принимает форму вытянутых "рыбок", наклоненных под углом к оси потенциала или напряжения. До сих пор не была разработана математическая модель для ЦВА кривых ДСК.

В работах De Levie для пористого электрода была применена эквивалентная электрическая схема в форме бесконечной трансмиссионной линии, состоящей из последовательных элементов в виде параллельно соединенных между собой сопротивления и емкости двойного электрического слоя (ДЭС) [1]. Нами было впервые получено как численное, так и аналитическое решение для расчета ЦВА кривых ДСК. Запишем модель, которая описывает зарядку ДЭС и учитывает электрический потенциал электролита Φ_e и электрический потенциал в твердой фазе $\Phi_{s,c}$

$$aC_{dl} \frac{\partial(\Phi_e - \Phi_{s,c})}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_{eff} \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} \right) = 0, \quad (1)$$

$$aC_{dl} \frac{\partial(\Phi_{s,c} - \Phi_e)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_{eff} \frac{\partial \Phi_{s,c}}{\partial x} \right) = 0 \quad (2)$$

Проводимость твердой фазы пористого электрода - σ_{eff} , проводимость электролита - κ_{eff} , которая в общем случае может быть функцией концентрации, а также учитывать поверхностную проводимость активированных углеродных (АУ) электродов, a - удельная поверхность, C_{dl} удельная емкость на истинной поверхности. Задача была решена при соответствующих граничных и начальных условиях. В результате было получено следующее аналитическое решение для зависимости тока от потенциала при линейной развертке последнего во времени:

$$i = -\kappa_{eff} \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_{elec}} = W \frac{aC}{2} L_{elec} - W \frac{aC}{4} \sum_{n=0}^{\infty} C_n \lambda_n \sin(\lambda_n) \exp\left(-\frac{\kappa_{eff}}{aCL_{elec}^2} \lambda_n^2 t\right) \quad (2)$$

Для верификации полученной математической модели ЦВА кривых была использована работа [2], в которой были измерены такие кривые для симметричного ДСК на основе АУ электродов. На рис.1 приведено сопоставление экспериментальных ЦВА кривых с рассчитанными по модели для ДСК.

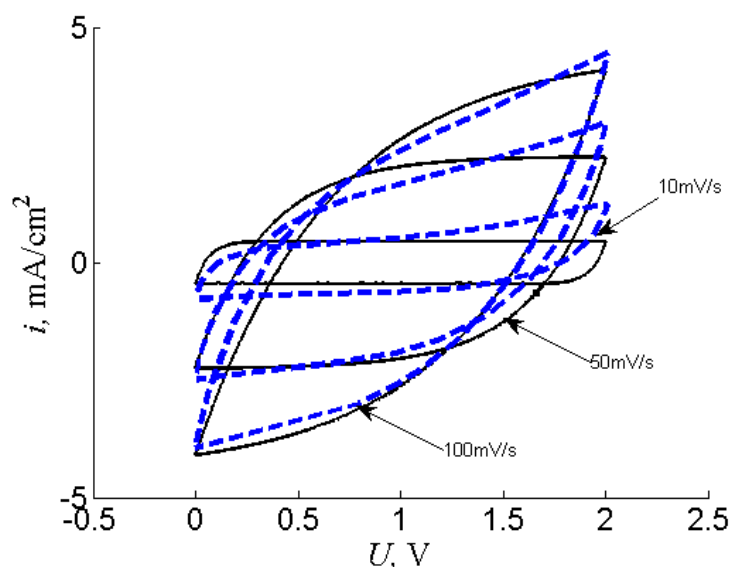


Рис.1. Результат сопоставления экспериментальных ЦВА кривых с рассчитанными по математической модели для ДСК. Сплошные кривые расчетные, экспериментальные кривые пунктирные.

Как видно из рис.1, имеет место удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными ЦВА кривыми для $w = 50$ и 100 мВ/с, что говорит об

адекватности модели . Однако для $w= 10$ мВ/с это согласие имеет место только в области напряжений от 0 до ~ 1.5 В. В этой области напряжений имеет место заряджение - разряджение ДЭС. Однако в области \sim от 1.5 В до 2 В имеет место некоторое отклонение от этих процессов вследствие начала протекания фарадеевской реакции, вероятно, редокс - реакции поверхностных групп. При больших скоростях развёртки редокс- реакция не успевает произойти. По разработанной модели были рассчитаны распределения потенциала. На рис. 2. изображен 3D профиль электрического потенциала по толщине электрода для разных моментов времени при скорости развёртки напряжения 500мВ/с.

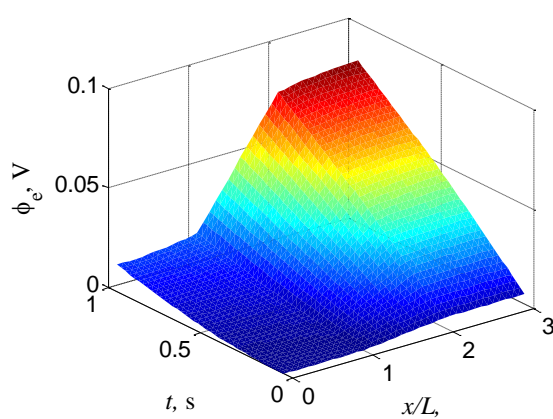


Рис. 2. 3D профиль электрического потенциала по толщине электрода для разных моментов времени до 1с.

Как видно, на оси x/L имеют место скачки потенциала при переходе от электродов к сепаратору.

Благодарность

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

Литература

1. R De Levie. On porous electrodes in electrolyte solutions—IV - *Electrochimica Acta*. (1964) **9**, 1231.
2. N. Yadav, K. Mishra, S.A. Hashmi Nitish. Optimization of porous polymer electrolyte for quasi-solid-state electrical double layer supercapacitor. *Electrochimica Acta*. (2017) **235**, 570.

ДИСКРЕТНЫЕ МОДЕЛИ В ЛИНЕЙНОЙ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ

Ларин А.В.

larin@phycbe.ac.ru

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

В настоящее время имеются два вида дискретных уравнений материального баланса, предложенных в теории тарелок и модели слоя равновесной адсорбции. Целью настоящей работы является анализ этих уравнений и решений на их основе в проявительном варианте динамики адсорбции.

Идея, позволившая создать дискретное уравнение материального баланса, сформулирована в статье [1], приведшей к созданию теории тарелок, где введено аксиоматически верное положение о том, что в процессе динамики адсорбции (на фиксированный момент времени – прим. автора) всегда можно выделить длину слоя адсорбента, концентрация на выходе, из которого будет находиться в равновесии со средней величиной адсорбции на этом слое.

Действительно, представленное в [1] аксиоматическое представление о существовании в динамической системе слоя равновесной адсорбции на фиксированный момент времени не вызывает сомнения. Может ли величина этого слоя измениться во времени является насущным вопросом. Да, может, если какая-то составляющая слоя равновесной адсорбции зависит от степени заполнения адсорбционного пространства. В линейной динамике адсорбции из-за малых заполнений этого происходить не может. Все составляющие слоя равновесной адсорбции, среди которых выделим коэффициенты вихревой диффузии, внешнего и внутреннего массообмена и т.п., при линейной изотерме адсорбции практически не зависят от степени заполнения.

Уравнение материального баланса при линейной изотерме адсорбции имеет вид

$$da_n/dt + dc_n/dt = (1 + H) dc_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n], \quad (1)$$

где a_n – средняя величина адсорбции на рассматриваемом слое адсорбента, принимаем, что c_n находится в равновесии с a_n , t – время, H – константа Генри,

u – скорость подвижной фазы, L_e – слой равновесной адсорбции, c_n – концентрация на входе/выходе из слоя равновесной адсорбции.

В течение какого-то времени с использованием уравнения (1) было получено решение для линейной проявительной динамики адсорбции в виде

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

где c_n – кривая элюирования на слое адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ – относительная длина слоя адсорбента, L – абсолютная длина слоя адсорбента, c_{max} – максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, константа $b = u/L_e(1 + H)$.

Полученное уравнение фактически не использовалось: авторы [1] ввели (2) в корректные аналитические рассуждения и через приближение Стирлинга получили кривую Гаусса, которая и известна до настоящего времени. Кроме того, показатель степени и факториал в (2) был равен n , а не $n - 1$, и само решение трактовалось и трактуется как различные математические распределения. Нами показано, что уравнение (2) является подынтегральным выражением гамма-функции Эйлера. Добавим, что в модели слоя равновесной адсорбции численные решения уравнения (2) используются с 80-х, а аналитические с 90-х годов прошлого века.

Модель слоя равновесной адсорбции применяют, в основном, для получения численных решений при произвольных изотермах адсорбции [2]. Для линейной изотермы адсорбции возможно аналитическое решение. Тогда уравнением материального баланса при допущении, что $dc/dt \ll da/dt$, будет

$$da_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n] \text{ или } Hdc_n/dt = (u/L_e)[c_{n-1} - c_n]. \quad (3)$$

При линейной изотерме адсорбции для концентрации, выходящей из первого слоя равновесной адсорбции, в [3] получено следующее решение

$$c_1 = c_{max} \exp(-b_1 t). \quad (4)$$

где $b_1 = u/L_e \cdot H$.

Отметим, что именно это уравнение использовалось для доказательства существования слоя равновесной адсорбции. Экспериментальные результаты по проявительной динамике адсорбции разных по величине проб хлористого этила на активированном угле при высокой температуре приведены в [4].

Используя уравнение (3) с переводом H в его правую часть и (4), имеем

$$dc_2/dt = b_1[c_{max}\exp(-b_1t) - c_2]. \quad (5)$$

Уравнение (5) решается методом вариации постоянных и в конце мы имеем уравнение (2), но с другой константой $b_1 = u/L_eH$.

Таким образом, показано, что аналитические решения в проявительной динамике адсорбции, полученные в рамках теории тарелок и модели слоя равновесной адсорбции, в основном, совпадают, но незначительно отличаются представлением константы Генри. При работе с малыми константами Генри это обстоятельство надо учитывать.

Аналитические решения прямой задачи проявительной динамики адсорбции, рассмотренные выше, позволяют получать результаты не только для целочисленных, но и для произвольных значений относительной длины слоя адсорбента. Это становится возможным только при представлении (2) с показателем степени и факториалом в виде $n - 1$.

А численные решения в рамках модели слоя равновесной адсорбции возможны только при натуральных величинах относительной длины слоя адсорбента, но при этом в широких пределах можно изменять начальные условия или форму входного сигнала.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

Литература

1. Martin A.J.P., Synge R.L.M. Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.
2. Ларин А.В. Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 1. С. 236.
3. Ларин А.В. Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1984. № 6. С. 1212.
4. Larin A.V. J. Chromatogr. 1986. V. 364. P. 87.

МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ В МЕТОДЕ МОМЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОРМИРОВАННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.

larin@phycbe.ac.ru

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

В линейной хроматографии для определения адсорбционных констант твердых материалов применяется метод моментов. При вычислениях моментов кривых элюирования возникают ошибки, связанные с завышением интервала интегрирования. Точность вычисления возрастает при регулируемой минимизации интервала интегрирования экспериментальной кривой.

В недавней работе [1] исследование минимизации интервалов интегрирования привело к получению функциональных зависимостей нормированных интервалов интегрирования от относительной длины слоя адсорбента, которые были линеаризованы в интервале $4 \leq n \leq 200$. При этом нормирование интервала интегрирования проведено по времени. Попытка привязать полученную линейную функцию к значению $n = 3$ не удалась как для левой, так и для правой частей кривой элюирования: ошибка вычисления интервала интегрирования была достаточно большой. Целью работы явилась минимизация интервала интегрирования при вычислении центра тяжести кривой элюирования в области малых n с использованием нормированных концентраций.

Вычисления моментов и их ошибок проведены для уравнения теории тарелок

$$c_n/c_{max} = \exp(-bt) \cdot (bt)^{n-1} / (n-1)! \quad (1)$$

где c_n – кривая элюирования на слое адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ – относительная длина слоя адсорбента, L – абсолютная длина слоя адсорбента, L_e – эффективная кинетическая константа, t – время, c_{max} – максимальная концентрация кривой элюирования при длине слоя адсорбента $n = 1$, константа $b = u/(1+H) \cdot L_e$, u – линейная скорость элюента, H – константа Генри. Константа $b = 0.303 \text{ с}^{-1}$.

Для левой части кривой элюирования результаты представлены на рис. 1.

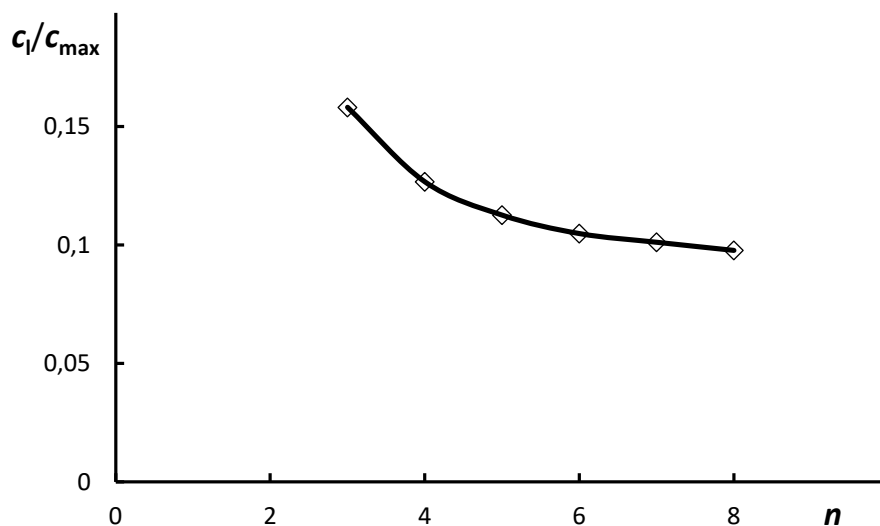


Рис. 1. Зависимость нормированного по концентрации интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента при ошибке вычисления центра тяжести, равной 0.5 %, для левой части кривой элюирования.

Для левой части кривой элюирования в интервале n от 3 до 8 зависимость в виде гиперболы, представленная на рис. 1, была линеаризована в виде $c_{max}/c_l = 18.825(1/n) + 12.613$ при $R^2 = 0.9993$.

Для правой части кривой элюирования зависимость нормированного по концентрации интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента представляется линейной зависимостью в интервале n от 3 до 8: $c_r/c_{max} = 0.002n - 0.0005$ при $R^2 = 0.9981$.

Таким образом, полученные для левой и правой частей кривой элюирования зависимости нормированного по концентрации интервала интегрирования от относительной длины слоя адсорбента значительно отличаются от таковых зависимостей при использовании нормирования по времени и увеличивают интервал определения ошибки до $n = 3$.

В дальнейшем планируется проведение такого же моделирования в более широкой области изменения относительной длины слоя адсорбента.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

Литература

1. Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В. Физикохимия поверхности и защита материалов. (2019) **55**, 563.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРЕЦИЗИОННОГО МИКРОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

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

shkolin@phycbe.ac.ru

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

В процессе адсорбции микропористое твердое тело является активным участником адсорбционного взаимодействия, что приводит к его деформации и изменению упругопластических свойств [1]. Деформационный эффект зависит не только от величины адсорбции, и от множества других факторов, включая влияние пористости твердого тела, особенностей химии поверхности, жесткости самого адсорбента, а также от физико-химических свойств адсорбируемых молекул и термодинамических параметров адсорбционной системы.

В работе исследовали микропористый углеродный адсорбент АУК, полученный путем термохимического выщелачивания кремния из кристаллического SiC в потоке хлора. Адсорбент имеет узкое распределение микропор по размерам, и обладает следующими структурно-энергетическими характеристиками: объем микропор $W_0 = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$; стандартная характеристическая энергия адсорбции $E_0 = 29.3 \text{ кДж/моль}$; эффективный диаметр микропор $X_0 = 0.82 \text{ нм}$. Как следует из Рис.1а, б адсорбент при адсорбции различных веществ, в зависимости от свойств адсорбированных молекул и заполнения микропор, может испытывать деформацию сжатия и расширения. Характерной областью являются адсорбционные равновесия в области малых и средних заполнений микропор.

При адсорбции газов N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , Ne, Kr, Xe на активном угле АУК (Рис.1а) в области малых и средних заполнений наблюдается сжатие адсорбента, вероятно обусловленное взаимодействием молекул с противоположными стенками микропор из-за близости размеров пор и молекулярных диаметров сорбируемых молекул. Молекулы газов имеют меньшие критические диаметры, например, для неона 0.32, криптона 0.39, ксенона 0.44, метана 0.38, диоксида углерода 0.31 нм, и адсорбируются вблизи стенок пор. Это приводит к нарушению баланса сил в твердом теле, и проявлению эффектов деформации. Численное моделирование

адсорбции метана методом молекулярной динамики в модельной углеродной структуре с аналогичными структурно-энергетическими характеристиками показывает, что сорбируемые молекулы в этом случае располагаются ближе к стенкам микропор.

Однако, как следует из Рис. 1б, адсорбция длинных молекул н-пентана, н-гептана, н-октана с поперечными размерами близкими к ширине микропор, не приводит к заметным деформационным эффектам в области малых и средних заполнений пор. Следует отметить, что критический диаметр молекул линейных углеводородов, определенный по прохождению ими окон синтетических цеолитов $d = 0.49$ нм [7] также сравним с размером пор X_0 в АУК. Численные эксперименты показали, что в процессе адсорбции длинные молекулы нормальных углеводородов занимают центральную область пор. Мы полагаем, что в случае соизмеримых значений размеров пор и сорбируемых молекул интенсивность деформационных эффектов на начальной стадии адсорбции определяется особенностями взаимодействия «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат».

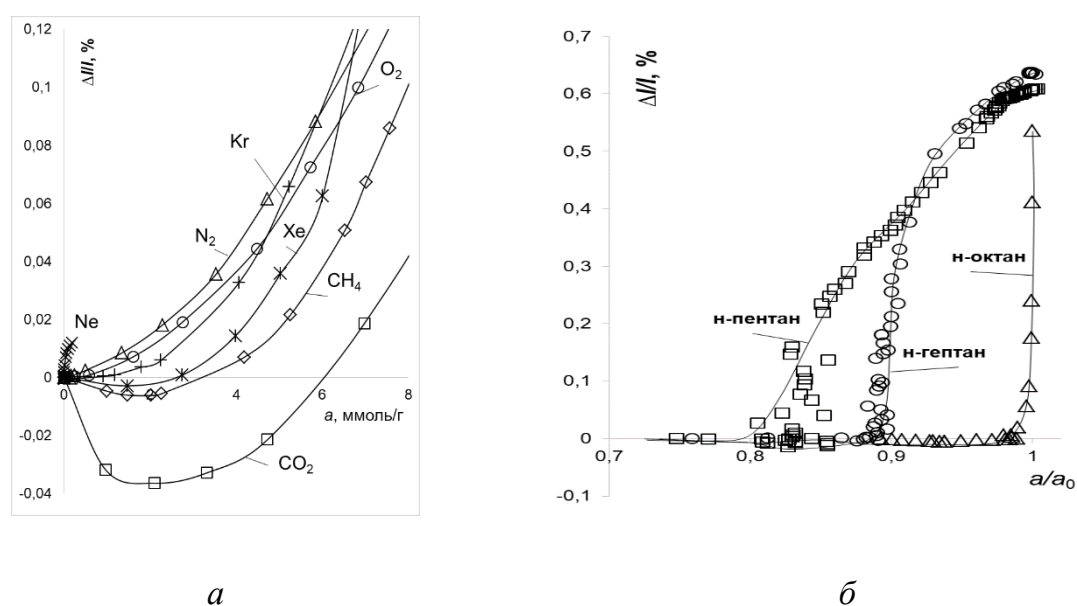


Рис. 1. Зависимость адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции газов N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , Ne , Kr , Xe (а) и паров н-пентана, н-гептана, н-октана (б) при температуре 273 К. Построено по данным [2–6].

По-видимому, уже в этой области заполнения пор доминирующими оказываются взаимодействия адсорбат-адсорбат, которые приводят к образованию ассоциатов адсорбированных молекул в центральной части микропор, не

нарушающих исходный баланс сил в твердом теле и, как следствие, заметных деформационных эффектов не наблюдается (рис.1б).

Резкое расширение адсорбента при высоких заполнениях микропор, превышающих 70–80% (Рис. 1а и б), обусловлено уменьшением средних расстояний между самими адсорбированными молекулами и стенками микропор, и нарастанием сил отталкивания на малых расстояниях.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018.

Литература

1. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. Адсорбционная деформация адсорбентов. Колл. Жур. (2018) **80**, 610.
2. Школин А.В., Потапов С.В., Фомкин А.А. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК, стимулированная адсорбцией ксенона. Колл. Жур. (2015) **77**, 802.
3. Потапов С.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции криптона. Колл. Жур. (2014) **76**, 382.
4. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбционно стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-пентана Физикохимия поверхности и защита материалов. (2011) **47**, 555.
5. Школин А.В., Фомкин А.А. Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции н-гептана. Физикохимия поверхности и защита материалов. (2011) **47**, 451.
6. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Адсорбционная и термическая деформация микропористого углеродного адсорбента при адсорбции н-октана. Колл. Журн. (2019) **81**, 795–802.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. 1976. 512 с.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРИРУЕМЫМ СОЕДИНЕНИЕМ

Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.

afineevskiy@mail.ru

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, 153000, Иваново, Шереметьевский проспект, 7

В химической промышленности особенно актуальным является получение и применение скелетных катализаторов на основе никеля в реакциях восстановления основных классов промышленно важных органических соединений: получении капролактама, анилина, спиртов и жиров.

Остаточный алюминий обладает высокой реакционной способностью, что обуславливает возможность его растворения и протекания побочных процессов в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Ранее было установлено, что кинетические кривые скорости поглощения водорода в ходе циклического гидрирования 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе [1] характеризуются «горбом» при однократном введении гидрируемого вещества, и исчезновении его при повторных вводах. Данный факт объясняется только возникновением побочных физико-химических процессов, которые имеют место только в первых двух случаях, а для третьего ввода реагента отсутствуют. Этому требованию идеально удовлетворяет вызванная в результате каталитических процессов адсорбционная деформация [2]. Каталитическая адсорбционная деформация может приводить к уменьшению размеров частиц только до определённых пределов, которые очевидно и достигаются на втором вводе [3]. Таким образом, при первом и втором вводах возникает побочный физико-химический процесс – каталитическая адсорбционная деформация, – который приводит к раскалыванию частиц катализатора, что приводит к образованию новой поверхности на сколах. Очевидно, что эта вновь возникшая поверхность будет по своему составу и свойствам подобна исходному сплаву, из которого получен использованный нами скелетный никелевый катализатор. Эта вновь возникшая поверхность должна содержать никель и алюминий, при этом реакция гидрирования 4-нитротолуола может протекать на такой поверхности [1], и окислять алюминий,

что должно приводить к временному увеличению активности катализатора, которая будет падать с окислением вновь возникшей поверхности.

В данной работе рассматривается адсорбционная деформация носителя, в частности удаление остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора. Из литературы известно, что удаление остаточного алюминия из скелетного никеля заключается в обработке никелевого катализатора в среде 6–8М водного раствора щёлочи при 50–75 °С при циклическом вводе пероксида водорода в среде аргона с последующим восстановлением в среде водорода.

У данного метода есть целый ряд недостатков: трудоёмкость (требуется большее число технологических операций); необходимость в инертном газе; использование концентрированных растворов пероксида водорода.

В данной работе проводили циклическую обработку гидрируемым соединением в водном растворе гидроксида натрия 25%, в среде водорода при температуре 55–65 °С. Скелетный никелевый катализатор, в количестве 7–15г, помещали в реактор гидрогенизации (объемом 300 мл) в растворе гидроксида натрия (100 мл), далее вводили в избытке гидрируемое соединение (малеат натрия, или пропен-2-ол-1, или пероксид водорода), в количестве, достаточном для присоединения водорода с поверхности катализатора с каждого грамма катализатора – $V_{H_2}/m_{kt} = 20–60 \text{ см}^3/\text{г}$.

Выбор гидрируемых веществ (малеат натрия, пропен-2-ол-1, пероксид водорода) обусловлен их доступностью, продукты их гидрирования легко удаляются при отмывке катализатора от гидроксида натрия; при их использовании требуется минимальное число циклов обработки катализатора.

Было установлено, что количество повторов таких циклов: для малеата натрия –2, для пропен-2-ол-1 –4, для пероксида водорода –3.

Полученные результаты имели экономический эффект за счет уменьшения числа операций приготовления, что удешевляет процесс, проведение процесса без использования инертного газа, более точное установление режимов, расширение спектра веществ, которые можно использовать.

Финансирование и благодарности

Практическая часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3).

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

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№20-03-460-28).

Литература

1. Барбов А.В., Гостикин В.П., Койфман О.И. и др. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов/ под ред. О.И. Койфмана. – М.: КРАСАНД, 2016. – 518 с.
2. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Pulin A.L., Yakovlev V.Yu Deformation of AUK Adsorbent and Adsorbate Structure upon n-Octane Adsorption. Colloid J. (2019) **81**, 613.
3. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел М. – Мир. – 1986.

СОРБЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕЖПЛОСКОСТНОГО РАССТОЯНИЯ – ДВЕ СТАДИИ НАБУХАНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Авраменко Н.В., Парфенова А.М., Ребрикова А.Т., Усольцева Л.О., Михеев
И.В., Волков Д.С., Сенявин В.М., Коробов М.В.*

natvas2709@gmail.com

*Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Практический интерес к процессу набухания порошка оксида графита (GO) в полярных растворителях связан с возможным разделением / фильтрацией жидкостей и хранением газов с помощью тонких, перестраиваемых и механически прочных слоистых структур GO, соответственно мембран и столбчатых каркасов. Набухание представляет собой комбинацию двух процессов, а именно: сорбции жидкостей в межплоскостное пространство GO и одновременного увеличения межплоскостного расстояния. Сорбция обычно уменьшается с повышением температуры, что приводит к уменьшению межплоскостных расстояний. Структуры, образующиеся при взаимодействии GO с полярными жидкостями (набухшие структуры, SwSt), определяются температурой, внешним давлением и различаются для разных типов полярных жидкостей и GO. Различие свойств Brodie GO (B-GO) и Hummers GO SwSt может быть вызвано различием в количестве и типе кислородсодержащих групп на графеновых плоскостях. Сорбционные измерения при $T=298 \pm 1$ К проводили изопиестическим методом (Таблица). Равновесие GO с парами органической жидкости происходило в эксикаторах и сохранялось до тех пор, пока масса GO, насыщенная органическими жидкостями, не становилась постоянной (5-10, 30 дней для 1-октанола). Каждый насыщенный образец проверяли методом ДСК-30 (Mettler, Switzerland) на отсутствие избытка свободной органической жидкости. ДСК также использовался для обнаружения фазовых превращений в SwSt со скоростью сканирования 2-5 К/мин. Изотермическую десорбцию органических жидкостей из насыщенного набухшего B-GO изучали с помощью термогравиметрии (ТГ) (TG-50 Mettler thermobalance). Измерения рентгеновской дифракции (XRD) проводились с помощью дифрактометра (PANalytical X'Pert with Cu K α radiation). Также было проведено несколько экспериментов с

использованием синхротронного излучения ($\lambda=0.46794 \text{ \AA}$ at ID22 beamline, ESRF, France).

Таблица

Удельная сорбция нормальных спиртов оксидом графита (B-GO)

Система	Сорбция, T=298 K, $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$ B-GO ^a	Сорбция, $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$ B-GO ^b (T, K)	d (001) T=298 K
B-GO – метанол	0.31 ^c		8.97
B-GO – пропанол	0.37		8.9
B-GO – 1-бутанол	0.64	0.63 (335)	16.5
B-GO – 1-пентанол	0.67	0.73 (343)	18.0
B-GO – 1-гексанол	0.84	0.78 (353)	18.5
B-GO – 1-гептанол	0.75	0.85 (368)	19.0
B-GO – 1-октанол	0.88		23.3
B-GO – 1-нонанол	1.16 ^c		25.5

^a Изопиестические данные ± 0.02 ; для 1-гептанола и 1-октанола ± 0.05 .

^b ТГ данные ± 0.1 . ^c ДСК данные ± 0.15 .

В этом исследовании был последовательно использован термодинамический подход для отслеживания изменений SwSt B-GO вдоль ряда нормальных спиртов (1-ROH) от метанола до 1-нонанола, используя в основном сорбцию/десорбцию. По данным рентгенографии был специально выбран B-GO, поскольку он образует более регулярные структуры по сравнению с другими формами GO. Показано, что нормальные спирты в системе метанол – 1-нонанол интеркалируются в B-GO, образуя несколько SwSt, которые можно рассматривать как бинарные фазы в двухкомпонентных системах B-GO – (1-ROH) и как простые твердые сольваты B-GO.

Мы подготовили типичные бинарные фазовые диаграммы для учета наблюдаемого преобразования SwSt с температурой и изменением состава. При обсуждении внутреннего строения SwSt была тщательно проверена предложенная концепция послойного расположения жидкости в межплоскостном пространстве B-GO. Оценена усредненная сорбционная емкость и размер такого слоя. Эти параметры были соотнесены с геометрией и химической формулой B-GO.

Финансирование и благодарности

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-08-00498.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В АДСОРБЕНТЕ

Симонов В.Н.^{1,2}, Фомкин А.А.¹, Школин А.В.¹

simonov.valer@yandex.ru

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

² *Национальный исследовательский ядерный университет Московский
инженерно-физический институт, Москва 115409, Российская Федерация*

Проведение исследований сорбционно-стимулированных деформаций адсорбента позволяет выбрать оптимальные параметры работы адсорбционных технологических установок, тем самым снизив энергозатраты и повысив срок их службы [1,2]. Однако, подавляющее большинство таких исследований проводится на адсорбентах, имеющих неограниченную свободу деформации, т.е. являющихся «свободными» от механических напряжений. В реальных же технологических установках гранулы адсорбента находятся в напряженно-деформированном состоянии, будучи ограничены поперечными и вертикальными размерами установки и нагружены находящимися сверху слоями адсорбента. Это обстоятельство осложняет использование результатов исследований на «свободных» адсорбентах для описания процессов, происходящих в реальных технологических условиях.

В данной работе предлагается метод исследования сорбционно-стимулированного напряжения в адсорбенте в условиях ограничения его деформации. В основе метода лежит использование тензометрического сенсора (ТС), измеряющего напряжение в грануле адсорбента (ГА), зажатой вместе с ТС между двумя жесткими стенками (ЖС) рис.1. В качестве ТС использовался кварцевый тензочувствительный резонатор, с резонансной частотой 10 МГц и коэффициентом преобразования $K_T = 270$ Гц/МПа, включенный в схему измерения частоты ТС (СИЧ). Для ограничения деформации ГА и ТС зажимались в микрометре. При этом роль жестких стенок играют пятка и микровинт микрометра.

Описанная конструкция позволяет достичь несколько результатов. Во-первых, обеспечивается высокая механическая жесткость стенок за счет высокой жесткости скобы микрометра, во-вторых, становится возможной плавная

регулировка степени зажатия АГ и ТС, благодаря использованию микрометрического винта и зажима шпинделя микрометра, и, в-третьих, возможен контроль степени зажатия по показаниям тензочувствительного сенсора.

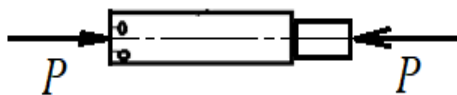
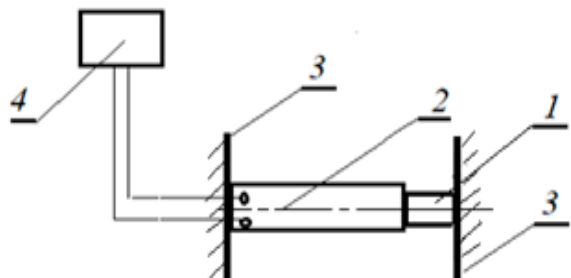


Рис.1. Схема метода. 1 – ГА, 2 – ТС, 3 – ЖС, 4 – СИЧ

Рис.2. Схема действия сил на ГА и ТС

На рис.2 изображена схема действия сил P на ГА и ТС. Из этой схемы следует, что напряжения T_{AG} в ГА и T_{TC} в ТС связаны соотношением:

$$T_{GA} = (S_{TC}/S_{GA}) \cdot T_{TC} = (S_{TC}/S_{GA}) \cdot \Delta f_{TC} / K_T, \quad (1)$$

где S_{GA} и S_{TC} площади поперечного сечения соответственно ГА и ТС, Δf_{TC} – изменение частоты ТС, вызванное сорбционной деформацией.

Измеряя изменение частоты ТС и зная площади сечения ГА и ТС, можно рассчитать напряжение в грануле адсорбента.

В эксперименте в герметичный сосуд с гранулой адсорбента марки АР-1 (диаметром и высотой ~ 3 мм) и ТС подавался объем паров ацетона различной концентрации. Адсорбция паров стремилась увеличить размеры гранулы, однако, в результате ограничений со стороны стенок ЖС в адсорбенте и сенсоре возникали механические напряжения сжатия. По величине Δf_{TC} и с помощью уравнения (1) рассчитывали напряжения в адсорбенте.

В качестве иллюстрации возможностей метода на рис.3 приведены переходные процессы изменения механических напряжений во времени при подаче в объем с ГА и ТС паров ацетона.

Флуктуации частоты ТС составляют 0.03–0.05 Гц. Это позволяет чувствовать изменения напряжений в адсорбенте описанным методом на уровне (100-200) Па, что при модуле упругости адсорбента 5–6 ГПа [2] соответствует относительной деформации $\sim (1.6-2) \cdot 10^{-8}$.

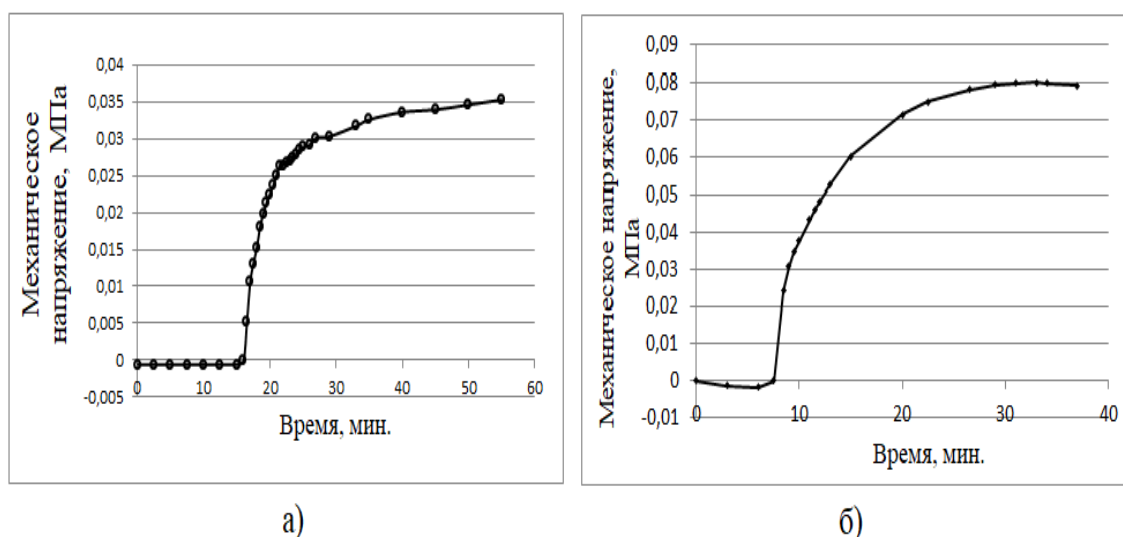


Рис.3. Переходные процессы изменения механических напряжений в ГА марки AP-1 в процессе адсорбции паров ацетона с концентрацией 20,3% (а) и 86% (б)

Описанный метод в сочетании с известным методом контроля адсорбционных характеристик «свободного» адсорбента [1] открывает новые возможности в исследовании тех адсорбционных явлений, в которых механические напряжения в адсорбенте играют заметную роль, например, в исследованиях изменений свойств сорбентов при их хранении и в условиях эксплуатации [2].

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов».

Литература

1. I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, E.V. Khozina, A.A. Fomkin Peculiarities of Thermodynamic Behaviors of Xenon Adsorption on the Activated Carbon Prepared from Silicon Carbide. *Nanomaterials* (2021) **11**. I.4. 971.
2. I.V. Lepin, R.M. Sibileva, V.I. Sokolenko, E.I. Vinokurov, M.A. Grigorenko. Comparative characteristics of mechanical and adsorption properties of activated charcoals applied for adsorbers of npp air discharge systems. ISSN 1562-6016. *PAST*. 2020. №2(126), p. 114-118.

СПЕЦИФИКА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов из Ископаемых Каменных Углей

Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударев Д.И.

vdudarev@mail.ru

*Иркутский национальный исследовательский технический университет
г. Иркутск, Россия*

Сырьевая база ископаемых каменных углей применительно к получению углеродных сорбентов характеризуется обширностью, большими объемами и сравнительной неравномерностью распределения по территории страны. Из общих геологических запасов угля России в восточных районах сосредоточено - 5281 млрд. т, или около 92 % [1]. Особенностью каменных углей является их метаморфизм или углефикация во времени, что по существу представляет собой постепенное превращение исходных углеродсодержащих материалов в угли с постоянно возрастающим количеством углерода. В зависимости от типа отложений и условий отложений определились состав и свойства углей, прошедших процессы превращения в аэробных или анаэробных условиях. В России принято подразделять ископаемые угли по степени углефикации и технологическим признакам (ГОСТы 21489-76 и 25543-88) на три основные группы: бурые, каменные угли и антрациты [2].

Бурые угли отнесены к наиболее низкой степени углефикации и они в основном гумусовые и редко гумусово-сапропелевые. По структуре угли однородные и штриховатые, реже полосчатые. Естественная влажность углей от 35 до 60 %, преимущественно около 55 %. Зольность углей изменяется от 5 % до 45 % и более. Свежедобытые угли плотные, блестящие и матовые. При длительном хранении рассыпаются в мелочь. Каменные угли марки Д и ДГ объединяет длиннопламенные угли с выходом летучих веществ выше 35-45 % и порошкообразным или слабо спекшимся коксовым остатком. Угли марки Д характеризуются влажностью W^t 8-16%. При полукоксовании они дают высокий (до 16 %) выход первичной смолы с высоким содержанием фенолов, что позволяет использовать их для полукоксования с получением помимо бездымного топлива, полукокса и ряда химических продуктов. К газовым (Г) относятся угли I и II стадий метаморфизма. Характеризуются высоким выходом

летучих веществ (33–59 %), высокой сернистостью (до 7.2%) и повышенной спекаемостью, что говорит об их восстановленности. Жирные угли (Ж) - наиболее плавкие спекающиеся угли с выходом летучих веществ 27–37 % и с пластическим слоем 6–40 мм и выше. По способности к коксованию различают угли жирные усадочные, относительно менее метаморфизованные, и собственно жирные, более метаморфизованные. Марка К охватывает спекающиеся угли с выходом летучих веществ от 17 до 27 % и толщиной пластического слоя от 10 до 25 мм. Угли с оптимальным сочетанием этих природных свойств имеют способность самостоятельно давать кондиционный кокс. К марке ОС относятся угли, имеющие выход летучих веществ 14–27 %. Несмотря на близость этих показателей к марке К, угли отличаются от них в лучшую сторону – более высоким метаморфизмом и наиболее дефицитны после типичных коксовых углей марки К. В марку СС объединены слабо спекающиеся угли широкого диапазона метаморфизма, дающие порошкообразный, слипшийся или слабо спекшийся нелетучий остаток. Тощие угли марки Т образуются на V и VI стадиях метаморфизма. К ним относятся угли с выходом летучих веществ менее 17 % при отсутствии пластического слоя, с порошкообразным или слабо спекающимся коксовым остатком. К антрацитам относятся угли наиболее высоких стадий метаморфизма VII–X с выходом летучих веществ менее 8–9 %. Типичные антрациты имеют серовато-черный цвет и отличаются от каменных углей металлическим блеском, плотным сложением, пониженной трещиноватостью и высокой прочностью. В составе органической части антрацитов основная роль принадлежит углероду (94–97 %), водорода очень мало (1–2 %), кислорода и азота содержится по одному проценту. Различия углей по содержанию углерода, водорода, выходу летучих веществ, теплоте сгорания на высоких стадиях метаморфизма сглаживаются. Довольно резко проявляются различия в физических свойствах [3]. При широком диапазоне технического состава и физических свойств исходного сырья довольно сложно получать однотипные материалы, обладающие заданным набором характеристических параметров, необходимых для углеродных сорбентов. Тем не менее, существуют подходы к решению этой проблемы и одним из них является наноструктурирование. Типичные технологические схемы получения

сорбентов включают несколько обязательных стадий: измельчение, формование, высокотемпературная карбонизация и парогазовая активация [4]. Важной особенностью переработки каменных углей в углеродные адсорбенты является то, что к каждому типу ископаемых углей, как и к каждому виду углеродсодержащего сырья, применимы только определенные технологические схемы с конкретизированными режимами переработки. Так, например, при получении адсорбентов из высокометаморфизованных углей, таких как антрациты, желательнее использовать малоактивные окислители (CO₂) и более высокие температуры активационной обработки (900–950 °С). Сопоставление ископаемых углей по среднему петрографическому составу показало, что наблюдается закономерность, отражающая повышение сорбционных свойств синтезированных углеродных адсорбентов с повышением в них содержания инертинитовой группы микрокомпонентов. По этому параметру наиболее пригодны к получению адсорбентов угли Кузнецкого и Тунгусского бассейнов. Сравнение адсорбентов по технологическим свойствам показывает, что из ископаемых каменных углей возможно получение углеродных адсорбентов определенного назначения и заданного качества [5].

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с Координационным Планом НИИР Научного Совета РАН по физической химии Шифр 21-03-460-09.

Литература

1. Железнова Н.Г., Кузнецов Ю.Я., Матвеев А.К. и др. Запасы углей стран мира.- М.: Недра, 1983.-167с
2. Тарковская И.А. Сто профессий угля.- Киев: Наукова думка, 1990. -200с
3. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Том 12. Общие данные по угольным бассейнам и месторождениям СССР.- М.: Недра, 1978.
4. Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др. Химия и переработка угля.- М.: Химия, 1988.- 336с
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники.- М.: Химия, 1984.- 592 с.

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Подвязников М.Л.

samonin@lti-gti.ru

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время одной из глобальных проблем человечества является проблема отходов, которые образуются как на стадии производства продукции, так и на стадии ее потребления. Отходы подразделяются на отходы производства и отходы потребления. Наибольший объем и разнообразие отходов приходится на промышленность [1].

Основные виды отходов представлены органическими отходами. К ним относятся полимерные материалы, представленные пластмассой, покрышками автотранспорта и пр., относящиеся к отходам химической и перерабатывающей промышленности, древесина и ее производные, такие, как лигнин, ДСП, отходы сельского хозяйства, преимущественно растительного происхождения, к которым относятся жмых кукурузы, косточки плодов, солома и пр., отходы нефтеперерабатывающей промышленности, хитин и хитозан, являющиеся отходами переработки морепродуктов и т.д.

Полимерные отходы представляют наибольший интерес как сырье для получения углеродных адсорбентов. Их преимуществом является высокое содержание углерода и упорядоченная структура, обуславливающая получение углеродных адсорбентов с регулярной пористой структурой со значительным объемом микропор. Объем микропор в адсорбентах из полимеров может превосходить $0.60 \text{ см}^3/\text{г}$, что является высокой величиной, при значительной прочности сорбентов, превосходящей 95 %.

Другими перспективными материалами, представляющими собой техногенные отходы, являются отходы нефтепереработки. Их преимуществом является регулярное строение и воспроизводимые характеристики сырья. Для получения высококачественных углеродных адсорбентов наиболее подходят плотные материалы, такие, как гудроны, битумы, нефтяные шламы, пеки, коксы. Как правило, на базе этого сырья возможно получение прочных (прочность на

истирание более 90 %) углеродных адсорбентов с объемом микропор более 0,50 см³/г.

Большой интерес представляет древесина, как сырьевой материал, так и продукты ее переработки. Один из таких продуктов – лигнин, получаемый из древесины путем ее обработки слабым раствором серной кислоты, является перспективным для получения углеродных адсорбентов, обладающих объемом пор более 0,30 см³/г и высокой сорбционной способностью из водных сред.

Немалое значение для сорбционной техники представляет хитин, аминокпроизводное целлюлозы, находящийся в панцирях морских рачков, водорослей, грибов. Как правило данный материал используется как ионообменник для поглощения широкого ряда примесей различной химической природы, в том числе тяжелых металлов, радионуклидов и органических соединений поглощение которых происходит по механизму комплексообразования. Однако, данный материал может быть использован и для получения углеродных адсорбентов, характеризующихся специфическим характером активной поверхности. Наряду с хитином интерес представляет хитозан, получаемый обработкой хитина щелочами с отщеплением ацетильной группы CH_3CO и замещением ее атомом водорода с образованием первичной аминогруппы NH_2 .

Наряду с этим, в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов перспективно использование сельскохозяйственных растительных отходов, которые условно можно разделить на материалы высокой и низкой плотности. К отходам высокой плотности относятся косточки плодов и скорлупа орехов. При соблюдении определенных параметров процесса активирования из косточки и скорлупы плодов могут быть получены высокоактивные углеродные адсорбенты, в определенной степени конкурентноспособные с активными углями из скорлупы кокосовых орехов. При высокой прочности, в ряде случаев превышающей 95 % объем микропор данных адсорбентов может значительно превышать 0,60 см³/г.

Таким образом, разработка данных технологий [2 – 4] позволит решить как задачу получения высокоактивных углеродных адсорбентов, так и задачу утилизации многотоннажных промышленных отходов.

Финансирование

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

Литература

1. Т.Ф. Цгоев, Р.А. Теблосев, Д.Б. Бязрова. Отходы производства и потребления (Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет, Владикавказ, 2020), 423 с.
2. В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова, Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды, Наука, Санкт-Петербург, 2021, 536 с.
3. Ю.В. Поконова, Химия твердого топлива (2013) № 2, С. 52
4. К.А. Хвиюзова, Н.И. Богданович, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, Химия растительного сырья (2020) №1, С. 337.

УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Седанова А.В.

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

На основе нанодисперсного (технического) углерода в Центр новых химических технологий ИК СО РАН (ранее ИППУ СО РАН) на основе матричного синтеза разработаны пористые углерод-углеродные материалы различного назначения [1].

Новое направление синтеза углеродных сорбентов позволило создать материалы, соответствующие требованиям медицины: гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1, энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2, формованный сорбент ВНИИТУ-1, формованный сорбент ВНИТУУ-1ПВП. Они нашли широкое применение в медицинской практике.

В настоящее время основное внимание уделяется созданию модифицированных углеродных сорбентов медицинского назначения. Разработан комплекс методов химической функционализации поверхности углеродных сорбентов с прочным закреплением азот-, кислородсодержащих групп с целью придания им избирательного характера сорбции токсических веществ белковой природы, которые накапливаются в организме при определенных заболеваниях. Модифицированные сорбенты, полученные на основе нанодисперсного углерода, обладают уникальными свойствами [1-3].

В настоящее время в институте разработано несколько направлений синтеза модифицированных углеродных сорбентов медицинского назначения. Основные направления модифицирования углеродного гемосорбента ВНИИТУ-1 представлены на рис. 1.

Используемые модификаторы для синтеза сорбентов медицинского назначения соответствуют требованиям сорбционной терапии. Они нетоксичны, мономеры модификаторов растворимы в водных растворах, доступны.

УГЛЕРОДНЫЙ ГЕМОСОРБЕНТ ВНИИТУ-1



Рис.1. Основные направления модифицирования углеродного гемосорбента ВНИИТУ-1

В структуре используемых мономеров присутствуют функциональные группы, способные вступать в реакцию поликонденсации/полимеризации с образованием олигомеров или полимерных цепей, обуславливающих малую подвижность модификатора в порах носителя (применительно к гемосорбентам), либо способствующих свободной миграции модификатора в водный раствор (применительно к энтеро- и аппликационным сорбентам).

В зависимости от поставленной задачи и используемого направления синтеза модификатор наносится на углеродный сорбент либо неравномерно и локально в виде «островков» (например, при синтезе гемосорбентов избирательного назначения), либо по всей поверхности с заполнением пор (при создании аппликаторов для вульнеросорбции).

Для оценки влияния модифицирования материалов на их свойства использовали комплекс физико-химических методов: метод низкотемпературной адсорбции азота с расчетом по теории БЭТ (объемная вакуумная автоматизированная статическая установка "Sorptomatic-1900", экспресс

анализатор Gemini-2380, Сорбтометр М и др.), рентгеновский микроанализ (энерго-дисперсионный спектрометр EDAX, Япония), инфракрасная (ИК) спектроскопия (спектрометр NICOLET-5700, Thermo Fisher Scientific), метод ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии (ЯМР-спектрометр Avance-400, Bruker), метод термического анализа (прибор DTG-60H, SHIMADZU) и др. Адсорбционные свойства образцов определены по отношению к маркерам, моделирующих токсичные соединения, спектрофотометрическим методом (спектрофотометр CECIL 1021 (Cecil Instruments Limited, Англия),

В работе показано, что 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 АААА-А21-121011890076-8).

Литература

1. В.Ф. Суровикин, Л.Г. Пьянова, Л.С. Лузянина. Рос хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.М. Менделеева) (2007) **LI**, 159.
2. В.А. Лихолобов, Л.Г. Пьянова, О.Н. Бакланова, В.А. Дроздов, Л.С. Лузянина, А.Н. Саланов, А.В. Веселовская, О.А. Чиркова. Журнал прикладной химии. (2010) **83**, 407.
3. Л.Г. Пьянова. Углеродные сорбенты в медицине и протеомике. Химия в интересах устойчивого развития. (2011) **19**, 113.

NEW TECHNOLOGIES FOR OBTAINING OF ACTIVATED CARBONS AND THEIR USE FOR THE POTABILIZATION OF NATURAL WATERS

Petuhov O.¹, Lupascu T.¹, Nastas R.¹, Ginsari I.¹, Scutaru I.²

lupascut@gmail.com

¹Institute of Chemistry, MD-2028, 3, Academiei str., Chisinau, Republic of Moldova

²Technical University of Moldova, MD-2004, 168, Chisinau, Republic of Moldova

Activated carbon has many applications in various fields of the national economy, in medicine, environmental protection, etc. Carbon adsorbents and catalysts obtained from activated carbon play a unique role in the technological processes of drinking natural water and the food industry, including improving the quality of branded wines. The quality of activated carbons is being upgraded constantly by improving synthesis technologies. The paper presents the experimental results related to the specific features of obtaining activated carbons by the microwave activation method and by the fluidized layer activation method.

The traditional methods of obtaining activated carbon are based on the thermochemical activation of carbon precursors (charcoal, wood, walnut shells, fruit kernels, synthetic polymeric waste) with the formation of a three-dimensional network of pores of nanometric dimensions. Since the activation process proceeds at high temperatures – up to 1100 °C and lasts for several hours, the cost of production remains high, especially in those countries where there are no cheap sources of energy. The solution to this problem must come through the study and implementation of technologies with low energy consumption and the obtaining of activated carbons with increased parameters.

A less common heating technology, which in recent decades has attracted the attention of researchers in various fields, is microwave treatment. The implementation of this heating process at the industrial level has brought noticeable results, which substantially reduced energy consumption and the technological production cycle. Microwaves have some features not available in traditional heating processes: selective heating, self-limiting reactions, volumetric heating, directed distribution of the electromagnetic field, rapid heating, and no direct contact with the heating source.

Another prospective method of obtaining activated carbon is fluidized bed activation. Compared to conventional methods, fluidized bed activation has the

following advantages: activation time is significantly reduced from 2-4 hours to 20-40 minutes; adsorption parameters of adsorbents are 2-3 times better; activation occurs throughout the volume obtaining a homogeneous activated carbon due to the entrainment by the activating agent of the entire mass of carbonate and its maintenance in a suspended state throughout the activation.

This research aims to study and optimize the processes of synthesis and regeneration of activated carbon by microwave treatment and fluidized layer activation, highlighting the factors that determine the parameters of activated carbon, evaluating the adsorption characteristics of adsorbents obtained and identifying their fields of application.

It has been shown that, unlike the classical heating method, the activating agent has an additional role in the case of microwave heating which consists in inducing and changing the dielectric properties of the mixture, depending on the concentration of the activating agent. Microwave treatment of biomass impregnated with potassium hydroxide makes it possible to obtain activated carbon with increased specific surfaces (1600–1800 m²/g) and a predominantly microporous structure. The use of phosphoric acid allows one to produce activated carbons with a mixed porous structure while preserving the morphology of the raw material.

In more than 50% of cases, Groundwater in the Republic of Moldova contains large amounts of inorganic pollutants such as hydrogen sulfide, ammonia, ammonium ions, sulfides, fluorides, and nitrites, bivalent iron and manganese, etc. To oxidize these pollutants in the reduced state, it is necessary to modify the surface of activated carbons, and this process enabled one to obtain carbon adsorbents with catalytic properties and ion exchangers. The oxidizing process with concentrated nitric acid was used to change the surface chemistry of the activated carbons. The quantity and quality of functional groups formed on the surface of activated carbons in the oxidation process were determined using the Boehm titration method, pH-metric titrations, and FTIR spectroscopy.

The mechanism of immobilization of heavy metal ions on oxidized activated carbons has been established. The results of pH-metric titration analysis showed that heavy metal ions are immobilized by the ion exchange mechanism and the mechanism of formation of coordinative bonds between oxygen donor electron atoms in

carboxylic, ketone, phenolic and heavy metal electron acceptor atoms. Activated carbons impregnated with iron, nickel, and copper ions were tested to determine their applicability for the oxidation of sulfur ions in groundwater. The research results showed that oxidized carbon adsorbents impregnated with copper ions favor the oxidation processes of sulfide ions to sulfite ions and sulfate ions, avoiding the stage of colloidal sulfur formation. This phenomenon is beneficial for using this catalyst for a long time because its surface is not covered with colloidal sulfur, and the catalyst does not lose its catalytic properties.

Carbon catalysts (activated carbon impregnated with copper and manganese oxides) were tested in the process of adsorption/oxidation of nitrite ions in water. The obtained results allowed us to highlight the fact that carbon adsorbents, which contain copper and manganese oxides, favor the process of removing nitrite ions from the water.

The wine industry is another area for which activated carbon is of particular interest. The recently emerging field of application of carbon adsorbents is the removal of off-odors and off-flavors. Another direction of their use is to solve the problems of a wine color, such as excessive browning or pinkness of wines. It has been known that this deterioration of the organoleptic and sensorial characteristics accompanying this browning is due to the oxidation of polyphenolic compounds which are found in wine. Due to the adsorption properties, activated carbon is a clarifying agent that tends to adsorb low polarity compounds, causing them to react easily with the benzene groups in the wine. In recent years, this adsorbent has come into common use in the enological industry in the stages prior to bottling.

Due to the increased interest in this field, the effects of activated carbons prepared from vegetal raw material by activation in a fluidized layer were studied in terms of their industrial oenological use in oxidized white wines with defects of color and microbiological composition. The obtained activated carbon proved to be comparatively effective in removing the phenolic substances with increased oxidability, and it showed superior properties in removing brown oxidation products.

Funding and acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the National Project DISTOX, no. 20.80009.7007.21 within the State Program (2020-2013) of the Republic of Moldova.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С ВЫСОКОЙ ОБЪЕМНОЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ

Мухин В.М.¹, Королев Н.В.²

victormukhin@yandex.ru; ma.shin@topprom.su

¹АО «Электростальское НПО «Неорганика», г. Электросталь, МО, Россия

²ООО «Активные угли», г. Новокузнецк, Россия

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения экологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры [1].

В настоящее время производство АУ в мире характеризуется устойчивым ростом 5 % в год и составляет почти 1.5 млн. т/год. Каменные угли являются наиболее значимым ресурсным сырьем для производства АУ. В отличие от других сырьевых источников, таких, как торф, древесина, лигнин, отходы растениеводства, каменные угли обладают исходной высокой насыпной плотностью, что предопределяет получение конечного продукта – активного угля - с высокой насыпной плотностью.

В 1976 г. академик М.М. Дубинин обосновал, что для обеспечения высокой адсорбционной емкости активного угля, работающего в замкнутом объеме (фильтры, адсорбера и т.д.), важна величина развития объема микропор на единицу объема ($\text{см}^3/\text{см}^3$), а не на единицу веса ($\text{см}^3/\text{г}$). Из этого следует, что для обеспечения высокой адсорбционной способности, а, следовательно, и высокого ресурса работы (фильтра, адсорбера и т.д.) надо стремиться к получению АУ с высокой насыпной плотностью [2].

Кузнецкий бассейн обладает самой широкой гаммой каменноугольного сырья с высокой исходной насыпной плотностью для изготовления АУ.

Нами разработаны технологии получения АУ с высокой насыпной плотностью на основе антрацита Горловского месторождения методом прямой парогазовой активации, а также на основе угле-пековой композиции каменного

угля марки Ж и каменноугольного полукокса также методом парогазовой активации.

В таблице приведены показатели качества новых отечественных АУ марки ДАС и марки УПК в сравнении с лучшими марками отечественного (АГ-3) и импортного (GCN 830).

Показатель	Марка АУ			
	АГ-3 на основе угольно-смоляной композиции	GCN 830 на основе кокоса	ДАС на основе антрацита	УПК на основе углепекковой композиции
Насыпная плотность, г/дм ³	450	550	800	790
Объем микропор, - см ³ /г - см ³ /см ³	0.20	0.34	0.22	0.21
	0.09	0.19	0.18	0.17
Адсорбционная активность по йоду, - мг/г - мг/см ³	650	800	600	570
	292	440	480	450
Прочность при истирании, %	75	92	85	78

Как видно из данных таблицы, адсорбционные свойства по развитию объема микропор и тестовому веществу йоду у АУ с высокой насыпной плотностью существенно выше, чем у отечественного аналога и находится на уровне зарубежного аналога.

Испытания новых российских АУ в очистке питьевой воды показало, что ресурс работы адсорбционных колонн увеличился в 3 раза по сравнению с АГ-3.

Литература

1. Мухин В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин. Берлин: LARLAMBERT Academia Publishing, 2018. 352 с.
2. Дубинин М.М. Научные основы путей развития производства активных углей / М.М. Дубинин. М.: ИФХ РАН, 1976. 45 с.

СИНТЕЗ БИПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СИСТЕМ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СПГ

Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Ширяев А.А., Чугаев С.С.

i.menshchikov@phycbe.ac.ru

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина*

При хранении СПГ происходит его постепенное испарение в результате теплопритоков в криогенный резервуар (~ 111 К) из окружающей среды. При отсутствии потребления пары СПГ сбрасываются в окружающую среду или сжигаются на факеле с целью снижения избыточного давления внутри крио-емкости, что приводит к значительным потерям энергоресурса. Чтобы избежать неоправданных потерь, целесообразно применять адсорбционный метод концентрирования, который требует эффективных адсорбционных материалов.

Одним из перспективных источников сырья для получения высокоактивных адсорбентов является органическое углеродосодержащее сырье из отходов агрокомплекса, пищевой и деревообрабатывающей промышленности. Так, по данным [1] в России имеется достаточно обширная сырьевая база по скорлупе грецкого ореха (СГО) объемом не менее 5 тыс. тонн в год, которая может стать основой для производства качественных углеродных адсорбентов. В качестве одного из применений адсорбентов из СГО можно рассматривать адсорбционные системы улавливания и хранения паров в системах автономной газификации СПГ, которые получили широкое распространение в последние годы [2–4].

Целями настоящей работы являются исследование механизма образования пористой структуры, поиск оптимальных режимов синтеза углеродных адсорбентов на основе СГО при помощи физической активации в потоке CO_2 , а также исследование их адсорбционных и текстурных характеристик различными методами. При этом в качестве основного режима синтеза выбрали одностадийную активацию исходного сырья. Выбор CO_2 в качестве активатора обусловлен интенсивными поисками способов его переработки или полезного использования. Кроме того, в отличие от химической или парогазовой

активации, этот метод позволяет формировать оптимальную мезопористую структуру пор (ПС) и требует меньше технологических ресурсов.

В качестве прекурсора использовали СГО южных регионов России. Термообработку образцов производили на термогравиметрическом анализаторе в потоке углекислого газа в одну стадию, без предварительной подготовки и обработки карбонизата при температурах от 240 до 950°C. Для определения структурно-энергетических характеристик полученных образцов были проведены измерения адсорбции паров азота при 77 К. Для исследования изменения фазового состава в динамике использовали рентгеновскую порошковую дифракцию в области углов рассеяния 2θ от 10 до 120°. Информацию о структурных особенностях адсорбентов получали методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

С целью изучения механизма образования ПС и определения оптимальных режимов синтеза получены две серии адсорбентов. Синтез образцов серии «С» ограничивался в получении карбонизатов и заключался в пиролизе СГО в среде CO_2 до температуры 240, 320, 400, 750, и 950°C. После чего, на основе анализа ПС образцов серии «С» выбирали наиболее эффективный температурный режим карбонизации (T_C) исходного сырья для получения образцов серии «А».

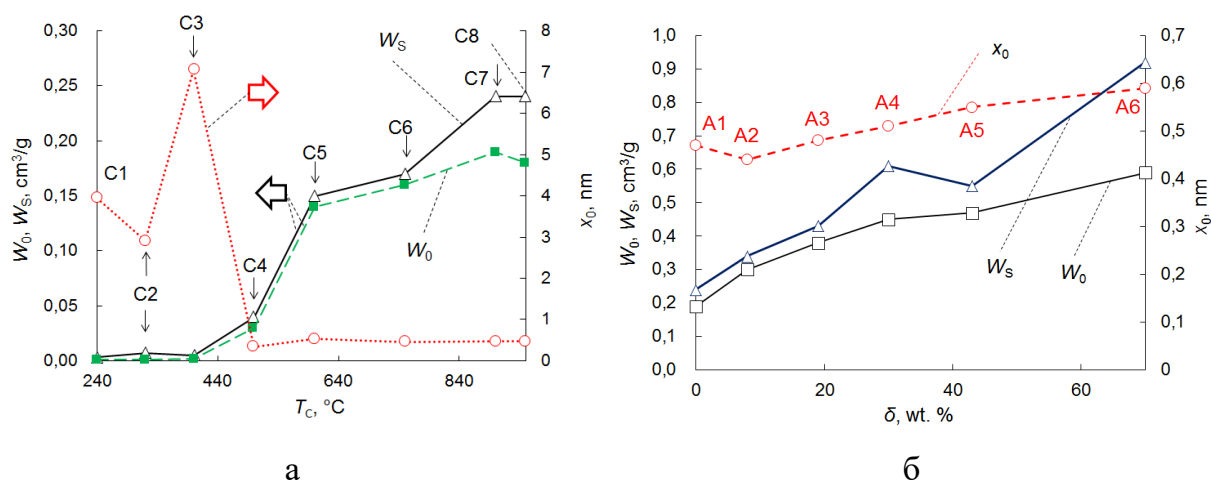


Рис. 1. Зависимости удельного объема микропор W_0 , полного объема пор W_s , а также средней эффективной полуширины микропор x_0 образцов от температуры карбонизации исходного сырья (образцы серии «С») (а) и от степени обгара карбонизата (образцы серии «А») (б).

Показано, что оптимальный температурный режим для развития микропористой системы адсорбента в атмосфере CO_2 соответствует температуре

около 900°C (Рис. 1а). Активация при этой температуре позволяет достигать степеней обгара δ до 70% масс (Рис. 1б) и формировать оптимальную пористую структуру, в частности, для адсорбционного аккумулирования паров метана СПГ. Полученный адсорбент имеет высокий объем микропор $W_0=0.59$ см³/г, $W_{ME}=0.33$ см³/г, удельную поверхность $S_{БЭГ}=1490$ м²/г и полуширину микропор 0.59 нм, что обеспечивает высокую активность к метану. Наличие мезопор позволяет обеспечить дополнительный вклад в адсорбцию за счет капиллярной конденсации. Теоретическая оценка адсорбционной активности адсорбента к метану показала, что при температурах 120, 160 и 178 К и давлениях до 6 бар величины равновесной адсорбции достигают не менее 15, 13.5 и 12 ммоль/г соответственно. Удельная емкость системы аккумулирования достигает не менее 200 нм³/м³ при различных условиях.

Таким образом, разработана концепция одностадийного синтеза микропористых активных углей из скорлупы грецкого ореха методом физической газовой активации в атмосфере CO₂, позволяющая производить эффективные адсорбенты для систем аккумулирования метана в области низких температур 120–190 К.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Государственного задания Российской Федерации (Проект № 0081-2019-0018).

Литература

1. Агроинвестор [Электронный ресурс] // URL: <https://www.agroinvestor.ru/markets/news/30896-dolya-rossii-v-mirovom-sbore-orekhov-ne-prevyshaet-1/>.
2. Men'shchikov, I.E., Fomkin, A.A., Tsivadze, A.Y. et al. Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin. *Adsorption* (2017) **23**, 327.
3. Men'shchikov, I.E., Fomkin, A.A., Romanov, Y.A. et al. Carbon Nanoporous Adsorbents Prepared from Walnut Shell for Liquefied Natural Gas Vapor Recovery in Cryogenic Storage Systems. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2020) **56**, 1122.
4. Chugaev, S.S., Fomkin, A.A., Men'shchikov, I.E. et al. Adsorption Accumulation of Liquefied Natural Gas Vapors. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2020) **56**, 897.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Фарберова Е.А.¹, Першин Е.А.¹, Лимонов Н.В.², Тиньгаева Е.А.¹

egorpershin96@gmail.com

¹ *Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, Россия*

² *АО «Сорбент», 614042, г. Пермь, ул. Гальперина, 6, Россия*

Развитие промышленного производства обеспечивается за счет реализации экономической стратегии на основе современных технологий глубокой переработки сырьевых ресурсов и твердых отходов с получением широко востребованных продуктов. Одним из актуальных видов товарной продукции являются углеродные адсорбенты – активные угли, которые эффективны при использовании в сфере промышленности и экологии [1–3].

Среди твердых адсорбентов для использования в экологических целях наиболее перспективно использовать адсорбенты органического происхождения. В качестве сырья при производстве данного типа адсорбентов используют углеродсодержащие материалы на основе твердых отходов растительного происхождения. Это позволяет одновременно решить две экологические задачи: утилизация твердых отходов и создание относительно дешевых качественных активных углей [1, 4].

В лабораторных условиях были получены образцы гранулированных активных углей (ГАУ) сферической формы из углеродсодержащих материалов растительного происхождения: скорлупы фруктовой косточки, арахиса, грецкого ореха, лузги гречихи, борщевика. В качестве связующего для получения сферических ГАУ использовали фенолформальдегидную смолу (ФФС) новолачного типа. ФФС новолачного типа легко отверждается в растворе серной кислоты и образует сферические гранулы с удовлетворительной прочностью [5]. Также были получены образцы ГАУ на основе ФФС с добавлением различных химических активаторов: карбонатов калия и аммония, гидроксида калия в сухом и растворенном видах.

Предварительно отходы растительного происхождения подвергались термообработке без доступа воздуха при температурах, соответствующих

максимальному выходу летучих веществ. Термически модифицированные углеродные материалы размалывались и просеивались через сито № 025. Полученную пыль углеродных материалов смешивали с ФФС и через шприц по каплям вводили в раствор серной кислоты концентрацией 30%. Полученные гранулы выдерживали в растворе кислоты в течение 24-30 часов, после чего отделяли от кислоты и промывали до pH=5-6 дистиллированной водой. Далее гранулы высушивались на воздухе, а затем в печи в атмосфере собственных газов при постепенном повышении температуры от 100° до 300°С в течение 3 часов.

Для формирования пористой структуры сферические гранулы были подвергнуты карбонизации в атмосфере углекислого газа при температуре (500±50)°С в течение 1 часа и активации в атмосфере углекислого газа при температуре (800±50)°С в течение 1 часа. Выход полупродукта на стадии карбонизации при использовании углеродсодержащего сырья растительного происхождения составил 43,9-65,6%. Выход активного угля на стадии активации для всех образцов находится в пределах 64,5-79,9%. В таблице приведены характеристики пористой структуры некоторых полученных активных углей.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры активных углей

Образец	ФФС – грецкий орех	ФФС – фруктовая косточка	ФФС – лузга гречихи	ФФС – скорлупа арахиса
Пористость, %	0.8033	0.7487	0.7269	0.7100
Суммарный объем пор, см³/г	1.9775	1.4964	1.3326	1.2339
Предельный объем адсорбционного пространства, см³/г	0.533	0.6723	0.7177	0.4670
Объем микропор, см³/г	0.3677	0.4297	0.3499	0.3184
Объем мезопор, см³/г	0.2078	0.2649	0.4239	0.1715
Объем макропор, см³/г	1.444	0.8241	0.6149	0.7669

Как видно из таблицы, полученные образцы активных углей сферической формы обладают развитой системой микро- и мезопор. Изменение углеродсодержащего сырья – основы для получения сферических ГАУ позволяет регулировать параметры пористой структуры активных углей.

Литература

1. В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин Активные угли России / М.: Металлургия. – 2000. - 352 с.
2. М.А. Передерий Сорбционные материалы на основе ископаемых углей. Химия твердого топлива. (2000) 1, 35.
3. И.П. Крапчин Перспективные технологии переработки углей, разработанные Институтом горючих ископаемых, и их экономическая оценка. Химия твердого топлива. (2005) №1, 54.
4. С.И. Суринова, В.С. Малышенко Получение медицинских адсорбентов из ископаемых углей. Химия твердого топлива. (1996) №4, 39.
5. Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.С. Максимов Синтез активных углей с однородной пористой структурой. Журнал прикладной химии. (2015) **88**, 546.

УГЛЕРОДНЫЙ КСЕРОГЕЛЬ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАРОВ МЕТАНА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ СПГ

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

shkolin@phycbe.ac.ru

Лаборатория сорбционных процессов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

В последние годы в связи с острой необходимостью снижения углеродного следа, рассматривается переход от традиционных топлив на основе продуктов разделения нефти к более экологичным газовым топливам, среди которых наиболее распространенным и имеющим максимальный уровень технологической готовности для повсеместного внедрения является метан. Однако наиболее распространенные способы хранения и транспортировки метана в сжиженном (LNG) и сжатом (CNG) виде имеют традиционные недостатки. Хранение природного газа в LNG-состоянии сопряжено с потерей газа за счет испарения, что ограничивает время эксплуатации такой системы. Среди конкурентных методов наиболее многообещающей альтернативой являются хранение метана в LNG – состоянии, совмещенном с адсорбционным аккумулярованием испаряющегося газа. Улавливание паров испаряющегося метана и дальнейшее его использование может существенно увеличить время функционирования системы хранения.

В [1] показано, что нанопористые ксерогели могут быть эффективными адсорбентами для хранения метана в низкотемпературной области. В связи с этим в работе выполнены оценки перспектив использования специально синтезированного углеродного ксерогеля в качестве концентратора метана для адсорбционных систем улавливания паров LNG.

Структурно-энергетические характеристики исследованного углеродного ксерогеля, определенные по изотерме стандартного пара азота при 77 К, приведены в таблице 1. Анализ пористой структуры позволил установить, что исследуемый образец имеет объем мезопор, в 4 раза превышающий объем микропор. При этом максимум распределения микропор приходится на 0.82 нм, для мезопор – 47 нм.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики мезопористого углеродного ксерогеля

<i>Microporous</i>				<i>BET</i>	<i>Mesoporous</i>			
W_0 , см ³ /Г	E_0 , кДж/моль	D_0 , нм	d_{MAX}^{MI} , нм	S_{BET} , м ² /Г	W_S , см ³ /Г	W_{ME} , см ³ /Г	S_{ME} , м ² /Г	d_{MAX}^{ME} , нм
0.25	24.4	0.98	0.82	600	1.10	0.85	170	47

Параметры пористой структуры адсорбента указывают на его способность эффективно адсорбировать метан в области до- и сверхкритических температур. В области докритических температур метан сначала будет заполнять микропоры, а при приближении к давлению, близкому к давлению насыщенного пара, в мезопорах, по механизму капиллярной конденсации. В области сверхкритических температур метан будет преимущественно сорбироваться в микропорах по механизму объемного заполнения. Результаты исследования адсорбции метана в сверхкритической области и докритической области представлены на рис. 1 и 2, соответственно.

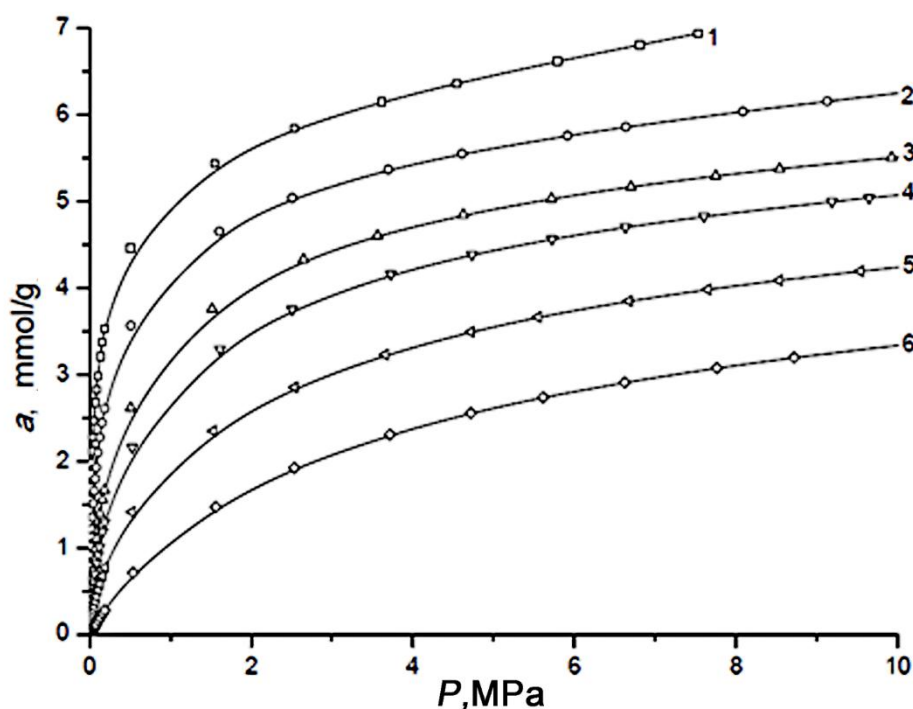


Рис. 1. Адсорбция метана на микро/мезопористом углеродном адсорбенте Carbon Xerogel при сверхкритических температурах 1 – 213, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393 К.

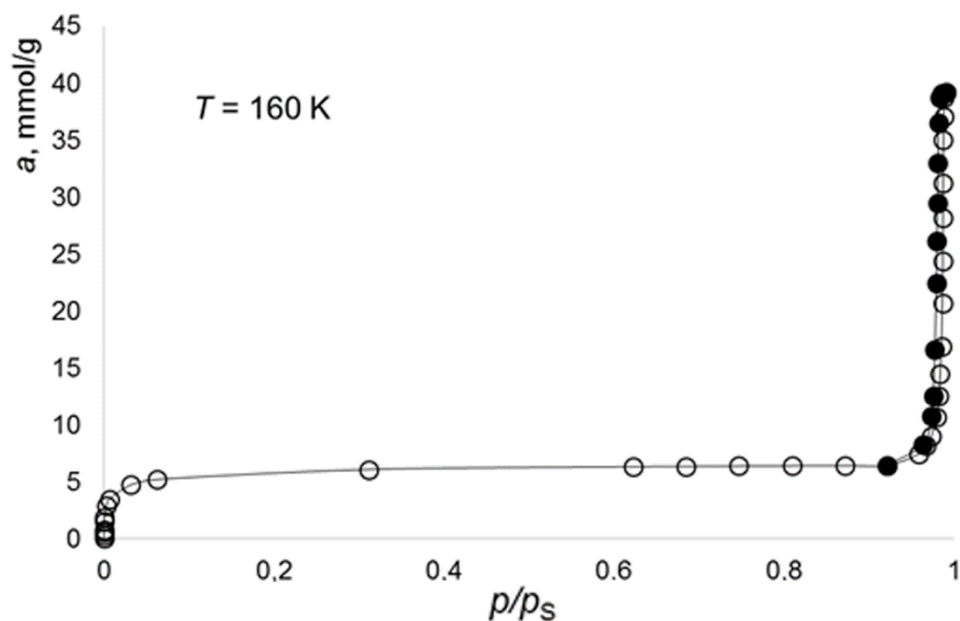


Рис. 2 Адсорбция метана на микро/мезопористом углеродном адсорбенте Carbon Xerogel при температуре 160 К.

Проведенное исследование показало, что применение углеродного адсорбента с комбинированной микро-мезопористой структурой может обеспечить существенное увеличение, в 3-7 раз, срока хранения сжиженного природного газа в условиях номинальных расходов потребителей.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018.

Литература

1. С. Cuadrado-Collados, J. Farrando-Pérez, M. Martínez-Escandell, L.A. Ramírez-Montoya etc. Well-defined meso/macroporous materials as a host structure for methane hydrate formation: Organic versus carbon xerogels. *Chemical Engineering Journal* 402 (2020) 126276.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ НЕФТЯНОГО АСФАЛЬТА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Горбунова О.В., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И., Лавренов А.В.

Oxana_Gorbunova@inbox.ru

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

Активированные углеродные материалы (АУМ) имеют развитую пористую структуру и широко применяются как эффективные адсорбенты при удалении газов и разделении газовых смесей. В последние годы появились исследования, посвященные получению АУМ с высокой и со сверхвысокой удельной площадью поверхности из недорогого углеродсодержащего предшественника – нефтяного асфальта [1, 2].

Асфальт является побочным продуктом нефтепереработки, его получают из густого тяжелого остатка, который остается после выделения горюче-смазочных материалов. Сегодня, асфальт имеет невысокую стоимость, производится в чрезвычайно большом количестве и не находит квалифицированного применения [3]. Активация асфальта приводит к формированию микро- и мезопористых углеродных материалов, которые имеют большую площадь поверхности и превосходные адсорбционные свойства. В подавляющем большинстве случаев для активации асфальтов применяются щелочи [4,5].

Несмотря на то, что имеется немало работ, в которых авторы применяют методы щелочной активации, практически отсутствуют работы по систематическому исследованию влияния параметров щелочной активации на характеристики пористой структуры АУМ, получаемых из нефтяных асфальтов. В этой работе были приготовлены две серии АУМ: одностадийным методом с использованием КОН в качестве активирующего агента и аналогичным методом, но включающим предварительную термообработку асфальта. В результате исследовано влияние соотношения КОН:асфальт и условий предварительной термообработки асфальта на характеристики пористой структуры. АУМ охарактеризованы физико-химическими методами (низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия, ПЭМ) и измерены их адсорбционные

характеристики для CO_2 и N_2 . Результаты показали, что термообработка асфальта перед его щелочной активацией является важным условием для эффективного контроля пористой структуры АУМ. Образец, приготовленный одностадийным методом при $\text{KOH}:\text{асфальт}=4$ показал наибольшую адсорбционную способность по CO_2 3.8 ммоль /г при 1 бар и 25 °С, а его селективность рассчитанная с помощью IAST для $\text{CO}_2:\text{N}_2=15:85$ при тех же условиях равна 48, что выше, чем у наиболее известных углеродных адсорбентов.

Результаты работы указывают на перспективность производства недорогих пористых углеродных материалов из нефтяного асфальта для эффективного удаления CO_2 .

Финансирование

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

Литература

1. H. Javed, D.X. Luong, C.-G. Lee, D. Zhang, J.M. Tour, P.J.J. Alvarez, Carbon (2018) **140**, 441.
2. W. Liang, Y. Zhang, X. Wang, Y. Wu, X. Zhou, J. Xiao, Y. Li, H. Wang, Z. Li, Chem. Eng. Sci. (2017) **162**, 192.
3. J. Liu, Y. Liu, P. Li, L. Wang, H. Zhang, H. Liu, J. Liu, Y. Wang, W. Tian, X. Wang, Z. Li, M. Wu, Carbon (2018) **126**, 1.
4. A.S. Jalilov, G. Ruan, C.-C. Hwang, D.E. Schipper, J.J. Tour, Y. Li, H. Fei, E.L.G. Samuel, J.M. Tour, ACS Appl. Mater. Interfaces (2015) **7**, 1376.
5. A.S. Jalilov, Y.Li, J. Tian, J.M. Tour, Adv. Energy Mater. (2016) **7**, 1600693.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

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

o.solovtsova@phychе.ac.ru
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Россия

Стратегия перехода к зеленой энергетике и снижению углеродного следа [1] предполагает, в частности, создание эффективной адсорбционной системы аккумуляции природного газа, что определяет актуальность задачи разработки оптимального микропористого адсорбента. В связи с этим целью работы был синтез микропористого активированного угля на основе дешевого и достаточно распространённого растительного сырья и получение блочного адсорбента на его основе с развитой пористой структурой.

В работе путем химической активации (КОН-активирующий агент) карбонизата на основе растительного сырья был получен активированный уголь (АУ) с развитой пористой структурой. Активация древесного угля КОН в соотношении «активатор:уголь»=3:1 проводилась в течение 60 минут при температуре 900 °С, после чего проводилась промывка водой до рН 8 промывных вод и сушка. Насыпная плотность полученного угля в исходном, порошковом виде, составила 140 кг/м³, влажность 10 %.

Проведенный расчет параметров пористой структуры полученного адсорбента по данным *низкотемпературной адсорбции паров азота с помощью уравнений Теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) и БЭТ* показал, что АУ характеризуется высокими значениями объема микропор W_0 и, площадью поверхности $S_{БЭТ}$, и эффективным радиусом микропор ($2x_0$) (см. Табл. 1). Таким образом, образец АУ может быть использован в качестве адсорбента для энергетически важных газов, например метана.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики нового микропористого адсорбента (АУ), промышленного угля AP-1 и формованных АУ-Ф, АУК-Ф с использованием горячего прессования.

Структурно-энергетический параметр	АУ	AP-1	АУ-Ф	АУ-К-Ф
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0,88	0,56	0,49	0,45
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	20,3	20,7	20,4	21,2
Эффективный радиус микропор, x_0 , нм	0,59	0,58	0,59	0,57
Предельная величина адсорбции в микропорах, a_0 , ммоль/г	25,3	16,2	14,3	13,0
Характеристическая энергия адсорбции азота, E , кДж/моль	6,7	6,8	6,7	7,0
Удельная площадь поверхности по БЭТ, $S_{БЭТ}$, м ² /г	2500	1470	1460	1250
Суммарный объем микропор, W_s , см ³ /г	1,29	0,67	0,76	0,62
Насыпная плотность, d , кг/м ³	140	370	425	530

Для функционализации синтезированного адсорбента с целью его применения в аккумуляторах метана испытывалось три способа повышения насыпной плотности для увеличения объемной емкости по газу. Один из способов состоял в компактировании исходного АУ с использованием гидравлического пресса при комнатной температуре. Другой метод предполагал горячее формование как исходного порошка АУ (АУ-Ф), так и его композитной смеси с промышленным активным углем большей плотности AP-1 (АУ-К-Ф). При горячем формовании использовалась обогреваемая пресс-форма, в качестве связующего во всех случаях использовали латекс марки СКС, давление формования 50 МПа.

Время выдержки под давлением при горячем прессовании составляет около 2 часов, это необходимо для завершения всех процессов, вызванных нагревом пресс-формы: сначала реализуются сдвиг и относительное скольжение частиц, при этом достигается до 90% от максимальной плотности, затем граничное скольжение частиц и объёмная деформация, и в завершении объёмная (упругая) деформация. Температуру горячего прессования выбирали в зависимости от природы спекаемого материала и связующего. Результаты по определению плотности формованных образцов угля приведены в таблице 2.

Таблица 2. Плотность монолитных блоков АУ, полученных по методикам компактирования при комнатной температуре и горячего формования (связующее латекс, давление 50 МПа).

	Плотность, г/см ³	
	Холодное формование	Горячее формование
АУ-Ф	390	425
АУ-К-Ф		530

Как следует из сравнения Табл. 1 и 2, формование исходного порошка АУ и его композитной смеси с АР-1 приводит к определенной деградации пористой структуры, о чем свидетельствует уменьшение значений удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ и W_0 , вызванного, в частности, блокировкой пор связующим. Однако, согласно данным, приведенным Табл. 1 и 2, формование приводит к увеличению плотности углеродных материалов, что должно способствовать повышению их адсорбционной способности. Следует отметить, что при использовании горячего формования увеличение плотности полученных адсорбентов на 8–10 % превышает значения, достигаемые при формовании по стандартной методике компактирования при комнатной температуре. Очевидно, что значительное увеличение плотности углеродных адсорбентов за счет формования позволяет увеличить их удельную объемную адсорбционную емкость по метану, вплоть до значения 275 м³(НТД)/м³, полученного для формованного композита АУ-К-Ф при 303 К (см. Рис. 1).

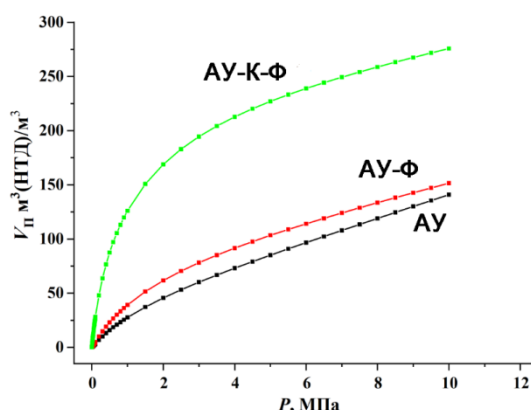


Рис. 1. Зависимости величины полной удельной адсорбционной объемной емкости по метану, рассчитанные для системы хранения метана с исходным порошком адсорбента АУ и блоками формованных адсорбентов АУ-Ф и АУ-К-Ф от давления при температуре 303 К.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов».

Литература

1. Tsivadze A.Yu, Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Menshchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. Porous carbon-based adsorption systems for natural gas (methane) storage. Russian Chemical Reviews. (2018) **87**, 950.
2. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers J. Am. Chem. Soc. (1938) **60**, 309.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

*Андряничева С.А., Красникова Е.М., Корнеева А.О., Лупова И.А.,
Клыкова О.А.*

Fylhbzywtdf@mail.ru

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Липецкий государственный технический университет»,
398055 г. Липецк, Россия*

Пористые углеродные материалы производят почти из всех видов углеродсодержащего сырья, однако, создание недорогих, обладающих хорошими сорбционными характеристиками, не требующих регенерации адсорбентов является актуальным направлением многих исследований. Особое внимание уделяется получению сорбционных материалов на основе отходов растительного происхождения, в которых содержится целлюлоза и лигнин, которые способны осуществлять процессы физической сорбции и хемосорбции. Известно, что сорбенты, полученные из кукурузных початков, используются для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, а сорбенты из шелухи семечек применяются для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [1, 2].

Липецкая область, являясь аграрным регионом, обладает богатой сырьевой базой из отходов растениеводства, которые можно использовать в качестве сырья получения недорогих адсорбционно-активных углеродных материалов. В работе проведено исследование по получению сорбентов из шелухи подсолнечника и кукурузных початков термическим способом с предварительной химической обработкой отходов растениеводства

Обработка углеродсодержащего сырья химическими реагентами - распространенный метод воздействия на структуру материала. Для активации сырьевых материалов проводили предварительную подготовку, включающую сушку, измельчение или фракционирование. Основываясь на опыте термохимической активации коксовой пыли [3], при разработке технологии термохимической активации кукурузные початки и шелуху подсолнечника смешивали с реагентами (20 и 40% растворы H_2SO_4 ; 0.1 и 0.5Н растворы KOH), выдерживали в пасте сутки, сушили в сушильном шкафу в течение 1,5 часа

($T=105^{\circ}\text{C}$) и проводили карбонизацию в течение трех часов ($T=350\text{--}550^{\circ}\text{C}$). После остывания образцы промывали до нейтрального pH, отфильтровали, сушили, определяли выход продукта. Следовые концентрации активаторов в сорбентах после термохимической обработки проводили ионометрическим исследованием фильтратов.

Выход углеродных сорбентов в зависимости от условий активации составил 35-83% от исходного сырья. Наибольшая потеря массы произошла при воздействии на сырье 0.5N раствором КОН, выход составил 35%, что предположительно объясняется выгоранием некоторой части органического вещества. Кукурузные початки, активированные 20%-ным раствором H_2SO_4 , показали наибольший выход, который 83%. Так как, полученные материалы относятся к углеродным сорбентам, то перед исследованием сорбционных характеристик, то был проведен технический анализ по стандартным методикам.

Для оценки эффективности применения сорбентов для очистки от конкретных загрязнений определяли их сорбционные характеристики. Полученные материалы сравнивались с промышленными. Адсорбционные характеристики образцов оценивались по следующим показателям: адсорбционная емкость по парам бензола, характеризующая предельный сорбционный объем, осветляющая способность по метиленовому голубому, оценивающая сорбцию в мезопорах, а активность по йоду – соответственно в микропорах. Химическая обработка отходов растениеводства неоднозначно повлияла на адсорбционные характеристики. Осветляющая способность по метиленовому голубому максимальна для образцов, активированных перед карбонизацией раствором КОН. Активность по йоду увеличилась у образцов, активированных растворами серной кислоты с 16.3 до 66.20, но не достигает такого же значения, как для промышленных активированных углей с развитой микропористой структурой [4].

При определении равновесной статической активности по парам бензола, заключающемся в определении привеса при насыщении помещенной в бюкс навески отрегенированного адсорбента, который насыщен парами адсорбтива, выявлено, что наряду с производственными, высокой статической активностью по парам бензола обладают образцы из шелухи семечек (0.69–0.72 г/г).

По результатам экспериментального исследования изотерм адсорбции бензола материалами (Рис. 1), основанном на применении экспираторного экспресс-метода, выявлено, что наиболее подходящим сырьем для активации являются кукурузные початки, а активатором – низкоконцентрированная H_2SO_4 .

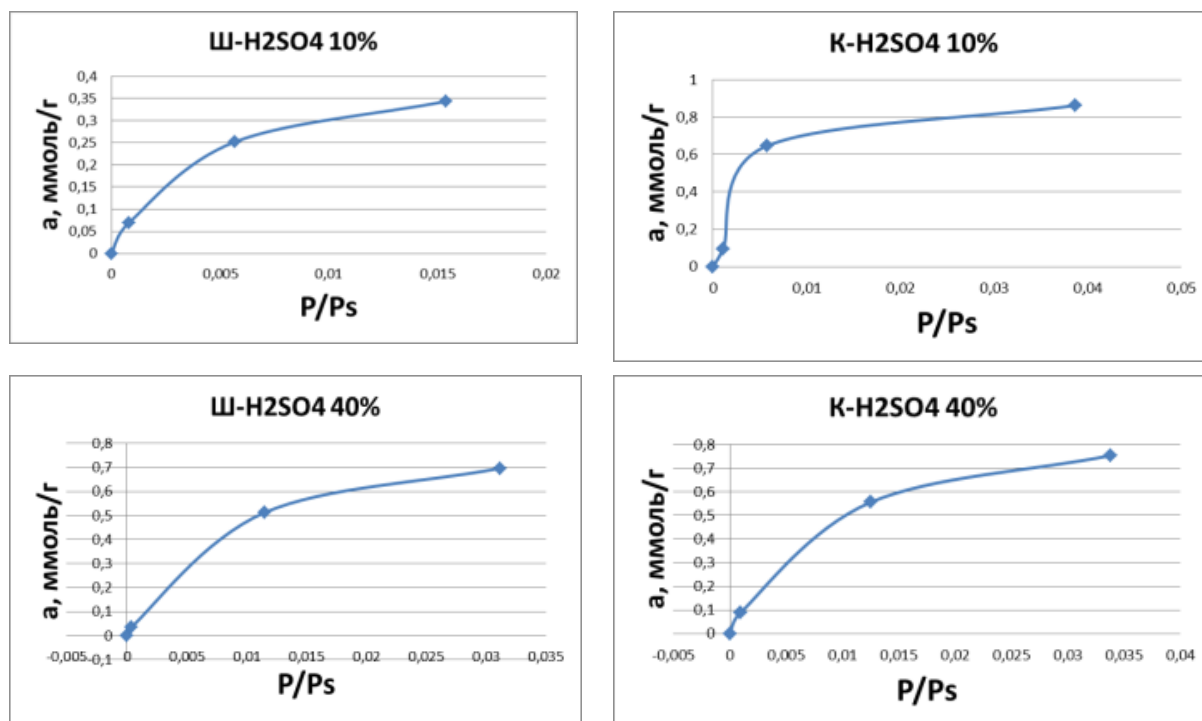


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола материалами из шелухи семечек (Ш) и кукурузных початков (К). Активатор – серная кислота

После получения положительных результатов при исследовании сорбционных характеристик углеродных материалов из отходов растениеводства предложено внедрение участка термохимической активации отходов растениеводства на территории производства масложировой продукции из кукурузы или подсолнечника на малотоннажных предприятиях Липецкой области (Рис. 2).

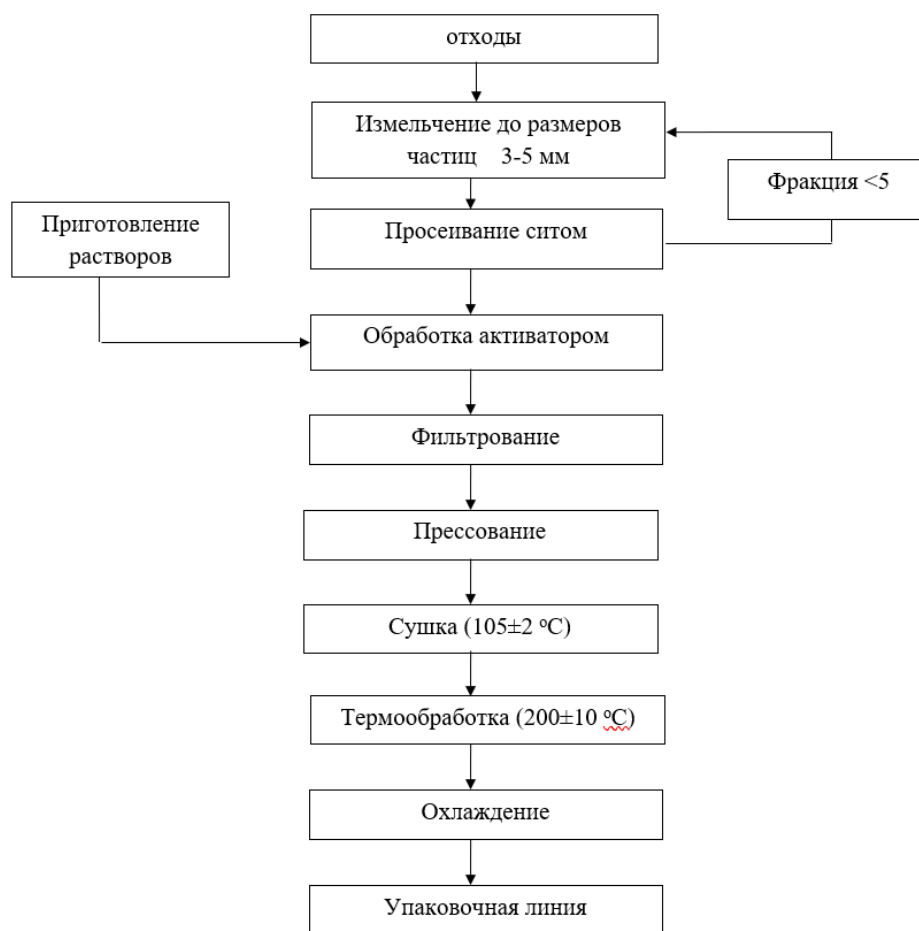


Рис. 2 Принципиальная блок-схема производства углеродных сорбентов из отходов растениеводства

Литература

1. Ю.А. Булавка Использование отходов агропромышленного комплекса для получения нефтяных сорбентов. XXI век. Техносферная безопасность. (2017) 78.
2. Н.В. Громько, Э.Т. Ямансарова, М.И. Абдуллин Применение отходов переработки подсолнечника и гречихи для очистки сточных вод от загрязнений нефтепродуктами: в 2 т. Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. 2015. Т.1. С. 226–229.
3. С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко, Г.А.Петухова. Сорбенты для обеспечения экологической безопасности строительных материалов. Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. Серия Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства. (2012), № 1.
4. В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. Активные угли России. под ред. проф. А.В. Тарасова. М.: Металлургия, 2000. – 352 с

КУПРАМИТЫ – ОСОБЫЙ КЛАСС СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Мухин В.М., ¹Гутникова М.А., ²Гутников С.И.

victormukhin@yandex.ru, gutnikov@gmail.com

¹АО «Электростальское НПО «Неорганика», г. Электросталь, МО, Россия

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Купрамиты – это сорбционные материалы, которые получают путем пропитки активного угля с развитой суммарной пористостью раствором сульфата меди с последующей термообработкой [1].

Купрамиты создавались в качестве сорбционных материалов для очистки воздуха, поступающего в закрытые помещения. Однако, в последнее время данные сорбционные материалы стали активно использоваться для очистки отходящего воздуха и защиты атмосферы. Данный подход особенно актуален в связи с Указом Президента РФ от 07.05.2018 г. № 204, требующий «кардинального снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее, чем на 20 % совокупного объема выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязненных городах».

Уникальность купрамитов состоит в том, что они способны поглощать в совокупности из очищаемого воздуха комплекс загрязняющих веществ как органических (ацетон, фенол, бензол и т.д.), так и неорганических (аммиак, сероводород, сернистый ангидрид).

Механизм сорбции купрамитов состоит в том, что органические загрязнители сорбируются в микропорах активных углей, а неорганические плохо сорбируемые загрязнители нейтрализуются за счет хемосорбции и катализа на медно-карбонатных комплексах.

До последнего времени большая часть купрамитов изготавливалась на активных углях СКТ различных марок. В связи с закрытием производства активных углей СКТ стала актуальной задача разработки купрамитов на новых угольных основах.

В АО «ЭНПО «Неорганика» был разработан новый тип купрамита марки «Купрамит на ВСК-400» по ТУ 7837-409-04838763-2011 на основе уплотненного растительного сырья (скорлупы орехов, косточки плодов). Проведенные

исследования показали, что сорбционная активность нового купрамита по тестовым неорганическим веществам аммиаку и сероводороду на 40 % выше купрамитов на активном угле СКТ, а по органическим тестовым веществам (этилацетату, бензолу) в 1,5-2 раза выше, чем на активном угле СКТ.

Литература

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 307 с.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОГЛОТИТЕЛЯ «КУПРАМИТ»

Цуканова А.Н.¹, Фарберова Е.А.², Першин Е.А.², Лимонов Н.В.¹, Ходяшев Н.Б.²
angi.tsukanova@gmail.com

¹АО «Сорбент», 614042, Пермь, ул. Гальперина, 6, Российская Федерация

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Пермь, Комсомольский просп., 29, Российская Федерация

На сегодняшний день в химической отрасли, сельском хозяйстве и на очистных сооружениях водоканалов актуальной задачей является эффективная очистка воздуха от таких загрязняющих веществ, как аммиак и сероводород [1, 2]. Широкое применение в решении этой проблемы нашел хемосорбционный метод очистки воздуха с использованием химического поглотителя аммиака и сероводорода марки Купрамит, получаемого на основе гранулированных активированных углей (ГАУ) [3].

В производстве ГАУ – носителей химических поглотителей в качестве сырья используют пыль каменного угля марки ССОМСШ с подшихтовкой полукоксом, и связующее вещество, основным компонентом которого до последнего времени являлась лесохимическая смола. В современных условиях дефицита последней возникла необходимость поиска новых альтернативных видов связующих веществ, а также исследование возможности использования каменноугольной смолы различных производителей. Свойства ГАУ и химических поглотителей на их основе существенно зависят от состава сырьевых компонентов.

Целью настоящей работы является изучение влияния сырьевых компонентов на характеристики пористой структуры образцов ГАУ и сорбционные свойства химпоглотителя Купрамит, получаемого на их основе. Для исследований получены образцы ГАУ (серия АУ) с размером частиц 1,0-1,5 мм, изготовленные с использованием в качестве связующего 100 % каменноугольной смолы. В состав каменноугольной пыли вводили различное количество полукокса (от 0 до 50 % масс.),

На основе полученных лабораторных образцов АУ были изготовлены образцы поглотителя Купрамит. Изготовление осуществляли путем пропитки

угольной основы горячим (70-80 °С) водным раствором сульфата меди (II) с концентрацией 350 г/дм³ с последующими вылеживанием и термообработкой.

Для образцов АУ и химпоглопителей на его основе определены характеристики пористой структуры и проанализировано их влияние на сорбционные свойства поглотителей (таблица 1). Характеристики пористой структуры рассчитывали на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на быстродействующем анализаторе определения удельной поверхности «NOVA 1200e».

Таблица 1. Характеристики образцов активированного угля и химпоглопителя

Наименование показателя	Значение показателя для образца активированного угля и химического поглотителя на его основе					
	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	АУ-1	ПГ-1	АУ-2	ПГ-2	АУ-3	ПГ-3
Доля компонента в составе угольной пыли:						
– каменный уголь	100	-	75	-	50	-
– полукокс	0		25		50	
Массовая доля золы, %	7,1	-	7,3	-	8,9	-
Прочность при истирании, %	92	-	91	-	92	-
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,83	-	0,86	-	0,89	-
Динамическая активность по бензолу, мин	67	-	61	-	66	-
Содержание активной добавки, %	-	13,4	-	12,6	-	12,3
Динамическая емкость по аммиаку, моль/дм ³	-	0,990	-	0,925	-	0,878
Динамическая емкость по сероводороду, моль/дм ³	-	1,215	-	1,238	-	1,035
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м ² /г	993	656	882	562	846	585
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,83	0,77	0,86	0,83	0,89	0,78
Объем микропор, см ³ /г	0,465	0,299	0,422	0,271	0,413	0,283
Объем мезопор, см ³ /г	0,050	0,037	0,071	0,059	0,113	0,092
Объем макропор, см ³ /г	0,300	0,414	0,368	0,508	0,382	0,418

Как следует из таблицы 1, полученные образцы ГАУ отличаются высокой механической прочностью, достаточно низким содержанием зольных компонентов, высоким значением динамической активности по бензолу.

Увеличение доли полукокса в составе угольной пыли приводит к получению образцов АУ с более высоким суммарным объемом пор по воде.

Увеличение доли полукокса снижает удельную площадь поверхности по БЭТ АУ на 15–20 %, объем микропор – на 10–15 %. Объем мезопор и макропор, напротив, существенно возрастает: объем мезопор – более чем в 2.5 раза, объем макропор – на 20–30 %.

Для образцов поглотителя характерна примерно одинаковая величина снижения значения предельного объема адсорбционного пространства относительно основы – на 29–34 %. При этом суммарный объем пор большинства поглотителей уменьшился на 7–12 %, что в свою очередь может указывать на распределение активной добавки в объеме адсорбционного пространства – микро- и мезопорах.

В результате исследования распределения пор по размерам установлено, что наибольший объем сорбционного пространства в образцах активированного угля и поглотителя составляют микропоры полушириной 0.525–0.625 нм. Нанесение сульфата меди на поверхность активированного угля снижает объем пор полушириной 0.525–0.625 нм на 35–50 % от исходного объема пор основы.

Литература

1. И.П. Криволапов, М.С. Колдин, С.Ю. Щербаков Исследование эффективности очистки воздуха в животноводческих комплексах от аммиака и сероводорода. ТПП АПК. (2016) **11**, 9.
2. Н.И. Смолин, Б.В. Жеребцов Существующие методы и технические средства очистки воздуха от сероводорода. Современная техника и технологии. (2013) **25**, 7.
3. Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин, М.Л., Подвязников, В.Ю. Морозова Получение и исследование модифицированного фуллеренами химического поглотителя аммиака на основе активного угля. Журнал прикладной химии. (2020) **93**, 683.

СОРБЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА

Мухин В.М.¹, Гутникова М.А.¹, Гутников С.И.²

victormukhin@yandex.ru, gutnikov@gmail.com

¹*АО «Электростальское НПО «Неорганика», г. Электросталь, МО, Россия*

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Атомные электростанции (АЭС) являются важной альтернативой углеводородной энергетике. С другой стороны, необходимо принимать серьезные меры по очистке отходящих газов АЭС от радиоактивного йода и радиоактивных инертных газов криптона (Kr) и ксенона (Xe), т.к. радиационное загрязнение территорий наносит наиболее сильный ущерб биосфере в ряду других глобальных техногенных факторов, влияющих на ее безопасность (разливы нефти на суше и на море, загрязнение почв химическими веществами и пестицидами, угнетение почв кислотными дождями и разрушение атмосферы [1,2].

АО «ЭНПО «Неорганика» совместно с ГНЦ РФ «ФЭИ им. А.И. Лейпунского» разработало новый тип сорбента на основе уплотненного растительного сырья (скорлупы орехов и косточки плодов) для поглощения газообразных радионуклидов марки ВСК-5ИК (ТУ 2568-374-04838763-2010), который прошел все необходимые согласования в системе Росатома. По своим сорбционным свойствам и прочностным характеристикам ВСК-5ИК существенно превзошел ранее выпускаемый промышленный сорбент СКТ-3ИК. В таблице 1 приведены адсорбционные и прочностные свойства данных сорбентов.

Таблица 1. Адсорбционные и прочностные свойства сорбентов

Тип сорбента	Эффективность очистки (сорбционная активность), %		Время защитного действия (ВЗД) по парам бензола, мин	Прочность при истирании (ГОСТ 16188-70), %
	по радионуклиду I^{131}	по радионуклиду CH_3I		
ВСК-5ИК	99.992	99.91	95	91
СКТ-3ИК	99.9	99.0	62	69

Сорбент ВСК-5ИК с успехом поставлялся на ряд объектов Росатома для снаряжения адсорберов АУИ-1500 и УФК-3500У.

Литература

1. В.М. Мухин. Производство и применение углеродных адсорбентов / Мухин В.М., Клушин В.Н. - Берлин: Изд-во LARLAMBERT Academia Publishing, 2018. - 352 с.
2. В.М. Мухин Новые сорбенты для эффективного поглощения радионуклидов в системах СГО атомных электростанций / В.М. Мухин, С.Н. Соловьев, М.А. Гутникова. - Н. Новгород: Изд-во Атомный проект, 2010. – С.77.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИДОТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Мухин В.М.¹, Спиридонов Ю.Я.²

victormukhin@yandex.ru; spiridonov@vniif.ru

¹АО «Электростальское НПО «Неорганика», г. Электросталь, МО, Россия

²ФГБНУ ВНИИ фитопатологии РАН, г. Голицыно, МО, Россия

Детоксикация почв от остатков пестицидов является важным фактором экологизации агропромышленного комплекса. В последнее время эти работы стали особенно актуальными в связи с принятием Федерального закона от 03.08.2018 № 280-ФЗ «Об органической продукции и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

Вегетационные опыты по детоксикации почвы проводили в соответствии с традиционной методикой, по которой дерново-подзолистую почву обрабатывали гербицидом Зингер СП в дозе 0,4 г/га с помощью лабораторного опрыскивателя. Через сутки вносили образцы АУ в дозе 100 кг/га. Через сутки подготовленную почву распределяли в парафинированные одноразовые бумажные стаканы вместимостью 600 г почвы и проводили посев тест-растений рапса сорта «Ратник» по 3 шт. на каждый сосуд. Повторность опыта 5 кратная для каждой дозы изучаемых образцов АУ.

Выращивание тест-растений осуществляли в контролируемых условиях лаборатории искусственного климата (ЛИК) в камерах Фетч (ФРГ). Через 25 суток надземную массу тест-растений срезали и взвешивали. Об уровне антидотной эффективности опытных образцов активных углей судили по массе надземных органов тест-растений в сравнении с контрольным вариантом без гербицида и активного угля.

Снижение массы тест-растений на опытных вариантах относительно контроля рассчитывали по формуле:

$$B = 100 - \left(\frac{A}{K} \cdot 100 \right), \%$$

где B – снижение массы тест-растений на опытном варианте относительно необработанного контроля;

A – среднее значение массы тест-растений на опытном варианте;

K – среднее значение массы тест-растений на контрольном варианте.

Полученные данные приведены в таблице 1

Таблица 1 – Результаты испытаний по сравнительной оценке антидотной эффективности различных марок АУ (ЛИК ФГБНУ ВНИИФ, отдел гербологии, 2021 г.)

№ п/п	Вариант	Доза АУ, кг/га	Доза гербицида Зингер, СП, г/га	Надземная масса тест-растений, г						Средняя	Снижение массы тест-растений, % к контролю
				по повторяемостям							
				1	2	3	4	5			
1	Агросорб-СО	100	-	4.8	5.2	3.8	3.6	3.6	4.2	2.8	
2			0.4	4.3	5.5	11.1	10.8	4.7	7.3	-23.7	
3	Агросорб-Н	100	-	6.3	6.7	5.9	5.4	6.2	6.1	-3.4	
4			0.4	7.1	6.8	5.8	10,7	6.3	7,3	-23.7	
5	УПК-1Б ($\Delta = 450$ г/д ³)	100	-	4.3	3.8	4.1	4.6	4.7	4.3	27.1	
6			0.4	7.6	4.2	4.3	4.1	5.4	5.1	13.6	
7	ВСК-830 акт. 2	100	-	6.7	6.4	7.5	7.2	8.0	7.2	-22.0	
8			0.4	9.2	6.1	5.4	6.9	5,4	6.6	-11.9	
	Контроль (Зингер)		0.4	5.3	4.2	3.1	3.6		4.1	30.5	
	Контроль без АУ и гербицида		-	5.5	5.0	5.7	7.2		5.9	0	

Примечание: отрицательные значения – стимуляция роста растений.

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, введение активных углей в загрязненную гербицидом почву позволяет нейтрализовать его угнетающее воздействие на тест-культуру рапса, при этом лучшие результаты дали активные угли Агросорб-СО и ВСК-830.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД

Ибрагимова Р.И.^{1,2}, Мильман Б.М.²

¹ *Управление гидрометаллургии, АО «Полиметалл Инжиниринг»,
198216, Санкт-Петербург, Россия*

² *Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, 191186, Санкт-Петербург, Россия*

При извлечении золота из руд одним самыми распространенным сорбентом является активированный уголь. При этом процесс адсорбции может происходить как из раствора, так и из системы, содержащей твердую и жидкую фазы – пульпы. На предприятиях АО «Полиметалл» реализованы технологические схемы с применением всех перечисленных процессов.

Остановимся на особенностях применения активированных углей для адсорбции золота в виде цианидных комплексов из пульпы. В этих процессах возможны два варианта организации технологической схемы. Одна из них предполагает проведение процесса адсорбции цианидного комплекса золота(I) одновременно с его получением при растворении металлического золота в NaCN, так называемый процесс CIL (carbon in leach – «уголь в выщелачивании»). Вторая схема основана на проведении процесса адсорбции цианидного комплекса золота после перевода основного количества металлического золота в жидкую фазу пульпы путем образования растворимого цианидного комплекса золота(I), так называемый процесс CIP (carbon in pulp – «уголь в пульпе»).

На предприятиях АО «Полиметалл» адсорбция цианидных комплексов золота(I) на активированный уголь происходит в аппаратах, снабженных механическими перемешивающими устройствами. В каждом аппарате процесс адсорбции проводится во внешнедиффузионной области из-за ограничений, связанных с потерей АУ при механическом истирании в абразивной пульпе при интенсивном перемешивании. Поэтому одним из важных критериев применимости активированного угля для промышленных процессов извлечения золота из руд является высокая механическая прочность активированного угля. Наиболее подходящим по этому критерию, по нашим данным, является

активированный уголь, полученный на основе фенолформальдегидной смолы марки ФАС [1].

Как показано [2], процесс адсорбции цианидных комплексов золота(I) происходит только в присутствии растворенного кислорода, соответственно важную роль играет и поступление кислорода к зоне реакции. Иногда для этих целей в состав АУ при его получении добавляют вещества, которые при карбонизации и активации АУ передают ему ферромагнитные свойства.

Необходимо отметить, что в промышленных условиях в жидкой фазе пульпы всегда есть свободные ионы CN^- . При проведении адсорбции ионов $[Au(CN)_2]^-$ на АУ из растворов, не содержащих свободный цианидный анион, такой ион в растворе появляется, и его концентрация напрямую зависит от концентрации цианидного комплекса золота(I) и времени проведения процесса. Результаты эксперимента приведены на рис.1. Следует отметить, что активированные угли при контакте с

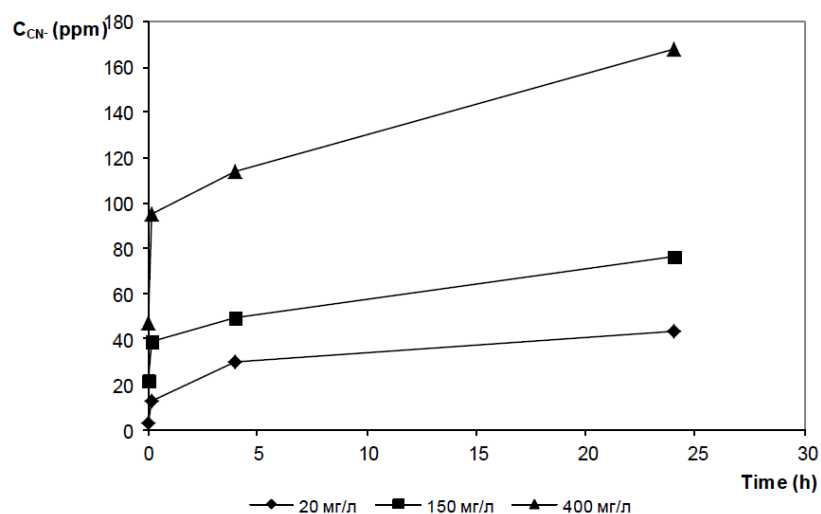


Рис.1. Изменение концентрации свободного аниона CN^- (ppm) от времени (ч) при адсорбции $Na[Au(CN)_2]$ АУ при $pH=10,5$.

водными растворами, содержащими свободные анионы CN^- , выступают в качестве катализаторов их окисления растворенным кислородом воздуха. По этой причине реальные концентрации анионов CN^- , выделяющихся в результате адсорбции на АУ ионов $[Au(CN)_2]^-$ на воздухе, должны быть выше. Мы предполагаем, что факт их появления свидетельствует о протекании в нейтральной или щелочной среде реакции нуклеофильного замещения во внутренней сфере дицианоауратного(I) аниона.

Цианидный комплексный анион $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ обладает высокой термодинамической устойчивостью ($\lg\beta_{1,2}=39,0$). По этой причине реакции замещения на координате $^-\text{NC}-\text{Au}^{\text{I}}-\text{CN}^-$ обычно протекают в кислых растворах, чему способствует связывание выделяющегося цианидного аниона в слабодиссоциирующую кислоту HCN [3]. Этот факт свидетельствует о большом сродстве донорного центра АУ к атому золота(I). Во-вторых, высокотемпературная ($150\text{ }^\circ\text{C}$) десорбция $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ под действием раствора NaOH из насыщенных в отсутствие добавки NaCN активированных углей (режим IPS) протекает хуже, чем из образцов АУ, насыщенных цианидным комплексом золота(I) в присутствии свободного цианида. Так, если при одинаковом насыщении и одинаковых условиях десорбции в режиме IPS из образца АУ, насыщенного раствором $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ в дистиллированной воде, можно извлечь не более 96 % адсорбированного золота, то при десорбции АУ, насыщенного дицианоауратом натрия в присутствии свободного NaCN извлекается более 99 % металла. Также заметно хуже удаляются горячими растворами щелочи из АУ цианидный комплекс золота(I) в том случае, если адсорбент был предварительно высушен при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$ или несколько месяцев хранился на воздухе в сухом виде. Для улучшения десорбции золота(I) из угля в подобной ситуации необходимо проводить ее растворами щелочи в присутствии NaCN , например, так, как это делается в методе AARL [4].

Литература

1. Р.И. Ибрагимова, К. А. Григорьев, Н. В. Воробьев-Десятовский, Цветные металлы (2018), №4, 44.
2. Р.И. Ибрагимова, Н. В. Воробьев-Десятовский, К. П. Тихомолова, О.А. Ермилова, Журнал прикладной химии (2002), 75, № 5, 739.
3. P. N. Dickson, A. Wehrli, G. Geier, Inorganic chemistry (1988), 27, №17, 2921.
4. А.В. Новиков, Г.Л. Максимов, А.А. Фатеев, Б.М. Мильман, Н.В. Воробьев-Десятовский, Цветные металлы (2011), № 10, 23.

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ КАК НАНОПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОННО - ИОНООБМЕННИКИ С ГИДРОФИЛЬНО- ГИДРОФОБНЫМИ И СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е.

yivolf40@mail.ru

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

Известно, что активированные угли (АУ) обладают следующими уникальными свойствами: высокой площадью удельной поверхности (УП) ~ 500 - 2500 м²/г, большой адсорбционной способностью, электронной проводимостью и наличием поверхностных групп (ПГ). Высокая УП и электронная проводимость обусловили широкое применение АУ в суперконденсаторах (СК) и для емкостной деионизации воды (ЕДВ). Целью данной работы было исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных, емкостных свойств АУ, а также их поверхностной проводимости. В работе были использованы следующие материалы :АУ ткань (АУТ) «ВИСКУМАК», НПО «Неорганика», г. Электросталь (РФ); АУТ СН900 компании Kuragay (Япония); электроды SAIT (Корея) на основе АУ SAIT + 5% политетрафторэтилен (ПТФЭ); электроды СКБ «РИКОН» (г. Воронеж, РФ) на основе АУ Norit+ 4% ПТФЭ;сажа КJЕС.

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств АУ мы использовали метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [1]. Этот метод позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор ~ от 1 до 3x10⁵ нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При использовании октана измеряются порометрические кривые для всех пор, а при использовании воды - только гидрофильных пор. Для примера на рис.1 для АУТ «ВИСКУМАК» приведены интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по эффективным радиусам r^* , измеренные по октану и воде, где $r^* = r / \cos \theta$, r – истинный радиус пор, а θ – краевой угол смачивания в воде. Поскольку октан практически идеально смачивает все материалы, то для него $\theta \sim 0$ и $r^* \sim r$, а для воды $\theta > 0$ и $r^* > r$.

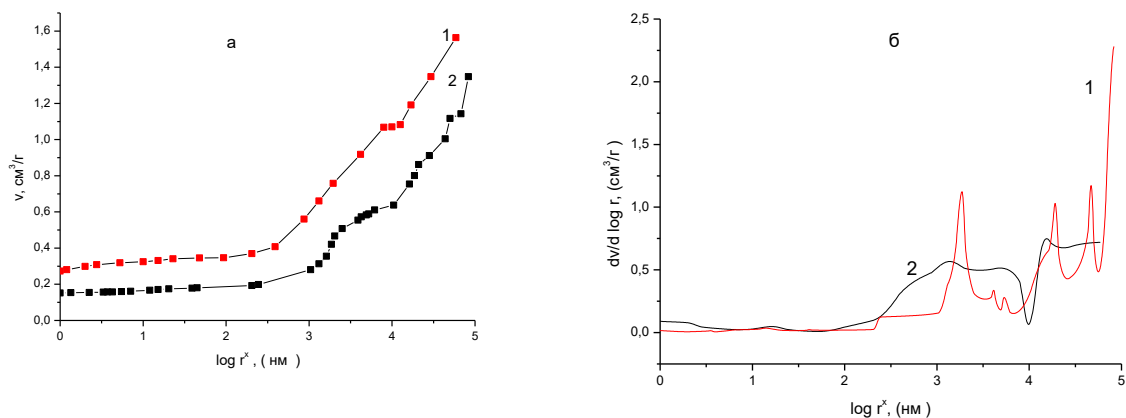


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по эффективным радиусам для АУ электрода ВИСКУМАК.

Из рис. 1 видно, что АУ электроды имеет очень широкий диапазон радиусов пор от долей нм до 100 мкм, т.е. более 5 порядков. Основные данные МЭКП приведены в таблице. Как видно, пористая структура всех АУ электродов включает как гидрофильную, так и гидрофобную пористость.

Электрод	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$		Отношение гидрофильной к полной площади удельной поверхности	Пористость $\text{см}^3 \text{см}^{-3}$		
	Полная	Гидрофильная		Полная	Гидрофильная	Гидрофобная
СН900	1520	850	0.56	0.850	0.786	0.064
ВИСКУМАК	600	416	0.70	0.729	0.623	0.106
САПТ	940	520	0.55	0.715	0.490	0.225
РИКОН	1580	940	0.59	0.740	0.530	0.210
КЈЕС	2500	2600	-	0.89	0.84	0.05

Нами было впервые установлено наличие в активированных углях поверхностной проводимости (ПП). Удельная электропроводность раствора в порах κ представляет собой сумму удельной электропроводности свободного раствора (κv) и ПП. ПП является продольной (тангенциальной) проводимостью двойного электрического слоя (ДЭС). ПП равна сумме проводимости, обусловленной проводимостью противоионов поверхностных групп в углеродном электроде ($\kappa s g$) и поверхностной проводимости ДЭС ($\kappa s c h$).

Величина κ_{sg} зависит от концентрации ПГ C_{sg} на угле, т.е. их обменной емкости Q , а κ_{sch} зависит от потенциала E . Таким образом,

$$\kappa(C, E) = \kappa_v(C) + \kappa_s = \kappa_v(C) + \kappa_{sch}(E) + \kappa_{sg}(Q) \quad (1)$$

На рис. 2 приведена зависимость электропроводности угольного электрода СН 900 от объемной концентрации КСl.

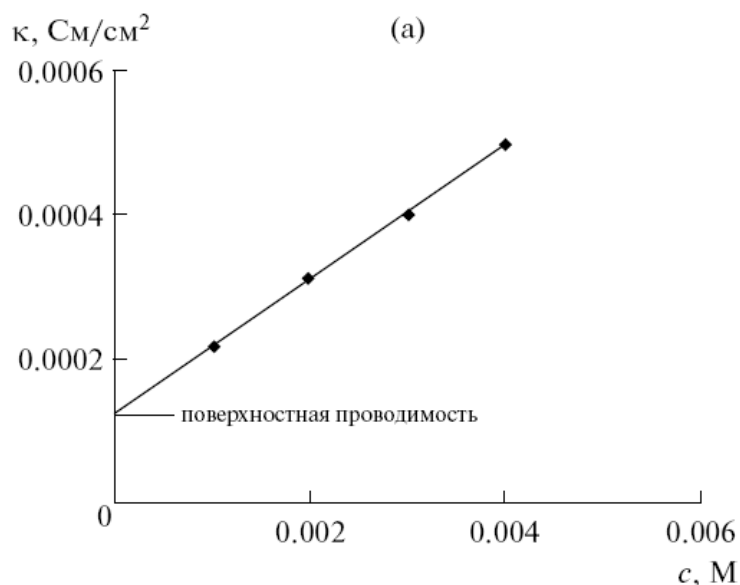


Рис. 2. Зависимости электропроводности угольного электрода СН 900 от объемной концентрации КСl. Иллюстрация экстраполяционного получения величины κ_{sg} .

Как видим, при экстраполяции этой зависимости на нулевую концентрацию раствора получается величина поверхностной проводимости. Было показано, что ПП пропорциональна обменной емкости АУ. Благодаря наличию ПП в АУ оказалось возможным получать чистую воду в методе ЕДВ [2].

Финансирование и благодарность

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

Литература

1. Volkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology, Springer Publ., London, 2014.
2. Volkovich, Yu.M., Rychagov. A.Yu., Mikhailin, A.A., Kardash, M.M., Kononenko, N.A., Ainetdinov, D.V., Shkirskaya, S.A., and Sosenkin, V.E. *Desalination*, (2018) **426**, 1.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ АДсорбЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ МЕТАНА

¹*Меметова А.Е.*, ^{1,2}*Нескоромная Е.А.*, ¹*Зеленин А.Д.*, ¹*Меметов Н.Р.*,
^{1,2}*Бабкин А.В.*, ¹*Столяров Р.А.*, ¹*Чапаксов Н.А.*, ³*Гусев А.А.*, ¹*Ткачев А.Г.*

Anastasia.90k@mail.ru

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия*

²*АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, Москва.*

³*Инжиниринговый центр Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», Россия, Москва.*

На сегодняшний день экологические и энергетические проблемы, связанные с последствиями сжигания ископаемого топлива, вызывают значительный научный и практический интерес. Многие исследовательские коллективы фокусируют свою деятельность на разработке возобновляемых и чистых источников энергии. Использование водорода (H_2), метана (CH_4) и других источников энергии, в последнее время, становится всё более актуальной темой исследований [1]. Однако, по сравнению с H_2 , потребление природного газа, состоящего преимущественно из CH_4 , очень выгодно и востребовано, и в ближайшем будущем, он может стать одним из основных видов топлива [2].

Уже сегодня CH_4 используется в качестве топлива для легковых автомобилей, а также транспортируется в виде сжатого природного газа (КПГ) или сжиженного природного газа (СПГ). Однако, наличие недостатков указанных методов КПГ и СПГ, а именно высокие давления КПГ (более 20 МПа) и сверхнизкие температуры КПГ (112 К) [3] вызывает значительные неудобства, связанные с дополнительными капитальными и эксплуатационными затратами, которые необходимы для обеспечения безопасности при использовании подобных систем. Адсорбированный природный газ (АПГ) обеспечивает взрывобезопасный и экономически эффективный подход к его использованию и транспортировке, что достигается за счет устойчивых и надёжных условий работы, которые определяются, в

первую очередь, физико-химическими характеристиками используемого адсорбента.

Аэрогели – новый класс наноструктурированных углеродных материалов, которые в настоящее время привлекают все больший интерес в качестве потенциальных адсорбентов для хранения и транспортировки природных газов, в частности CH_4 .

Целью настоящей работы является исследование методов синтеза графеновых аэрогелей (ГА) и наноструктурированного композиционного материала - графеновый аэрогель/железо (ГА/Fe) для изучения процессов адсорбции и экспериментального определения влияния модификации поверхности графенового аэрогеля на эффективность поглощения CH_4 .

В настоящем исследовании было изучено влияние модификации поверхности графенового аэрогеля на адсорбцию CH_4 в интервале температур 298–313 К и давлений до 10 МПа. Синтезированные графеновые аэрогели охарактеризованы различными физико-химическими методами, такими как: адсорбция-десорбция N_2 при 77 К, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, КР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (SEM) и просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ).

В таблице 1 представлены структурные характеристики исследуемых материалов.

Табл. 1. Структурные параметры графеновых аэрогелей

	GA	GA/Fe
Удельная поверхность по азоту $S_{БЭТ}$, м ² /г.	657	801
Удельная поверхность по азоту $S_{ДФТ}$, м ² /г.	608	693
Объем пор, $V_{ДФТ}$, см ³ /г	0.766	1,016
Удельный объем микропор, см ³ /г	0.142	0.102
Удельный объем пор мезопор, см ³ /г	0.624	0.914
Плотность, d , г/см ³	0.029	0.022

Анализ изотерм высокого давления показал, что адсорбенты (ГА) и (ГА/Fe) демонстрируют исключительно высокое гравиметрическое поглощение метана с достижимой емкостью 2.5 г/г и 3.6 г/г, соответственно, в диапазоне давлений 0,5–10 МПа и 298 К, что более чем в 7 раз превышает требования, сформированные Министерством Энергетики США (U.S. Department of Energy)

(DOE) к гравиметрической емкости пористого материала для аккумуляции метана [4].

Однако, несмотря на высокое гравиметрическое поглощение, объемное поглощение составило $104 \text{ м}^3 \text{ (STP) / м}^3$ и $102 \text{ м}^3 \text{ (STP) / м}^3$ для (ГА) и (ГА/Fe), соответственно.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезированные графеновые аэрогели могут быть рассмотрены как потенциально эффективные материалы для хранения и транспортировки CH_4 . Следует отметить, что необходимо оптимизировать их физико-химические и функциональные свойства для обеспечения высокой объемной емкости хранения, за счет снижения их гравиметрической способности поглощения.

Финансирование

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

Литература

1. S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues Separation of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. Chem. Eng. Sci. (2006) **61**, 3893. doi: 10.1016/j.ces.2006.01.023
2. U.S.E.I.A (EIA) International Energy Outlook, 2016 U.S. Dept. of Energy, Washington (2016), pp. 1–290
3. E.C. Mirian, M.-E. Manuel, G.-R. Enrique, K. Katsumi, S.-A. Joaquín, F. Rodriguez-Reinoso. High-pressure methane storage in porous materials: are carbon materials in the pole position? Chem. Mat., (2015) **27**, 959
4. MOVE_ProgramOverview [Электронный ресурс]. // URL: https://arpa.e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/MOVE_ProgramOverview.pdf

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ ГАЗОВ ПИРОЛИЗА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ЛЮБЕРЕЦКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Рубин Е.М.¹, Нустратов А.В.¹, Школин А.В.²

alvinist@muctr.ru

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Россия*

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

Пиролиз – это процесс термической переработки органического сырья путем нагрева в бескислородной среде. В результате такого процесса получают три фракции: твердую – уголь или полукокс, жидкую - смола или первичный деготь, а также неконденсирующиеся газовые продукты (НПГ). Наибольшую ценность зачастую представляют жидкие и газообразные продукты процесса пиролиза, поскольку они являются энергетическими продуктами [1]. Пиролитической переработке поддается практически любое органическое сырье, такое как: древесина, уголь, торф и прочие. В последнее время все чаще встречается информация о перспективах переработки осадков сточных вод (ОСВ) методом пиролиза [2]. Потенциальным преимуществом пиролитической переработки ОСВ является получение высокоэнергетических продуктов.

Основной целью данной работы являлось определение влияния температуры пиролиза на состав НПГ. Были проведены эксперименты по пиролизу ОСВ Люберецких очистных сооружений при различных температурах, скорость нагрева и время выдержки при этом составляли 10 град/мин и 10 минут соответственно, а диапазон исследуемых температур был принят от 400 до 650 °С с шагом 50 °С. Такой режим считается стандартным для процесса пиролиза в реторте Фишера согласно ГОСТ 3168. В ходе эксперимента газ, выделяющийся в количестве от 4 до 13 масс. % ОСВ, собирали в 3 колбы, по температурным диапазонам 25-400 °С, 400-500 °С и 500-650 (макс.) °С, это решение позволяет оценить газовые соединения, выделяющиеся в соответствующем температурном диапазоне, методом газовой хроматографии.

При анализе состава газа данные были усреднены и пересчитаны на чистый пиролизный газ, без учета продувочного газа и воздуха, попадающего в реактор из-за неполной герметичности лабораторной установки (табл. 1).

Таблица 1. Состав пиролизного газа ОСВ для различных температурных диапазонов (об. %)

Наименование газа	Температура пиролиза, °С		
	25–400	400–500	500–650
H ₂	9	15.9	36.3
CO ₂	1.7	-	-
H ₂ S	14.3	9.8	2.7
N ₂	0.6	-	-
CH ₄	16.9	23.3	32
CO	48.9	38.5	16.3
C ₂ H ₄	2.7	3	3.2
C ₂ H ₆	2.2	3.6	5
C ₃ H ₆	1.6	2.4	2.5
C ₃ H ₈	1.4	2.3	1.7
C ₄ H ₈	0.1	0.4	0.4
C ₄ H ₁₀	0.3	0.4	0.3
i-C ₄ H ₁₀	0.2	0.3	0.2

Имея данные о составе газа, можно рассчитать его элементный состав (г/л), а также низшую теплоту сгорания.

Таблица 2. Содержание элементов в пиролизном газе ОСВ

Температура пиролиза, °С	Содержание элемента, г/л				
	С	Н	N	S	O
25-400	0.438	0.068	0.006	0.189	0.344
400-500	0.601	0.119	-	0,168	0.330
500-650	1.505	0.446	-	0.133	0.407
Сумма	2.544	0.633	0.006	0.490	1.081

По полученным данным можно судить о высокой теплотворной способности газа, получаемого в высоких температурных диапазонах, это объясняется ростом доли метана, водорода и более тяжелых летучих углеводородов и снижением доли сероводорода и монооксида углерода.

Таблица 3. Расчетные теплоты сгорания газовой смеси $Q_H^{cm} = \frac{1}{100} * Q_H * \varphi_G$

Температура пиролиза, °С	Теплота сгорания газовой смеси Q_H^{cm} , кДж/м ³
25–400	320
400–500	433
500–650	520

Сероводород и угарный газ являются нежелательными продуктами, поскольку являются токсичными, для уменьшения их эмиссии необходимо поддерживать высокую температуру пиролиза или добавлять к пиролизуемому сырью некоторое количество извести [2].

Наличие сероводорода будет в некоторой степени осложнять использование газа в качестве энергетического ресурса, поскольку первый при сжигании будет переходить в оксид серы. Если процесс пиролиза проводится при небольших температурах и газ соответственно не обладает высокой теплотой сгорания, то его можно использовать на месте - для поддержания температуры пиролизной печи или для отопления производственных помещений.

Таким образом, пиролиз ОСВ с целью получения максимального выхода НПГ является перспективным способом их утилизации, смолу пиролиза согласно литературным данным возможно применить в качестве энергетического сырья. Твердые продукты пиролиза данных осадков обладают высокой зольностью и низким содержанием углерода, потенциально из них можно извлечь широкий спектр металлов, однако этот вопрос требует более подробного изучения.

Литература

1. Зайнуллин Р.Р., Галяутдинов А.А. Применение технологии пиролиза в утилизации осадков сточных вод. Иновационная наука (2016), № 6, 80.
2. Переработка и обезвреживание осадков и шламов. / В. Г. Систер, В. Н. Клушин, А. И. Родионов. - Москва: Дрофа, 2008. – 248 с.

ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ САНТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Пискунова М.Ю.¹, Нистратов А.В.¹, Федосеев Д.В.², Меньщиков И.Е.³

alvinist@mustr.ru

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Россия*

² *ООО «ПРОТОН», г. Щёлково, Россия*

³ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Россия*

Полимерные композитные материалы, представленные стеклопластиковыми, находят все большее применение. С ростом производства и потребления данных материалов также встает вопрос об образовании сложно перерабатываемых отходов и методах их утилизации [1]. В частности, предприятие в г. Щёлково по производству сантехнических изделий образует т.н. «ламинат» - композитный отход на основе стеклопластика (стекловолокна и полиэфирной смолы) с добавлением микрокальцита и TiO_2 , не перерабатываемый в настоящее время.

Один из подходов к утилизации минерально-органических отходов - пиролиз с неполным термическим разложением матрицы (смолы). В связи с потребностью данного предприятия данная работа направлена на получение и оценку качества сорбционного материала пиролизом указанного ламината.

В ходе исследований были подобраны условия для карбонизации полимерной составляющей композита, а также определены закономерности ее разложения [2]. Для экспресс-оценки адсорбционных свойств карбонизат ставили в эксикаторы с парами воды, бензола, тетрахлорметана до насыщения (20 °С). Результаты определения объема сорбирующих пор составили 0,016; 0,55; 0,18, $см^3/г$ соответственно для воды, бензола, тетрахлорметана, в то время как суммарный объем пор составил 0.32 $см^3/г$, что позволяет отнести полученный адсорбент к преимущественно микропористым.

Так как для предприятия-производителя интересна адсорбция содержащихся в его выбросах паров стирола, то далее были проведены опыты по поглощению карбонизатом паров стирола из насыщенного паровоздушного потока (28.5 $г/м^3$) и из потока с минимально возможной определяемой

концентрацией (3.7 г/м^3) при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом ёмкость адсорбента определяли по его привесу, измеряемому пружинными весами и катетометром.

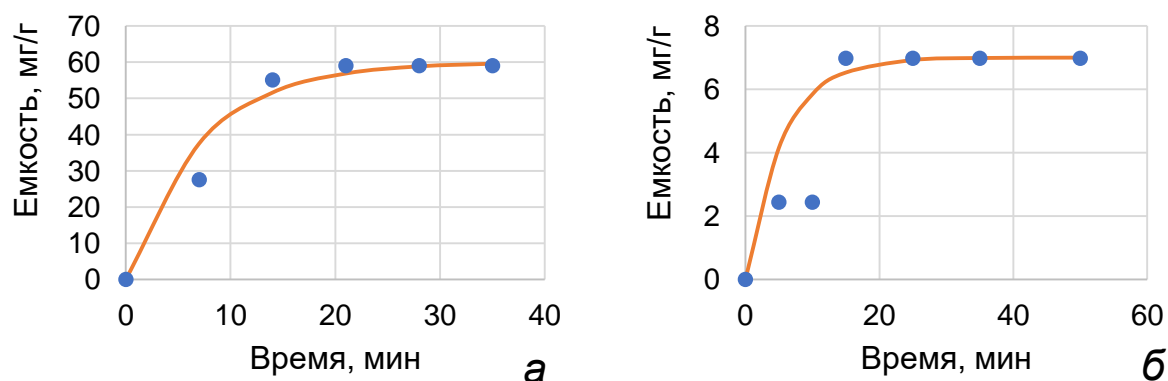


Рис. 1. Адсорбция паров стирола с концентрацией $28,5 \text{ г/м}^3$ (а) и $3,7 \text{ г/м}^3$ (б) карбонизатом. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация по уравнению $a = a_{\text{max}}(1 - \exp(-k_{\text{адс}}t))$: a_{max} – максимальная ёмкость, $k_{\text{адс}}$ – константа скорости адсорбции, t – время.

В статических условиях адсорбции паров C_8H_8 (в эксикаторах) насыщение карбонизата (392 мг/г) наблюдалось за 4 суток. Время насыщения образца в обоих потоках с развитым внешним массообменом составляет около 20 мин. Ёмкость карбонизата по стиролу при поглощении паров из паровоздушной смеси (рис. 1а) резко падает по сравнению со статической адсорбцией. Это можно объяснить тем, что лимитирующая стадия – внутренняя диффузия – протекает очень медленно. Ёмкость карбонизата при очистке разбавленного потока 7 мг/г (рис. 1б) по сравнению с насыщенным делает его применение малоэффективным.

Так как микрокальцит является инертным компонентом карбонизата, отмывка карбонизата от него соляной кислотой позволила бы улучшить его показатели. Для опыта несколько фракций карбонизата обработали 20%-ной соляной кислотой в шестикратном массовом избытке. При водной промывке все агрегаты ламината распались на порошок и волокна стекловолокна, однако показатели качества отмытых адсорбентов заметно улучшились (табл. 1).

Ёмкость по парам стирола после отмывки в несколько раз превышает такую образца, содержащего микрокальцит. Также значения статической ёмкости соизмеримы с аналогичными значениями промышленного

микропористого активного угля AP-A, применяемого для рекуперации паров органических растворителей.

Таблица 1. Выход и объемы пор отмытых карбонизатов

Фракция, мм	Начальная масса, г	Конечная масса, г	Выход отмыт. продукта, %	Объем пор, см ³ /г				Емкость по парам C ₈ H ₈ , мг/г
				H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₈ H ₈	
2–5	4.0105	1.701	42.4	0.07	0.99	0.6	0.39	355
1–2	2.6378	0.888	33.7	0.08	0.93	0.596	0.52	473
0.5–1	5.4159	1.751	32.3	0.08	0.88	0.58	0.41	373
Менее 0.5	6.2850	1.39	22.2	-	1,26	-	0,4	364

Можно отметить, что помимо увеличения ёмкости по парам стирола резко возрос объем пор по парам бензола, т.е. микро- и мезопор. При этом сохранилась высокая гидрофобность материалов, оцениваемая по соотношению объёмов пор, сорбирующих C₈H₈ и H₂O.

Наблюдаемые закономерности следует объяснить составом карбонизата, а именно неполной карбонизацией матрицы ламината, сохраняющей способностью к растворению либо набуханию под действием органических растворителей вместо физической адсорбции. Вышеперечисленные результаты подтверждают гипотезу об изменении структуры карбонизованного ламината при контакте с адсорбтивами (бензолом, тетрахлорметаном, стиролом), которое требует дальнейшего изучения.

Литература

1. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор)//Электронный научный журнал "Труды ВИАМ" (2020), № 6–7 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1562.
2. Нистратов А.В., Пискунова М.Ю., Федосеев Д.В. Закономерности пиролитической переработки отходов производства композиционных сантехнических изделий. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. (2021), Т. XXXV, с. 123-126.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФРЕОНА 114В2 АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Петухова Г.А., Дубинина Л.А.

petukhova_galina@mail.ru

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

Все большее внимание ученых в последнее время привлекают проблемы новых угроз для озонового слоя Земли. Так, в литературе постоянно обновляется перечень опасных и безопасных для атмосферы фреонов, которые не разрушают озон, но существенно ускоряют глобальное потепление. Поэтому задачи поиска эффективных сорбентов для защиты от данного типа соединений являются актуальными.

Цель настоящей работы - экспериментальное изучение особенностей адсорбции паров фреона активными углями (АУ) с различной пористой структурой, оценка влияния диаметра адсорбируемых молекул фреона на параметры микропористой структуры АУ, оптимизация параметров пористой структуры адсорбента для эффективного поглощения фреона.

В качестве объектов исследования были рассмотрены активированные угли (АУ) с широким диапазоном изменения пористой структуры, полученные на основе разнообразного сырья. В качестве изучаемого фреона выбран фреон 114В2 – 1,1,2,2,тетрафтордибромэтан. Основные характеристики активированных углей, способы их получения и сырье представлены в таблице.

Таблица. Характеристика активированных углей

Марка угля	Исходное сырье	Метод активации
ПАУ	Поливинилиденхлорид	Парогазовый
СКТ	Торф и сернистый калий	Сернисто-калиевый
АГ	Каменноугольный полукокс с добавкой слабоспекающегося каменного угля, лесохимическая смола с добавкой каменноугольной смолы	Парогазовый
МАС	То же	Парогазовый
ФСТ	Фурфурол	Парогазовый
ФАС-Э	Фурфурол	Парогазовый

При анализе адсорбируемости фреона 114В2 и микропористой структуры были использованы уравнения Теории объемного заполнения микропор

Дубинина-Радущкевича, уравнение Дубинина-Стекли, а также γ -метод для анализа поверхности мезопор в сравнении с методом Киселева-Кестлера по десорбционной ветви изотермы сорбции паров бензола как варианта теории капиллярного испарения. В качестве адсорбата для оценки пористой структуры был рассмотрен бензол, так как критический диаметр молекулы фреона 114В2 (0.65 нм) соизмерим с критическим диаметром его молекулы (0.58 нм). Метод анализа мезопор (γ -метод) был распространен на адсорбцию паров фреона 114В2: для определения адсорбции паров на единице поверхности была изучена адсорбция на графитированной саже с удельной площадью 110 м²/г и получено уравнение, описывающее адсорбцию на углеродной поверхности.

В зависимости от пористой структуры исследованные адсорбенты можно разделить условно на три группы. Первую группу составляют микропористые АУ с узким распределением объема микропор по размерам (так называемые угли с однородной микропористой структурой). Это образцы ПАУ и СКТ. Отличительной особенностью их является наличие микропор при практически полном отсутствии мезопор (ПАУ) или наличие более крупных микропор и некоторое развитие мезопористости (СКТ). Вторая группа включает АУ с широким распределением микропор по размерам: АГ, МАС. Они характеризуются наличием микропор, супермикропор и более значительным, по сравнению с первой группой развитием поверхности и объема мезопор. В третью группу отнесены АУ ФСТ и ФАС-Э с широким распределением объема микропор по размеру и существенным развитием мезопор.

Учет адсорбции на поверхности мезопор позволил оценить реальные параметры микропор АУ, что особенно важно при анализе структуры АУ из третьей группы, т.е. со значительным развитием мезопор.

В качестве примера на рис. 1 представлены изотермы адсорбции паров фреона 114В2 при 293 К на ряде изученных АУ. Все изотермы адсорбции паров фреона 114В2 на АУ относятся к I типу согласно IUPAC с типом H4 петли, что указывает на наличие микропористости и характерны для щелевидных пор, состоящих из плоскопараллельных частиц.

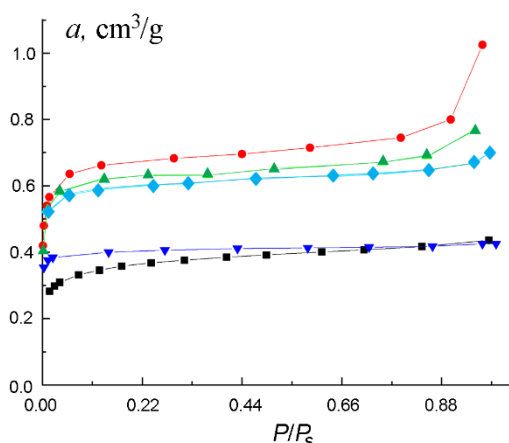


Рис.1. Изотермы адсорбции паров фреона 114 В2 при 293 К АУ: ● - ФАС-Э, ▲ - ФАС, ◆ - СКТ, ■ - АГ, ▼ - ПАУ

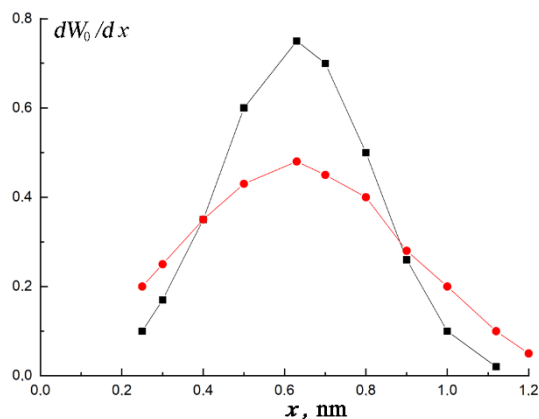


Рис. 2. Кривые распределения объема микропор по ширине для МАС (■ - адсорбция C_6H_6 , ◆ - адсорбция Фреона 114 В2, 293 К, уравнение Дубинина-Стекли)

Анализ реальных параметров микропор АУ, определенных с учетом адсорбции в мезопорах по парам бензола и фреона 114В2 и оценка поверхности мезопор показал хорошее соответствие, особенно высокое для АУ первой группы. Незначительные различия параметров уравнения Дубинина-Стекли, оцененных по адсорбции паров фреона 114В2 и бензола, наблюдаются для АУ групп 2 и 3 и, как правило, проявляется для параметра δ – дисперсии, характеризующей ширину распределения объема микропор по размерам. Наблюдаемые различия связаны с изменением границ заполнения адсорбирующих пор в зависимости от критического диаметра адсорбируемых молекул. В качестве примера приведены кривые распределения объема микропор по размерам для образца МАС (рис.2).

Показана применимость аппарата Теории объемного заполнения микропор для оценки адсорбируемости фреона на углеродных адсорбентах и оптимизированы параметры пористой структуры эффективных активных углей для поглощения фреона.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов».

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКАНОВ В УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В ОБЛАСТИ ДО - И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

Мурдмаа К.О., Прибылов А.А.

pribylov_34@mail.ru

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Российская Федерация*

В последнее время большое внимание уделяется вопросам транспортировки природного газа, а также способам удаления из него ценных примесей. Поэтому исследование адсорбции этих углеводородов в углеродных адсорбентах является интересной и актуальной задачей.

На объёмно-весовой установке [1] при температурах 303, 313, 323, 333 К измерены изотермы избыточной адсорбции $\Gamma(P, T)$ метана ($T_{кр} = 190.77$ К) при давлениях $0.1 \div 40$ МПа, этана ($T_{кр} = 305.50$ К) при давлениях $0.001 \div 4.5$ МПа и пропана ($T_{кр} = 369.99$ К) при давлениях $0.001 \div 0.9$ МПа в микропористых углеродных адсорбентах МПУ-007 и ФАС-300.

Микропористый углеродный адсорбент МПУ-007 получен путем химической активации смеси кукурузного декстрина, этиленгликоля и формальдегидной смолы, импрегнированной гидроксидом калия [2] и обладает бимодальной структурой. Адсорбент ФАС-300 получен из фурфурола и имеет развитую пористую структуру [3].

По изотермам $\Gamma(P, T)$ были рассчитаны адсорбционные объёмы W (составляющие 1.44 см³/г для МПУ-007 и 0.95 см³/г для ФАС-300) и изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$, которые хорошо описываются уравнением Бакаева [4] для всех трех адсорбтивов при указанных выше температурах. Изостеры адсорбции, построенные по изотермам $a(P, T)$, аппроксимируются прямыми линиями во всем изученном интервале изменения параметров адсорбционного равновесия для всех изученных адсорбционных систем.

Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции $q_{st}(a, T)$, определяемые по наклону изостер, рассчитывались по уравнению [5]:

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

где R – универсальная газовая постоянная, Z – коэффициент сжимаемости адсорбтива, W – объем микропор адсорбента. Кривые зависимости $q_{st}(a,T)$ при 303 К показаны на рис. 1.

Как видно на рисунке, характер изменения теплота адсорбции всех трех адсорбтивов схожий: начиная с начальной теплоты $q(0,T)$, определяемой взаимодействием адсорбент – адсорбат, наблюдается небольшой подъем теплоты, указывающий на взаимодействие адсорбат – адсорбат, затем теплота плавно падает до некоторой величины при $a_{max}(P,T)$, которая зависит от структуры адсорбента.

Начальные теплоты $q(0,T)$ определяли через константы Генри, K_H , по уравнению [6]:

$$q(0,T) = -RZ \left[\frac{\partial K_H(T)}{\partial (1/T)} \right]_a - \left(\frac{1}{K_H(T)} \right) \cdot W \quad (2)$$

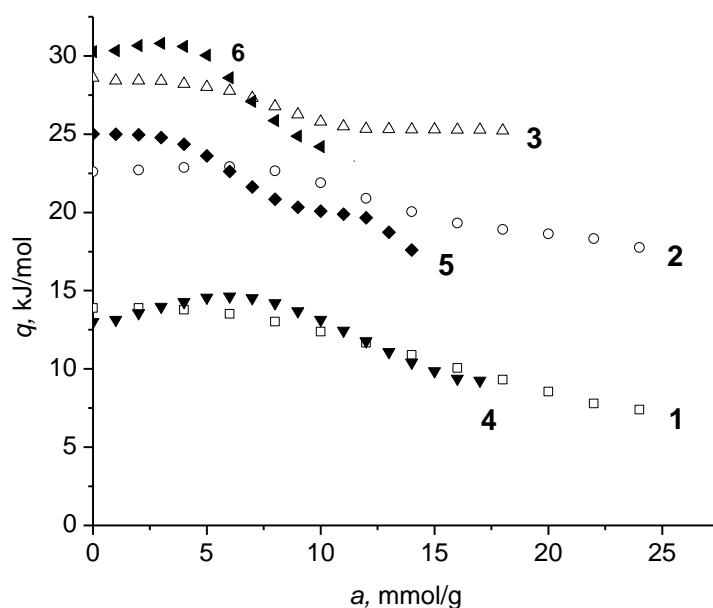


Рис.1 Зависимость $q_{st}(a,T)$ при 303 К: метана - 1, 4; этана – 2, 5; пропана – 3, 6 на образцах MPU-007 (кривые 1, 2, 3) и ФАС-1 (кривые 4, 5, 6)

Начальная теплота $q(0,T)$ метана практически одинакова для обоих образцов и составляет в около 13 кДж/моль. Несколько иная картина наблюдается при адсорбции этана и пропана. Так $q(0,T)$ этана на обоих образцах существенно выше, чем метана, а пропана выше, чем этана. Это

связано с тем, что количество атомов в молекулах от метана до пропана также возрастает, а каждый атом молекулы адсорбтива вкладывает свою долю в энергию взаимодействия адсорбат–адсорбент. Из рисунка также видно, что $q(0,T)$, как этана, так и пропана, в образце МРУ-007, выше, чем в ФАС-300, что объясняется различием структуры этих адсорбентов.

Изостерическая теплота $q_{st}(a,T)$ метана примерно одинакова в обоих образцах, при этом максимальное $\Delta q_{st}(a,T)$ составляет 0.5 кДж/моль. Для этана и пропана $q_{st}(a,T)$ меньше меняется с адсорбцией в МРУ-007, чем в ФАС-300 и максимальное $\Delta q_{st}(a,T)$ для этана и пропана $\sim 2,25$ кДж/моль. Это различие следует учитывать при разработке способов извлечения малых количеств этана и пропана из потока природного газа.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания 0018-2019-0018.

Литература

1. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. Изв. АН СССР, Серия химич. (1990) 1233.
2. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р. др. Физикохимия поверхности и защита материалов (2020) **56**, 3.
3. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. Физикохимия поверхности и защита материалов. (2021) **57**, 469.
4. Бакаев В.А. Докл. АН СССР. (1966) **167**, 369.
5. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О., Соловцова О.В., Князева М.К. Изв.АН. Серия химич. (2018) 1807.
6. Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. Физикохимия поверхности и защита материалов (2020) **56**, 115–121.

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ S-1

Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.

pribylov_34@mail.ru

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Российская Федерация, г. Москва, E-mail:*

На прецизионной объемно-весовой установке [1] в интервале давлений от 0.1 ÷ 40 МПа и при температурах 303, 313, 323 и 333 К измерены изотермы адсорбции метана в углеродном адсорбенте S-1, полученном из древесины в Лаборатории сорбционных процессов ИФХЭ РАН. По изотермам избыточной адсорбции $\Gamma(P,T)$ были рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания $a(P,T)$, хорошо аппроксимируемые уравнением Бакаева [2], которые показаны на рис. 1.

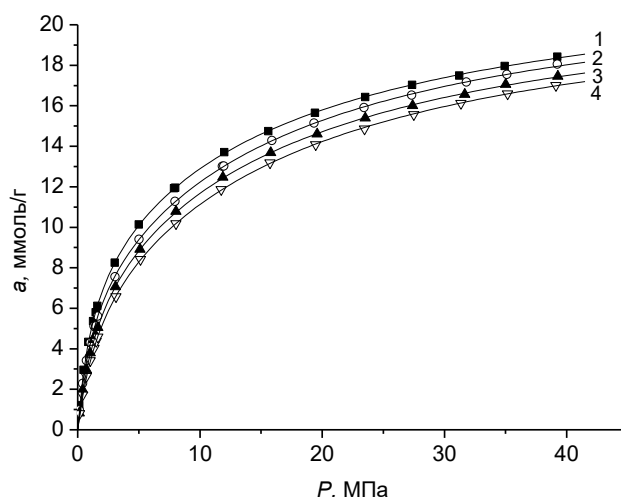


Рис. 1. Изотермы адсорбции полного содержания метана в S-1 при T , К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

По этим изотермам были построены изостеры адсорбции, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем изученном интервале параметров адсорбционного равновесия.

По наклону изостер адсорбции были определены изостерические теплоты адсорбции, рассчитанные по уравнению (см., напр.[3]):

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

Эти теплоты показаны на рис. 2. Из этих теплот были рассчитаны средние изостерические теплоты адсорбции $\langle q_{st}(a, T) \rangle$.

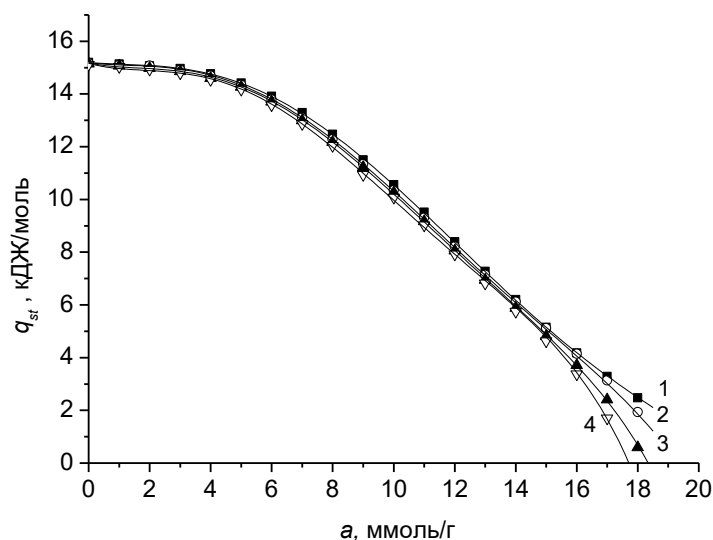


Рис. 2. Изостерически теплоты адсорбции метана в S-1 при T , К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Ранее [4] была установлена связь средней теплоты адсорбции с характеристической энергией адсорбции E , рассчитываемой по уравнению изотермы адсорбции теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [5]. Требуемые для расчета предельная величина адсорбции при данной температуре a_0 и термический коэффициент предельной адсорбции α были определены при всех четырех температурах. Среднее значение $\alpha = 0.0018 \text{ K}^{-1}$. ТОЗМ относится к адсорбционным системам «микропористый адсорбент – адсорбат» и применима к расчету изотерм адсорбции, измеренным при температуре ниже критической температуры адсорбтива. Нами были измерены изотермы адсорбции CO_2 , аргона и азота на углеродных адсорбентах при температурах как ниже, так и выше критической [6]. Было показано, что средние теплоты адсорбции $q(E)$, рассчитанные через характеристическую энергию E по уравнению:

$$q(E) = R(T \cdot T_c)^{0.5} + (\sqrt{\pi}/2) \cdot E [(1 + \alpha(T \cdot T_c)^{0.5})] \quad (2),$$

хорошо согласуются со средними изостерическими теплотами как при адсорбции паров, так и газов.

Для расчета характеристической энергии и средней теплоты адсорбции газов в сверхкритической области были введены два новых параметра, характеризующие адсорбтив – критическая температура T_c адсорбтива и аналог давления насыщенного пара « P_s », определяемый из условия равенства плотностей адсорбата и адсорбтива [7].

Результаты всех расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что средние теплоты адсорбции метана, определенные по характеристической энергии адсорбции $q(E)$ хорошо согласуются со средними изостерическими теплотами адсорбции $\langle q_{st}(a,T) \rangle$ для изучаемой адсорбционной системы.

Таблица

T, K	$\langle P_s \rangle, MPa$	$a_0,$ ммоль/г	$E, kJ/mol$	$q(E),$ кДж/моль	$\langle q_{st}(a,T) \rangle,$ кДж/моль
303	176.55	21,914	8.221	10.52	10.50
313	172.65	21,381	8.024	10.33	10.38
323	166.93	20,926	7.862	10.17	10.17
333	161.11	20,440	7.701	10.02	9.97

Из приведенного материала следует, что необходимое для практики значение интегральной теплоты адсорбции можно определить через характеристическую энергию адсорбции E по одной изотерме адсорбции умножением значения средней теплоты адсорбции $q(E)$ на нужный интервал изменения адсорбции, не измеряя изотермы адсорбции при нескольких температурах, или из калориметрических измерений.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания 0081- 219 – 0018.

Литература

1. Прибылов А. А., Калашников С. М., Серпинский В. В. Известия АН СССР, Серия химическая. (1990) №6, 1233.
2. Бакаев В. А. Доклады АН СССР. (1966) **167**, 369.
3. Прибылов А. А., Мурдмаа К. О., Соловцова О. В., Князева М. К. Известия РАН. Серия химическая (2018) №10, 1807.
4. Прибылов А. А., Ларионов О.Г., Шеховцова Л. Г., Калининкова И. А., Белякова Л.Д. Известия РАН. Серия химическая (2009) №4, 707.
5. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ. 1972. 127 с.
6. Прибылов А. А., Калиникова И. А., Мурдмаа К. О. Известия РАН. Серия химическая (2015) №4. 819.
7. Прибылов А. А., Мурдмаа К. О. Известия АН. Серия химическая (2019) №11. 2002.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОРЕГУЛЯЦИИ ПРИ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЗАПРАВКЕ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИРОДНОГО ГАЗА

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

chugaev@bmstu.ru

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

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

Эффективность систем адсорбированного природного газа (АПГ) сильно зависит от значительных тепловых эффектов, возникающих во время процессов заправки и выдачи, что требует разработки новых подходов к организации процессов заправки и терморегулированию аккумулятора АПГ [1]. Как правило, для уменьшения влияния тепловых эффектов используются специальные системы терморегулирования с циркуляционным контуром теплоносителя или непосредственно заправляемого газа, нагреваемого или охлаждаемого во внешнем теплообменнике.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию полномасштабной циркуляционной системы заправки с контролируемым терморегулированием для заправки прототипа аккумулятора АПГ. Аккумулятор заполнен монолитным углеродным материалом, изготовленным из промышленного активного угля АУ-1, обладающего хорошей адсорбционной емкостью по метану [2]. Технология изготовления формованных цилиндрических монолитов из данного угля описана в [3]. Монолитные образцы адсорбента в количестве 14 штук помещали в адсорбер с внутренним объемом 51 л. Средний диаметр и толщина монолитов составляли 196 и 101 мм соответственно. Для снижения гидравлических потерь и увеличения площади теплообмена в каждом из монолитов предусмотрено 37 каналов средним диаметром 4,5 мм.

В экспериментах использовался природный газ следующего состава: 96,1 % метана, 2,2 % этана, 0,8 % пропана, 0,6 % азота и менее 1 % других примесей. Теоретические расчеты и анализ экспериментальных данных проводились на основе 100 % метана.

Для исследования процессов заправки и выдачи природного газа из адсорбционного аккумулятора была разработана и изготовлена экспериментальная установка, схема и описание которой представлены в [4]. В данной установке теплота адсорбции, выделяющаяся в процессе заправки, отводится циркулирующим потоком природного газа, который проходит по каналам в монолитах адсорбента. Процесс заправки осуществляется в два этапа: 1 – «изотермическая» заправка с отводом тепла в окружающую среду; 2 – «низкотемпературная» заправка с теплоотводом с помощью холодильной установки. Для контроля распределения температуры внутри емкости были установлены датчики температуры, расположенные на входе адсорбера (1 шт.), вдоль его оси (4 шт.) и радиально (4 шт.).

Была проведена серия из 8 экспериментов в диапазоне давлений заправки от 0.5 до 3.5 МПа и объемных расходов газа от 8 до 18 м³/ч. На рис. 1 представлены зависимости эффективной емкости заправки (без учета начального количества газа) от времени для 4-х режимов заправки при различных давлениях.

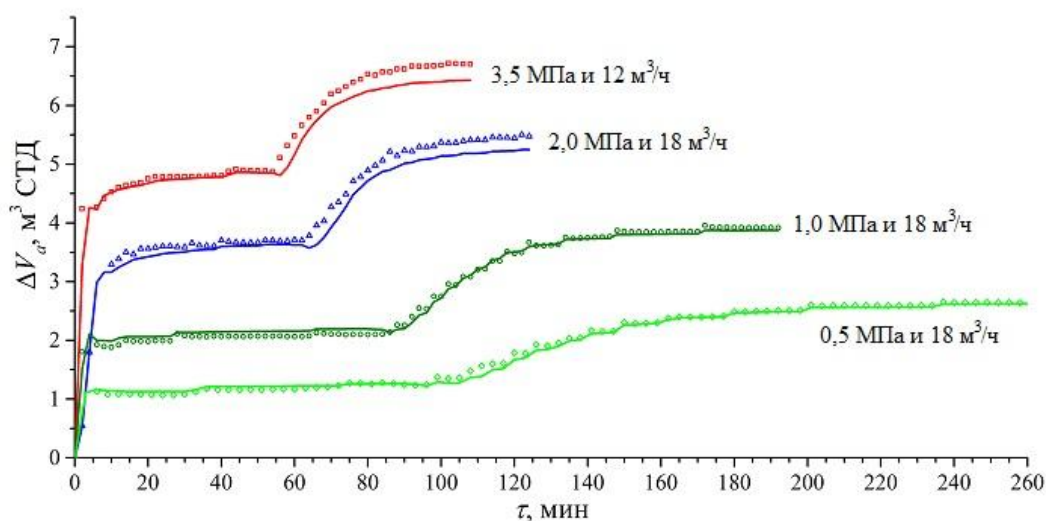


Рис. 1. Зависимость эффективной емкости заправки от времени на разных режимах при изотермической (этап 1) и низкотемпературной заправке (этап 2).

Линии – теоретические значения, точки – экспериментальные значения.

Следует отметить хорошее соответствие экспериментальных и теоретических значений эффективной емкости заправки. Наибольшее количество заправленного газа соответствует максимальному давлению заправки, равному 3,5 МПа, и составляет около 6.71-7.-15 м³ (СТД – стандартные температура 20 °С и давление 101 325 Па) или 132–140 м³(газа)/м³(емкости) в удельных

значениях, приведенных к объему адсорбера. Если к этому значению добавить начальный объем газа (теоретически около $20 \text{ м}^3/\text{м}^3$), то общий удельный объем газа для хранения составит около $152\text{--}160 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Возможна более высокая емкость, поскольку адсорбент занимает только около 80% пространства адсорбера.

Результаты исследования показали взаимосвязь между режимом заправки и показателями эффективности заправки: наиболее быстрая заправка была достигнута при давлении 3,5 МПа и расходе газа $12 \text{ м}^3/\text{ч}$, а наиболее эффективное использование «холода» потока газа – при давлении 2.0 МПа и расходе $8 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Финансирование и благодарности

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

Литература

1. I.E. Men'shchikov, A.V. Shkolin, E.M. Strizhenov, E.V. Khozina, S.S. Chugaev, A.A. Shiryayev, A.A. Fomkin, A.A. Zherdev, Thermodynamic Behaviors of Adsorbed Methane Storage Systems Based on Nanoporous Carbon Adsorbents Prepared from Coconut Shells, *Nanomaterials* (2020), **10**, 1.
2. E.M. Strizhenov, A.A. Zherdev, R.V. Petrochenko, D.A. Zhidkov, R.A. Kuznetsov, S.S. Chugaev, A.A. Podchufarov, D.V. Kurnasov, A Study of Methane Storage Characteristics of Compacted Adsorbent AU-1, *Chemical and Petroleum Engineering* (2017), **52**, 838.
3. S.S. Chugaev, E.M. Strizhenov, A.A. Zherdev, R.A. Kuznetsov, A.A. Podchufarov, D.A. Zhidkov, Fire- and Explosion-Safe Low-Temperature Filling of an Adsorption Natural Gas Storage System, *Chemical and Petroleum Engineering* (2017), **52**, 846.
4. E.M. Strizhenov, S.S. Chugaev, A.A. Zherdev, Mathematical Model of the Process of Circuit Charging of an Adsorption Methane Storage System, *Chemical and Petroleum Engineering* (2019), **54**, 760.

ЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА И БЕНЗОЛА НА КОКОСОВОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: КИНЕТИКА, ИЗОТЕРМЫ, ТЕРМОДИНАМИКА

Меметова А.Е., Бураков А.Е., Буракова И.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.

iris_tamb68@mail.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», 392000, Тамбов, Российская Федерация

Целью настоящей работы является исследование влияния модифицирования поверхности кокосового активированного угля (АУ) на эффективность адсорбции толуола и бензола.

Была проанализирована эффективность активированного угля с модифицированной поверхностью по отношению к толуолу и бензолу в сравнении с исходным активированным углем и углеродными нанотрубками (УНТ). Авторами разработана технология модифицирования угля путем пропитки раствором катализатора с последующим синтезом УНТ. В результате модифицирования поверхность АУ и доступная площадь пор покрыты равномерным слоем УНТ. Образцы могут содержать частицы металлоксидного катализатора.

Структурные свойства модифицированного АУ были исследованы с помощью изотерм сорбции-десорбции азота при 77 К, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и ИК-Фурье.

Адсорбционная емкость по толуолу и бензолу составила 123,53 и 84,92 мг/г, соответственно, при промежутке времени - 60 мин. Кинетические данные были описаны с помощью моделей псевдопервого и псевдо-второго порядка, внутричастичной диффузии, а результаты изотермических исследований – с помощью уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радужкевича. Было обнаружено, что адсорбция толуола и бензола лимитируется химическими взаимодействиями согласно модели псевдопервого порядка и внутричастичной диффузией.

Кроме того, физическая природа адсорбции подтверждается значениями свободной энергии ($E = 6.92$ и 8.41 кДж/моль для бензола и толуола, соответственно). Согласно термодинамическому исследованию, значения энергии Гиббса для наномодифицированного активированного угля составили: 16.32 кДж/моль для бензола и 33.33 кДж/моль для толуола, что соответствует диапазону значений для физической сорбции.

Таким образом, в результате комплексных исследований можно предположить, что наномодифицированный АУ можно рассматривать как перспективный адсорбент для удаления органических загрязнителей из водных сред.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

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

tvardovskiy@tstu.tver.ru^{}, zaytsev.d.s@mail.ru*

¹*Тверской государственной технической университет, 170026 г. Тверь, Россия,*

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

Изучение деформации твердых тел при адсорбции имеет большое значение как для развития термодинамики адсорбции, так и для практических целей. Учитывая достаточно большой объем экспериментальных данных по изучению адсорбционной деформации в равновесных условиях, представляется интересным и важным проведение исследований в неравновесных условиях.

Целью данной работы являлось установление закономерностей сорбострикции микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции технически важных веществ разных классов и разного назначения в неравновесных условиях. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в ИФХЭ РАН. Для измерений применялся проточный дилатометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа-носителя [1]. Исследовался адсорбент ФАС-3, синтезированный из сверхсшитого фурфурола. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры ФАС-3 определяли стандартным способом Дубинина по изотерме адсорбции паров бензола при 293 К (см. Табл. 1).

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

Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.51
Стандартная характеристическая энергия адсорбции, E_0 , кДж/моль	23.9
Эффективная ширина микропор, X_0 , нм	1.0
Удельная поверхность по БЭТ, $S_{уд}$, м ² /г	1088
Поверхность мезопор, $S_{ме}$, м ² /г;	32.2
Диаметр мезопор, $d_{мах}$, нм	12.8
Суммарный объем пор, W_S , см ³ /г	0.73

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

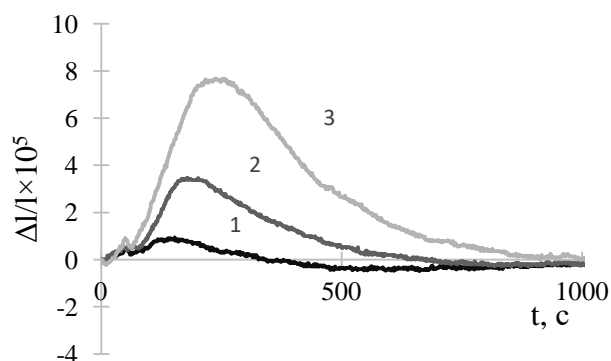


Рис. 1. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель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

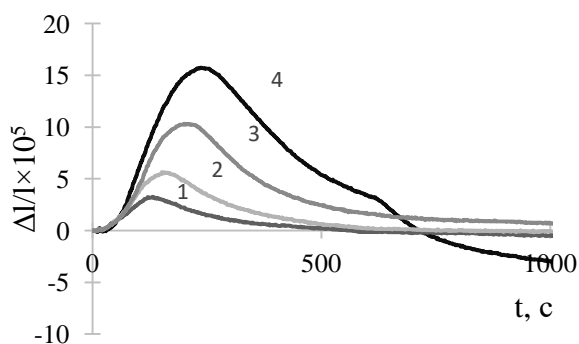


Рис. 2. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0.075 мл, 2 – 0.125 мл, 3 – 0.25 мл, 4 – 0.5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

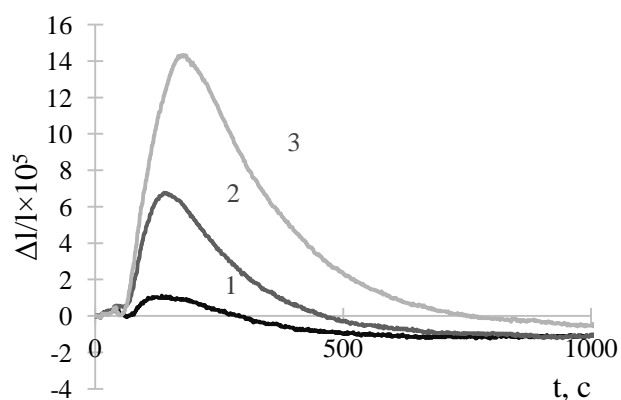


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0.125 мл, 2 – 0.25 мл, 3 – 0.75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с.

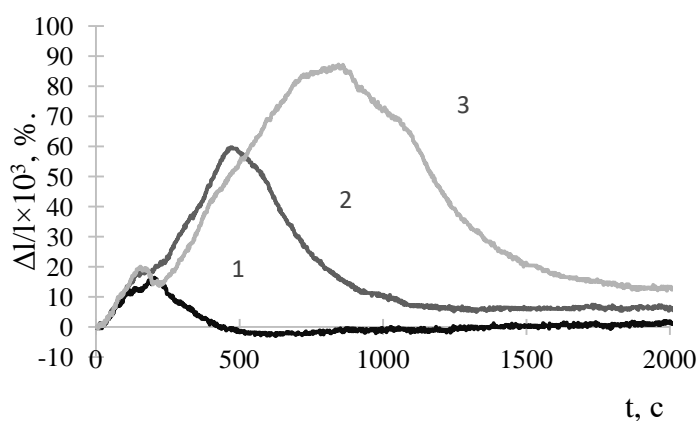


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-октана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0.075 мл, 2 – 0.125 мл, 3 – 0.5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

На рисунках 1–4 представлены кривые сорбострикции – изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола, гексана и октана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель.

Как видно на рисунках 1–4 в самой начальной области для всех трех кривых наблюдается небольшой пик зависимости $\Delta l/l$ от t . Это объясняется тем, что микропористый адсорбент обладает некоторой неоднородностью пористого пространства. Наименьшие поры имеют наибольшую энергетику адсорбционного взаимодействия с молекулами органического адсорбтива, эти поры заполняются в первую очередь. Далее мы видим стремительный рост адсорбционной деформации адсорбента для всех кривых в связи с заполнением всего пористого пространства ФАС-3 молекулами адсорбтива, что сопровождается ростом внутреннего давления в адсорбционной системе из-за нарастания сил отталкивания между молекулами адсорбирующегося вещества. Заполняется основное пористое пространство адсорбента, в котором поры имеют ширины около 1.0 нм. После прохождения пика на кривых наблюдается падение величин $\Delta l/l$ как функции t , поскольку происходит постепенное вымывание молекул адсорбтива из пористого пространства адсорбента.

Из рисунков 1–4 видно, что амплитуда сорбострикции коррелирует с количеством введенного вещества. При этом время выхода на максимум деформации также изменяется – в общем случае, увеличивается с увеличением количества вводимого вещества.

ВЫВОДЫ

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

Литература

1. Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* (2017) **60**. 54.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПРЕПАРАТАМИ ОТ COVID-19

Калика Е.Б.^{1,2}, Катин К.П.^{2,3}, Кауа С.⁴, Маслов М.М.^{2,3}

krkatin@yandex.ru

¹ *Московский Физико-Технический Институт, 117303, Москва, Россия*

² *Лаборатория компьютерного дизайна наноструктур, наноустройств и нанотехнологий, научно-исследовательский институт Проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, 119620, Москва, Россия*

³ *Кафедра физики конденсированного состояния, Национальный Исследовательский Ядерный Университет МИФИ, 115409, Москва, Россия*

⁴ *Факультет наук, кафедра химии, Cumhuriyet University, 58140, Сивас, Турция*

Направленная доставка лекарств - эффективный способ лечения COVID-19, поскольку он обеспечивает высвобождение лекарства в определенном месте организма, не вызывая повреждения других клеток и нежелательных побочных эффектов. Фторированные наночастицы, такие как фуллерены, используются в качестве носителей для различных лекарств благодаря их большой сорбционной емкости и активности вблизи инфракрасной области спектра [1]. Фторирование углеродных наночастиц обеспечивает ряд преимуществ при создании систем для доставки лекарств: способность следить за частицами в организме с помощью ЯМР [2], упомянутая выше активность вблизи инфракрасной области и сильная электроотрицательность, которая способствует сильному нековалентному взаимодействию фуллерена с лекарственными препаратами. Недавно были успешно синтезированы и испытаны системы доставки лекарств для лечения рака на основе фторированных углеродных наночастиц [3]. Поэтому фторированные фуллерены представляются перспективной основой для систем доставки лекарств.

В представленном исследовании мы изучили взаимодействие недопированных и допированных ионами металлов фуллеренов с наиболее распространенными препаратами против COVID, такими как хлорохин, фавипиравир, ремдесивир и умифеновир. Мы рассматривали ионы Cr, Fe и Ni, поскольку эти металлы признаны наиболее эффективными адсорбентами для препаратов против COVID [4]. Мы использовали теорию функционала электронной плотности для исследования влияния фторирования на

взаимодействие фуллеренов с ионами металлов и молекулами лекарств. Были рассмотрены оптимальные структуры фторированных фуллеренов, недопированных и допированных ионами металла и нагруженных лекарственными молекулами. Исследовались фуллерены как с низким, так и с высоким содержанием фтора ($C_{60}F_2$ и $C_{60}F_{48}$). Установлено, что в большинстве случаев фтор обеспечивает более сильную связь между носителем и молекулой лекарства. Таким образом, фторированные фуллерены могут считаться перспективной основой для систем доставки лекарств против COVID.

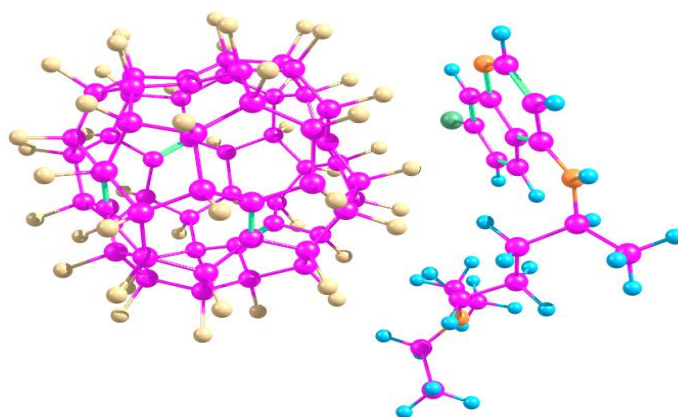


Рис. 1. Ван-дер-ваальсово взаимодействие фторированного фуллерена $C_{60}F_{48}$ с молекулой хлорохина. Лиловые, синие, оранжевые и зеленые шары представляют соответственно атомы углерода, водорода, азота и хлора.

Финансовая поддержка

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-00245.

Литература

1. L. Sun, P. Gong, X. Liu, M. Pang, M. Tian, J. Chen, J. Du, Z. Liu, Fluorinated carbon fiber as a novel nanocarrier for cancer chemo-photothermal therapy, *J. Mater. Chem. B* (2017), **5**, 6128.
2. R. Romero-Aburto, T.N. Narayanan, Y. Nagaoka, T. Hasumura, T.M. Mitcham, T. Fukuda, P.J. Cox, R.R. Bouchard, T. Maekawa, D.S. Kumar, S.V. Torti, S.A. Mani, P.M. Ajayan, *Adv. Mater.* (2013) **25**, 5632.
3. P. Gong, L. Zhang, X. Yuan, X. Liu, X. Diao, Q. Zhao, Z. Tian, J. Sun, Z. Liu, J. You, *Dyes and Pigments* (2019) **162**, 573.
4. A.S. Rad, M. Ardjmand, M.R. Esfahani, B. Khodashenas, *Spectrochim. Acta A* (2021) **247**, 119082.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МОДЕЛЬНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Купреенко С.Ю., Строкова Н.Е., Савилов С.В.

kupreenko@kge.msu.ru

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия

Атмосферные аэрозоли могут оказывать значительное влияние на процессы разрушения озонового слоя, климатические изменения, перенос загрязнителей окружающей среды и химические реакции с их участием [1–2]. Так аэрозоли могут способствовать переносу галогензамещённых бензолов (антропогенных загрязнителей атмосферы) и образованию облаков в стратосфере [3], способствующих разрушению озона благодаря гетерогенным реакциям, протекающим на поверхности частиц [4–5]. Особо важную роль играют хлорный и бромный циклы разрушения озона [5].

Представляет большой интерес изучить особенности адсорбции галогензамещённых бензолов на поверхности модельных частиц аэрозолей. Особое внимание следует обратить на зависимости теплоты адсорбции от степени покрытия поверхности, что даст дополнительную информацию об особенностях взаимодействий адсорбат-адсорбент, адсорбат-адсорбат и их относительном вкладе в величину теплоты адсорбции.

В рамках данной работы изучена адсорбция паров хлорбензола и бромбензола на модельных частицах аэрозолей: оксидных и сажевых. В качестве сажевых частиц использована темплатная сажа, полученная пиролизом бензола в течение 1 ч при 800°C. В качестве оксидных частиц использованы γ -Al₂O₃ и SiO₂ (Newsil, Китай). Также изучена адсорбция на частицах тяжёлого среднего суглинка. Такая почва широко распространена в средней полосе России и часто используется для газонов благодаря её возможности удерживать влагу, однако она также может накапливать различные загрязнители. Эрозия почвы также вносит свой вклад в формирование атмосферных аэрозолей.

Адсорбцию изучена весовым методом с помощью прибора динамической адсорбции паров DVS Advantage (Surface Measurement Systems, Великобритания). Используя изотермы, полученные при температурах 20 и 30°C, получены зависимости изостерической теплоты адсорбции q_{st} от степени

покрытия поверхности (Рис. 1 и 2). Особенности адсорбции бромбензола и хлорбензола на различных адсорбентах объяснены исходя из формы этих зависимостей и сравнения теплоты адсорбции с молярной теплотой конденсации.

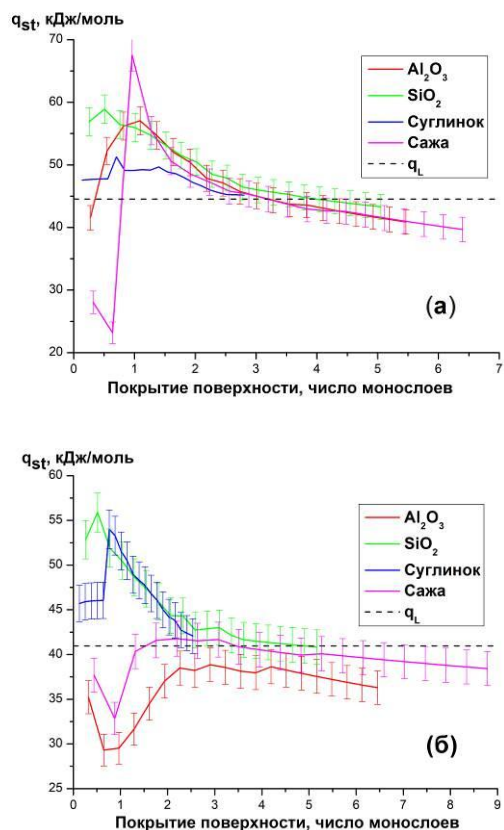


Рис.1. Зависимость теплоты адсорбции q_{st} от степени покрытия поверхности для адсорбции паров бромбензола (а) и хлорбензола (б). Пунктиром обозначена молярная теплота конденсации q_L .

Дополнительно рассчитана средняя по всем степеням заполнения пор теплота адсорбции $\overline{q_{st}}$ (Табл. 1). Максимальная адсорбционная ёмкость каждого сорбента (Табл. 2) по бромбензолу больше ёмкости по хлорбензолу по причине большей средней теплоты адсорбции. Наибольшей ёмкостью обладают сажевые частицы по причине более развитой внутренней поверхности.

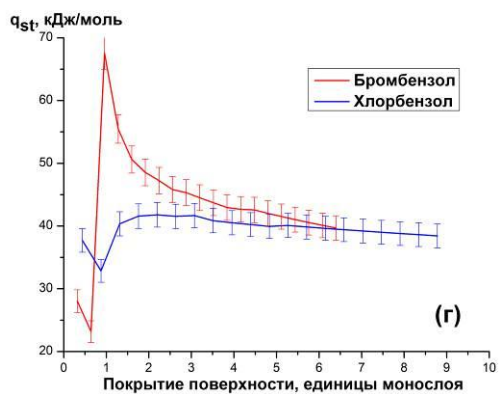
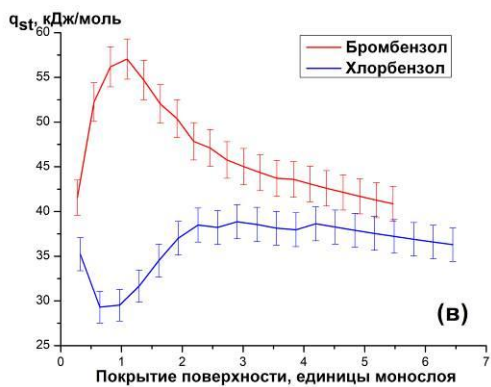
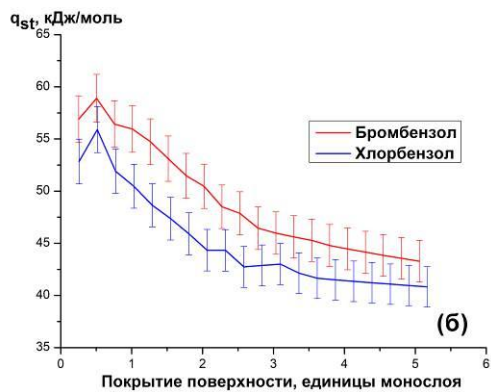
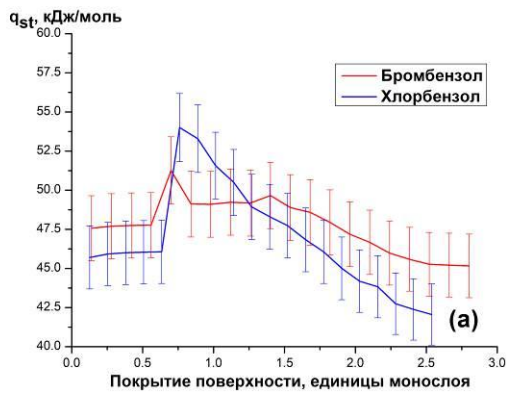


Рис.2. Зависимость теплоты адсорбции q_{st} от степени покрытия поверхности для суглинка (а), SiO_2 (б), Al_2O_3 (в) и темплатной сажи (г).

Таблица 1. Средняя по всем степеням заполнения пор теплота адсорбции

$\overline{q_{st}}$, кДж/моль	Суглинок	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Сажа
Бромбензол	47.8 ± 2.1	49.0 ± 2.1	46.9 ± 2.1	44.2 ± 2.0
Хлорбензол	47.0 ± 2.0	45.0 ± 2.0	36.4 ± 1.9	39.7 ± 1.8

Таблица 2. Адсорбционная ёмкость при $p/p_0=90\%$ и температуре 30°C.

$(\Delta m/m_0)_{\max}$, %	Суглинок	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Сажа
Бромбензол	2.74 ± 0.07	20.5 ± 1.0	39.4 ± 2.0	66 ± 3
Хлорбензол	2.39 ± 0.05	17.8 ± 1.2	34.3 ± 2.0	62 ± 4

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась в рамках проекта РФФИ 19-05-50076 Микромир.

Литература

1. В.В. Адушкин, С.И. Поппель, Мелкодисперсные частицы в природных и техногенных биосистемах Физика Земли (2012) **3**, 81.
2. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко, Физическая химия озона, Издательство московского университета, 1998.
3. С. George, M. Ammann, B. D'Anna, D.J. Donaldson, S.A. Nizkorodov, Heterogeneous Photochemistry in Atmosphere Chem. Rev. (2015) **115**, 4218.
4. J.P.D. Abbatt, J.L. Thomas, K. Abrahamsson, C. Boxe, A. Granfors, A.E. Jones, M.D. King, A. Saiz-Lopez, P.B. Shepson, J. Sodeau, D.W. Toohy, C. Toubin, R. von Glasow, S.N. Wren, X. Yang, Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar troposphere and other regions Atmos. Chem. Phys. (2012) **12**, 6237.
5. Н.Е. Строкова, Нефотолитические реакции озона с галогенсодержащими соединениями в конденсированной фазе: лабораторное моделирование и ИК-спектральное изучение, Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, Москва, 2018.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ РАДИЯ 226 НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Карманов А.П.¹, Возняковский А.П.², Кочева Л.С.³, Рачкова Н.Г.¹,
Богданович Н.И.⁴

ark0948@yandex.ru; n.bogdanovich@narfu.ru

¹ *Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия*

² *Федеральное унитарное государственное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева», ул. Гапсальская, 1, г. Санкт-Петербург, 198035 Россия*

³ *Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия*

⁴ *Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия*

Перспективным методом получения углеродных наноматериалов (УНМ) с высокой добавленной стоимостью считается технология твердопламенного горения или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В основе этого способа лежит термолит органических соединений в рамках закономерностей динамической самоорганизации, которые превращаются в конечном итоге в устойчивые 2D углеродные наноструктуры. Строение и свойства углеродных наноматериалов этого типа исследованы пока не в полной мере. В частности, не установлено, как влияет выбор исходного сырья на структурную организацию и сорбционные свойства синтезированных наноуглеродных материалов.

Как известно, ядерная энергетика относится к числу наиболее перспективных отраслей промышленности. Однако дальнейшее развитие атомной промышленности может привести к загрязнению окружающей среды, в том числе водных сред, опасными радиоактивными элементами. В связи с этим поиск новых адсорбционных материалов для эффективной очистки природных вод от радиоактивного загрязнения является актуальной научно-практической и социальной задачей.

Данная работа посвящена оценке возможности использования УНМ в качестве адсорбентов одного из наиболее опасных долгоживущих радионуклидов радия 226 (Ra^{226}). В качестве исходного сырья для получения

УНМ использовали растительные биополимеры: целлюлозу и лигнины. На рис.1 представлены показатели сорбции-десорбции Ra^{226} для некоторых образцов УНМ, синтезированных из технического сульфатного лигнина (CLS), целлюлозы (CC) и природного лигнина CLB

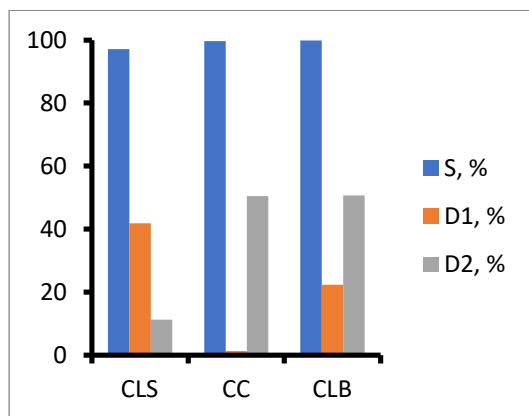


Рис.1. Показатели адсорбции S и десорбции D в водных растворах CH_3COONH_4 ($D1$) и HCl ($D2$) для образцов УНМ в отношении Ra^{226}

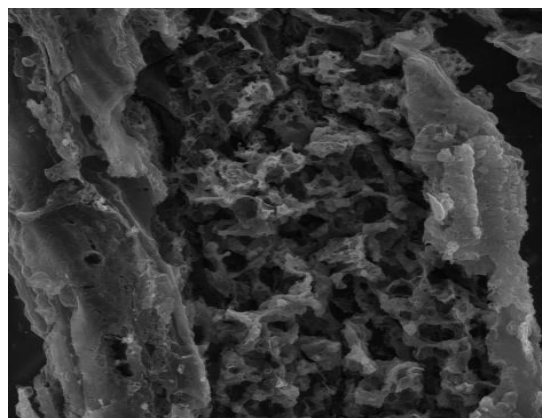


Рис.2. СЭМ изображение УНМ, синтезированного СВС-методом из CLS

Результаты экспериментов указывают, что наиболее высокой сорбционной способностью S в отношении Ra^{226} обладает карбонизированный лигнин – CLB. Для этого образца величина адсорбции S достигает значения 99.9%. Несколько меньшей сорбционной способностью характеризуются препараты CLS и CC, для которых величина S равна соответственно 97.1 и 99.6%, причем около половины радионуклида сорбируется весьма прочно (необратимо).

Для характеристики адсорбентов и интерпретации результатов использовали методы ИК-ЭПР-РФА-анализа, а также метод низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Установлено, что образцы УНМ состоят из криволинейно-плоскостных (чешуйчатых) частиц графенового типа (рис. 2). Этот вывод основан на результатах исследования методами электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк.

О СЕЛЕКТИВНОСТИ АДсорбЦИИ КСЕНОНА ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

Пулин А.Л.¹, Артамонова С.Д.¹, Фомкин А.А.¹, Березанин А.А.²,
Школин А.В.¹, Меньщиков И.Е.¹

alpul@mail.ru

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

²АО «Концерн «Росэнергоатом», Москва, Россия

Вентиляционные газовые выбросы атомных электростанций могут содержать небольшие количества радионуклеидов ксенона и криптона, являющихся продуктами деления урана. Для их улавливания и хранения в течение времени падения радиационной активности до безопасного уровня, используются адсорбционные системы спецгазоочистки (СГО) с молекулярно-ситовыми адсорбентами. Использование углеродных адсорбентов для улавливания ксенона основано на значительных различиях энергий адсорбции основных компонентов вентиляционных газов: азота (~8.3 кДж/моль) и кислорода (~8.0 кДж/моль) и радиоактивных Хе (23.5 кДж/моль), Кг (~ 15.5 кДж/моль).

В работе, на основе теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1] проведено моделирование адсорбции ксенона на ряде углеродных адсорбентов со щелевидной микропористой структурой. В качестве модельной структуры использовали кристалл графита, в котором последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины [2]. В качестве объекта исследования выбрана наиболее технологичная структура адсорбента, поры в которой разделены двухслойными углеродными стенками. В модели микропор, для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из пяти АУ1:5, двух из шести АУ2:6 и так далее до семи выгоревших слоев углерода АУ7:11 слоев углерода.

Ограничение количества выгоревших слоев связано с предельным размером микропор по классификации М.М. Дубинина, в которых процесс адсорбции осуществляется по механизму объемного заполнения: не более 3.0–3.2 нм [2]. Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) таких

адсорбентов, рассчитанных по ТОЗМ представлены в таблице. В таблице представлены значения плотности модельных адсорбентов с микропорами.

Таблица. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными двухслойными углеродными стенками.

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

Используя значения СЭХ модельных адсорбентов, рассчитали адсорбцию ксенона с целью оценки параметров оптимальной пористой структуры адсорбента с максимальной адсорбционной активностью по ксенону в требуемом интервале давлений. Результаты представлены на Рис. 1.

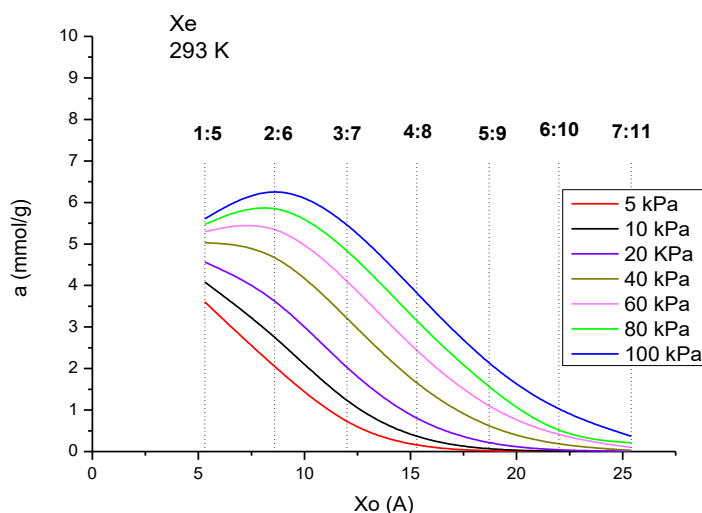


Рис. 1. Зависимость адсорбции Хе на модельных углеродных адсорбентах при температуре $T = 293 \text{ К}$ от ширины микропор.

Как следует из Рис.1, с ростом давления адсорбция ксенона увеличивается, но еще больший рост наблюдается при уменьшении ширины

микропор адсорбента, вследствие увеличения энергии адсорбции. Однако, как следует из Табл., при этом происходит уменьшение объема микропор, что, в конечном счете, приводит к падению адсорбции. В изобарных условиях (например, при $p=60, 80, 100$ кПа) адсорбционная активность, как функция X_0 , проходит через максимум при значениях ширины микропор в интервале 0.8–1.0 нм (Рис.1). Для проверки проведенных расчетов проанализированы значения СЭХ для промышленного углеродного адсорбента СКТ-3С, используемого в СГО атомных электростанций. Результаты представлены на Рис. 2.

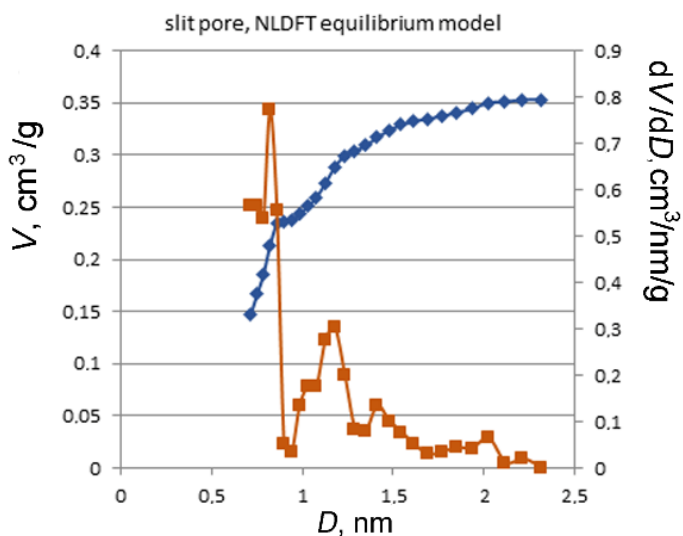


Рис.2. Кумулятивный объем (ромбы) и распределение пор по размерам (квадраты) для адсорбента СКТ-3С, определенные по стандартной изотерме адсорбции азота при 77 К. Расчет по методу NLDFT для щелевидной модели пор.

Расчеты проведены методом функционала плотности (NLDFT) [3] по изотерме адсорбции паров азота при 77 К, для щелевидных микропор. На кривой зависимости кумулятивного объема пор от размеров пор явно выделяется область изменения кривизны функции, связанная с особенностями пористой структуры адсорбента, а именно наличием двух характерных размеров пор, соответствующих максимумам на дифференциальной кривой при $D = 0.9$ и 1.2 нм. Из сравнения полученных данных для пористой структуры адсорбента СКТ-3С с характеристиками модельных структур следует, что параметры оптимальной структуры АУ2:6 близки к соответствующим значениям для эффективного промышленного адсорбента близки и могут использоваться в

качестве критерия при выборе адсорбента в технологии улавливания ксенона из потока вентиляционных газов АЭС.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0081-2019-0018

Литература

1. М.М. Dubinin, Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. Progr. Surf. Membr. Sci. (1975) **9**, 1.
2. М.М. Dubinin, Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. Carbon. (1989) **27**, 457.
3. P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A.V. Neimark. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. Langmuir (2000) **16**, 2311.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ

Алехина М.Б., Фидченко М.М., Варнавская А.Д.

mbalekhina@yandex.ru

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9*

Одним из эффективных и часто используемых адсорбентов для процессов очистки воды от органических загрязняющих веществ является активированный уголь. Наряду с активированными углями используют науглероженные материалы, полученные из более дешевого сырья и отходов производства [1,2].

В качестве пористой матрицы для такого рода адсорбентов могут являться природные глины. Преимуществами глин, по сравнению с другими материалами, являются наличие достаточных сырьевых ресурсов и доступность. В качестве модификаторов можно использовать различные углеродсодержащие материалы.

В работе в качестве сырья использовали природную монтмориллонитовую глину, в качестве источника углерода – шинную крошку (продукт переработки автомобильных шин). Образец монтмориллонитовой глины измельчали, рассеивали и отбирали фракцию 0.25–1 мм. Смесь глины и шинной крошки гранулировали, полученные гранулы подвергали пиролизу в бескислородной среде при 350–800 °С.

Для всех образцов углеродно-минерального материала (УММ) были сняты изотермы адсорбции азота при 77 К, на основании которых были рассчитаны текстурные характеристики образцов, а также выполнены рентгенофазовый и элементный анализы.

Результаты показали, что повышение температуры пиролиза привело к снижению значений удельной поверхности и объемов пор образцов, что связано с заполнением углеродом монтмориллонитовой матрицы. Эти результаты подтверждены рентгенофазовым анализом. Из дифрактограмм было отчетливо видно увеличение количества пиков, соответствующих углеродным и графитоподобным отложениям на поверхности у образцов УММ, пиролизованных при температуре > 600°С. В зависимости от температуры

пиролиза содержание углерода на поверхности монтмориллонита, как показал элементный анализ, находилось в диапазоне от 17 до 48 мас. %, что может оказывать различное влияние на адсорбционные свойства материала.

На всех образцах УММ были получены изотермы адсорбции паров воды при 20 °С. Показано, что с ростом температуры пиролиза происходило снижение количества адсорбированной воды образцами, что говорит о возрастании гидрофобности образцов УММ в результате покрытия поверхности монтмориллонита слоем углерода. Максимальное значение величины адсорбции, полученное на пиролизованных УММ (160 мг/г для образца после пиролиза при 600 °С), было в 1.5 раза меньше, чем величина адсорбции паров воды, полученная на образце исходного монтмориллонита (260 мг/г). Наличие выпуклых участков на изотермах адсорбции паров воды образцами говорит о том, что в области малых относительных давлений адсорбция происходит преимущественно на первичных адсорбционных центрах, которыми являются катионы металлов и протоны гидроксильных групп монтмориллонита.

Адсорбцию неионогенных ПАВ из растворов на полученных адсорбентах изучали на примере Неонола АФ 9–10. Неионогенное поверхностно-активное вещество Неонол АФ 9-10 представляет собой оксиэтилированный нонилфенол, имеет эмпирическую формулу $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$ и структурную формулу, представленную на рис. 1.

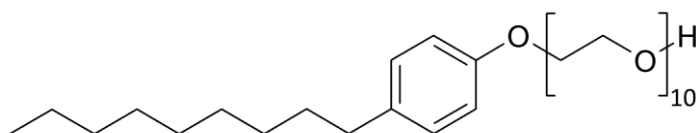


Рис. 1. Структурная формула Неонола АФ 9-10.

На рис. 2 представлена изотерма избыточной адсорбции Неонола АФ 9–10 из водных растворов при 20 °С на образце УММ, пиролизованном при 650°С. Это – один из самых гидрофобных образцов, среди полученных и исследованных нами. Содержание углерода в образце УММ-650 составило 43.8 мас. %). Здесь же для сравнения приведена изотерма адсорбции Неонола АФ 9–10 при 20 °С на активном угле F-300 [3].

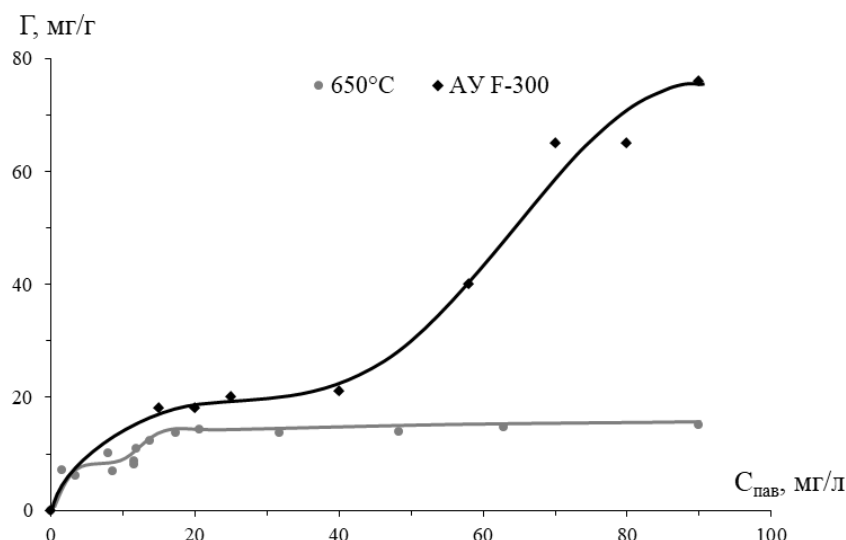


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции Неонола АФ 9–10 из водных растворов при 20 °С на углеродно-минеральном адсорбенте, полученном при температуре пиролиза 650 °С и активированном угле F-300 [3].

Как видно из рисунка, образец УММ–650 несколько уступает по емкости активированному углю F-300, однако он вполне может быть использован для адсорбционной очистки сточных вод от Неонола АФ 9–10 и других ПАВ.

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

Литература

1. X. Yang, F. Li, M. Xia, F. Luo, Y. Jiang, “Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite,” Amsterdam: Elsevier, vol. 256. pp. 18–24, 2018.
2. К.С. Шыхалиев. Сорбент на основе изношенных автомобильных шин для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). Технические науки. Баку, 2016. Т. 6, № 27. С. 80–81.
3. Учанов П.В., Каменчук И.Н., Жолдабекова Н., Мухин В.М. Изучение равновесной адсорбции и кинетики поглощения активированными углями неонола АФ 9-10 из водных растворов.// Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 50–56.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖИ И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Хохлачев С.П., Спиридонова Е.А.

Sergei.hohla4eff@yandex.ru

*Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Россия*

К одним из адсорбционно-активных материалов относится фуллереновая сажа, поглощительные свойства которой изучались в работе [1]. Было показано, что фуллереновая сажа обладает развитым объемом как мезопор, так и микропор, удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ, составляет 250-330 м²/г. Кроме того, в [2] было отмечено, что фуллереновая сажа превосходит показатели поглощения ионов тяжелых металлов по сравнению с активированными углями в 4–5 раз. Это говорит о том, что данный материал может эффективно использоваться в качестве сорбента. Однако, фуллереновая сажа обладает очень высокой дисперсностью, в связи с чем применение ее для очистки газовых и жидких сред в статических условиях затруднительно, а в динамическом режиме не представляется возможным. Решением этой проблемы является использование связующего с целью получения композиционного сорбционно-активного материала (КСАМ) с сохранением высокой сорбционной активности. В работе [2] получали КСАМ на основе фуллереновой сажи и полимерного органического связующего. Результаты исследований показали, что полученные материалы превосходят активированные угли по ряду параметров.

В настоящей работе предложено использовать в качестве связующего бентонитовую глину, являющуюся отходом при строительстве, что обуславливает более низкую стоимость получаемого КСАМ. Так как основной частью бентонитовой глины является монтмориллонит, обладающий ионообменными свойствами [3], можно предположить, что сорбционные свойства таких КСАМ повысятся. Применение бентонита в качестве связующего для получения сорбента отмечалось в работе [4].

Методика получения КСАМ состоит из следующих этапов - получение водной суспензии глины, постепенное введение наполнителя в суспензию,

получение однородной пасты определенной вязкости, формование на шнек-грануляторе гранул цилиндрической формы, сушка с постепенным подъемом температуры для удаления избытка влаги. Полученные гранулы подвергались высокотемпературной обработке, в том числе парогазовой активации водяным паром. Состав КСАМ: 23% бентонитовая глина и 77% фуллереновая сажа (масс. д.).

По сравнению с технологией, описанной в [2], данная методика позволяет не использовать ПАВ для смачивания гидрофобной фуллереновой сажи, так как предложенная последовательность стадий позволяет получить в процессе смешения однородную пасту.

Для полученных материалов были определены параметры пористой структуры сорбентов – суммарный объем пор по воде (V_{Σ} , см³/г), предельный объем сорбционного пространства по бензолу (W_s , см³/г), предельный объем адсорбционного пространства по бензолу (W_0 , см³/г), удельная поверхность по аргону, рассчитанная по БЭТ ($S_{уд}$, м²/г).

При повышении температуры обработки (от 450 до 850 °С) W_s изменяется от 0.55 до 0.70 см³/г, V_{Σ} от 0.65 до 0.78 при почти неизменном значении W_0 (0.05–0.06). Удельная поверхность КСАМ находится в интервале 200–150 м²/г. Как видно, повышение температуры, в том числе в присутствии окислителя водяного пара, не приводит к развитию микропористой структуры, но способствует повышению прочности материалов, которая достигает достаточно высоких значений 70–80 %, и водостойкости, что позволит использовать КСАМ для очистки жидких сред.

Таким образом, используя простые технологические приемы можно получать мезопористые КСАМ, на основе фуллереновой сажи и бентонитовой глины, с высокими значениями предельного объема сорбционного пространства, область применения которых может затрагивать и динамические режимы.

Финансирование и благодарности

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

Литература

1. В.В. Самонин, Е.М. Слуцкер. Журнал физической химии (2003) **77**, 1287.

2. В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, В.Ю. Никонова, Е.А. Спиридонова, А.Ю. Шевкина, Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции, Наука, Санкт-Петербург, 2009, 271 с.
3. Ю.И. Тарасевич, Природные сорбенты в процессах очистки воды, Наукова думка, Киев, 1981, 208 с.
4. П.В. Соколовский, Разработка состава и определение коллоидно-химических характеристик композиционного сорбента на основе продуктов пиролиза отходов шелушения технических и зерновых сельскохозяйственных культур и монтмориллонит содержащих глин, Белгородский государственный национальный исследовательский институт, Белгород, 2016, 21 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО КАОЛИНИТА

*Бондаренко А.В.¹, Руэлло М.Л.², Бондаренко В.В.^{1,2}, Петухова Г.А.³,
Дубинина Л.А.³*

antonina.bondarenko@gmail.com

¹ *Липецкий государственный технический университет, 398600 г. Липецк, Россия* ² *Политехнический институт Марке (Università Politecnica delle Marche), 60131, Анкона, Италия*

³ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Россия*

В настоящее время опубликовано и продолжают публиковаться большое количество работ, посвященных исследованию адсорбционных свойств глинистых минералов в нативной и модифицированных формах, так как с появлением новых методов исследования супрамолекулярной структуры материалов, наблюдается возросший интерес к глинам как природным наноразмерным структурам. Наиболее доступным в Центральном регионе РФ является каолинит, который, однако не обладает высокой адсорбционной активностью из-за «жесткой» алюмосиликатной структуры 1: 1 (ТО). Ранее в статье [1] опубликованы результаты исследования условий синтеза и свойств материала TiO₂/каолинит – наполнителя строительных материалов с функцией пассивной деградации бытовых органических поллютантов, где показано существенное увеличение адсорбционно-структурных характеристик композита в процессе синтеза по сравнению с каолинитом и диоксидом титана как отдельными веществами. Настоящие исследования имеют цель смоделировать обработку каолинита по подобной [1] схеме (без формирования диоксида титана на поверхности) и изучить супрамолекулярную структуру полученного материала, особенно в области формирования переходной пористости. Эта область позволит использовать адсорбционно- активный материал в качестве адсорбента и носителя каталитически-активных материалов.

Исследования проводили для двух образцов каолинита – препаративного каолинита каолинит компании Industria Chimica Carlo Laviosa и каолинита месторождения Рязанской области, выделенного седиментационным метом. Обработка включала два этапа: кислотное растворение в серной кислоте (7,8 %

масс) и термообработка при температуре 600–750 °С. Схема исследований включала: определение химического состава, микроскопическое исследование поверхности, изотермы по парам воды и бензола.

Основные результаты показали, что происходит снижение мольного соотношения содержание структурообразующих оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с 0,95 у до 0,9–0,83, что позволяет предположить вымывание октаэдрического слоя и последующее формирование адсорбционного пространства. Так же обнаружено значительное количество серы, и для того, чтобы снизить количество сульфата алюминия температура термообработки увеличена до 750 °С.

Микроскопическое исследование не показало влияние обработки на морфологию поверхности частиц каолинита, наиболее существенные изменения выявлены при экспериментальном построении изотерм адсорбции водяного пара и пара бензола: емкость монослоя возросла с 0,25 до 2,9 ммоль/л, предельная сорбционная емкость $P/P_s=1$ с 60 до 300 мг/г.

После повышения температуры термообработки значение адсорбционной емкости снизилось до 200 мг/г, что произошло, по мнению авторов, из-за разрушения сульфата алюминия, способного удерживать воду.

Изотермы бензола не показали таких высоких значений прироста параметров, однако позволили определить увеличение удельной поверхности мезопор до 200 м²/г.

В настоящее время исследования продолжаются в направлении повышения селективности по отношению отдельным классам органических соединений.

Литература

1. В.В. Бондаренко, М.Л. Руэлло, А.В. Бондаренко, Г.А. Петухова, Л.А.

Дубинина, *Физикохимия поверхности и защита материалов* (2019) **55**, 127

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ДИАТОМИТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Убаськина Ю.А.¹, Алёхина М.Б.²

baseou@yandex.ru

¹НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, 107076, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125480, Москва, Россия

При водоподготовке в качестве фильтрующей загрузки используются сорбенты на основе диатомита. Высокая дисперсность и пористость диатомита способствует адсорбции на его поверхности веществ, загрязняющих воду. Основные требования к способам обработки породы при получении сорбентов – технологичность, экономичность, экологичность. Также необходимо учитывать особенности сырья. Например, способность диатомита поглощать воду составляет 149.77 ± 0.34 мас. %, в связи с чем его невозможно измелчить, предварительно не высушив. В работе [1] было показано преимущество процессов дробления и размалывания с одновременной сушкой диатомита при получении адсорбента на его основе. В то же время материалы зернистые, фильтрующие для водоподготовки, должны соответствовать ГОСТ Р 51641-2000, согласно которому они должны обладать химической стойкостью и механической прочностью. Диатомит содержит до 70 мас. % аморфного кремнезема и до 37 мас. % растворимого в растворе щелочи кремнезема, поэтому фильтрующий материал из карьерного диатомита, несмотря на его высокие сорбционные свойства по отношению к загрязнителям, не имеет достаточной химической стойкости и механической прочности. При термообработке диатомита при 1000 °С происходит дегидратация и спекание породы, фильтрующий материал становится более прочным. Поэтому для получения фильтрующей загрузки из диатомита карьерный материал после глинорыхлителя подается в барабанную сушилку, откуда поступает в барабанную печь с температурой на подаче 1000 °С, затем охлаждается воздухом в слоевом холодильнике, затем его дробят и классифицируют на грохотах. Для водоподготовки используется фракция диатомита размером 0.8–2.0 мм. Традиционные промышленные схемы получения фильтрующей

загрузки из диатомита предусматривают рекуперацию тепла печи для использования его в сушилке, для этого топливные газы проходят противотоком через печь и попадают в сушилку, где сушат карьерный диатомит, дополнительно для подсушивания дробленного диатомита устанавливают теплогенератор (начальная влажность карьерного диатомита очень высокая – 24.6–59.6 %). Также предусмотрена система аспирации воздуха, при этом получается биокремнезем – товарная фракция обожженного диатомита с размером частиц менее 45 мкм. К общим недостаткам применения дробленых кальцинированных пород можно отнести высокое содержание фракций менее 5 мкм, низкую адсорбционную способность по отношению к тонким, трудно удаляемым примесям, например, растворимым органическим соединениям. Например, измеренная величина избыточной адсорбции метиленового синего (МС) на крошке дробленного кальцинированного при 1000 °С диатомита составляет всего 1.13 ± 0.08 мг МС/г адсорбента, на крошке дробленной кальцинированной при 1000 °С опоки – 1.05 ± 0.15 мг МС/г адсорбента. В целях снижения энергозатрат, повышения качества сорбентов, применяемых для водоподготовки, нами был разработан способ получения гранулированного сорбента из диатомита [2]. Гранулированный сорбент может быть получен в смесителе интенсивного типа, термообработан при 550 °С с сохранением адсорбционных свойств карьерного диатомита (величина избыточной адсорбции метиленового синего на полученном нами образце гранулированного сорбента составила 7.65 ± 0.75 мг/г). Также нами были испытаны образцы гранулированного сорбента из диатомита и дробленного кальцинированного при 1000 °С диатомита по методикам, приведенным в ГОСТ Р 51641-2000. Результаты испытаний приведены в таблице 1. В результате испытаний было обнаружено, что полученный нами гранулированный сорбент не уступает по химической стойкости и механической прочности дробленому кальцинированному при 1000 °С диатомиту и превосходит его по величине предельной адсорбции метиленового синего, тогда как его получение связано с более низкими энергозатратами и более технологично.

Можно сделать вывод, что гранулирование диатомита с дальнейшей обработкой при 550 °С имеет больше преимуществ как способ обработки

диатомита по сравнению с традиционным дроблением и кальцинированием породы при 1000 °С.

Таблица 1. Сравнение физико-химических свойств гранулированного сорбента из диатомита и дробленого кальцинированного при 1000 °С диатомита

Наименование показателя	Норма (по ГОСТ Р 51641-2000)	Дробленый кальцинированный при 1000 °С диатомит	Гранулированный сорбент из диатомита
1. Химическая стойкость в модельных растворах			
1.1 Прирост окисляемости, мг О ₂ /дм ³			
Дист. Н ₂ О	Не более 10	0	0
0.017 % р-р НСl		0	0
0.02 % р-р NaOH		4.5±0,5	2.5±0,5
0.05 % р-р NaCl		2.5±0,5	2.5±0,5
р-р Са(СlО) ₂ *		2.5±0,5	0
1.2 Прирост массовой концентрации кремниевой кислоты в пересчете на кремний, мг/дм ³			
Дист. Н ₂ О	Не более 10	7.10±0,10	4.43±0.77
0.017 % р-р НСl		6.00±0,10	9.96±1.75
0.02 % р-р NaOH		9.00±3,20	3.08±1.08
0.05 % р-р NaCl		5.12±0,08	5.78±1.48
р-р Са(СlО) ₂ *		7.02±0,02	5.72±1.22
1.3 Прирост сухого остатка, мг/дм ³			
Дист. Н ₂ О	Не более 20	30.0±18,0	0
0.017 % р-р НСl		31.0±14,0	2.0±0.5
0.02 % р-р NaOH		0	1.0±0.5
0.05 % р-р NaCl		0	0
р-р Са(СlО) ₂ *		40.0±10,0	0
1.4 Прирост суммарной массовой концентрации алюминия и железа в пересчете на оксиды (III), мг/дм ³			
Дист. Н ₂ О	Не более 2,0	2.07±0,28	1.31±0.80
0.017 % р-р НСl		1.90±0,58	1.88±0,04
0.02 % р-р NaOH		1.62±0,02	1.07±0.52
0.05 % р-р NaCl		0.92±0,39	1.47±1,24
р-р Са(СlО) ₂ *		0.93±0,92	1.89±0.39
2. Механическая прочность, %			
2.1 Измельчаемость	Не более 4	0.03±0.01	0.01±0.01
2.2 Истираемость	Не более 0,5	0.03±0.02	0.08±0.01

Литература

1. Ю.А. Убаськина, Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (2017), 123.
2. Ю.А. Убаськина, М.Б. Алехина, Бутлеровские сообщения (2020), **64**, 74.

BACTERICIDAL ZEOLITE ADSORBENTS: SYNERGISTIC EFFECTS

*Tsitsishvili V.G.¹, Panayotova M.I.², Dolaberidze N.M.¹, Mirdzveli N.A.¹,
Nijaradze M.O.¹, Amiridze Z.S.¹*

v.tsitsishvili@gmail.com

¹*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at Ivane Javakhishvili
Tbilisi State University, 1086, Tbilisi, Georgia (Saqartvelo)*

²*Department of Chemistry, University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700,
Sofia, Bulgaria*

The coronavirus pandemic has led to a sharp increase in both the consumption of disinfectants and interest in new antibacterial and antiviral substances. Among advanced materials, zeolites $M_x[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]mH_2O$, in which ions of alkali or alkaline-earth metals M are partially replaced by ions of a bioactive metal (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) are recognized as promising [1]. Studies that started at the beginning of the 21st century, continuing to this day and reflected in numerous publications, have shown that natural and synthetic zeolites enriched with bioactive metals exhibit antimicrobial activity against a wide range of microorganisms. It was found that the silver-containing zeolites are the most active, although the disadvantages of the use of silver ions were noted – silver is an expensive metal and Ag^+ is not stable in aqueous solutions, tends to be reduced to Ag^0 and reacts with sulfate and other anions forming insoluble salts.

Ag-, Cu-, and Zn-containing phillipsites [2] showed nearly the same bacteriostatic activity against *E. coli* – the diameter of inhibition zones of its growth was 18.6, 15.7, and 16.3 mm, respectively. A similar result was obtained for enriched analcimes – the diameter of the zones of inhibition of the growth of *E. coli* was 12.5, 10.1, and 9.5 mm for silver-, copper- and zinc-containing analcimes, respectively [3]. However, for the silver-containing synthetic zeolite A tested under the same conditions [3], the diameter of the zone of inhibition of the growth of *E. coli* (22.3 mm) significantly exceeded the values for copper- and zinc-containing forms, 8.4 and 3.2 mm, respectively.

Bacteriostatic properties of Ag-, Cu-, and Zn-containing heulandites (HEU) were determined using the cultures of Gram negative bacterium *Escherichia coli* (strain ATTC 8739), Gram positive bacteria *Staphylococcus aureus* (ATTC 6538) and *Bacillus subtilis* (ATTC 6633), fungal pathogenic yeast *Candida albicans* (ATTC

10231) and a fungus *Aspergillus niger* (ATTC 16404 – *A. brasiliensis*), results are given in the Table 1.

Table 1. Diameter (mm) of inhibition zones of the growth of microorganisms by native (HEU) and modified heulandites from Tedzami deposit, Rkoni plot, Eastern Georgia

Microorganism	Zeolite			
	HEU	Ag-HEU	Cu-HEU	Zn-HEU
<i>Escherichia coli</i>	0	21	15	0
<i>Staphylococcus aureus</i>	0	19	19	0
<i>Bacillus subtilis</i>	0	30	21 – 36*	19
<i>Candida albicans</i>	0	20.5	15	15*
<i>Aspergillus niger</i>	0	25	14*	17

* zone of secondary growth

The highest activity, as expected, is shown by the silver-containing form; copper-containing heulandite is inferior in activity; zinc-containing zeolite is active against *Bacillus subtilis* and *Aspergillus niger*, weak against *Candida albicans* and inactive against *E. coli* and staphylococcus. .

However, the picture of bacteriostatic activity, especially with the participation of the zinc-containing form, changes dramatically in the case of using mechanical mixtures of metal-containing heulandites, and this is shown in Figures 1-3.

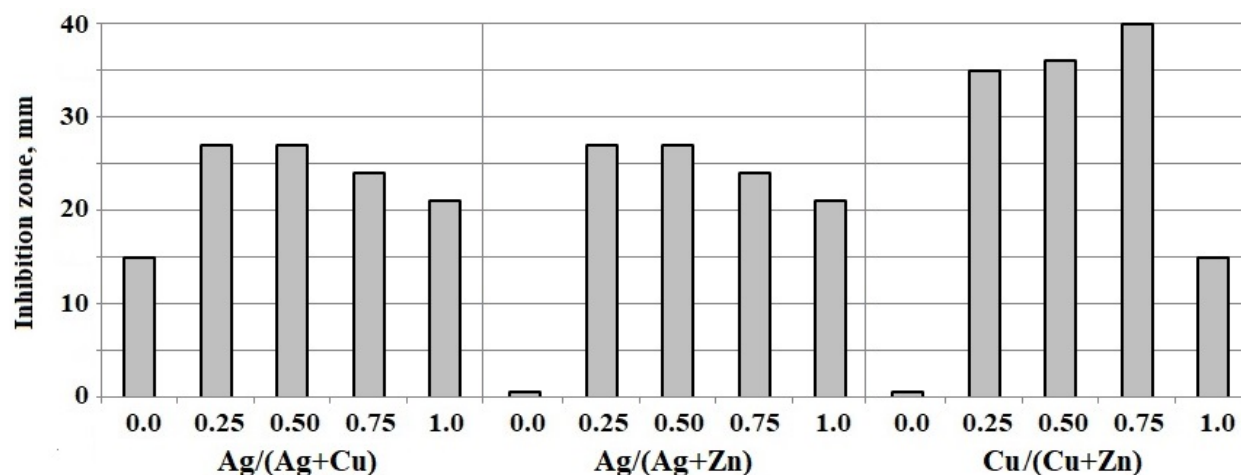


Fig.1. Inhibition zones of *E. coli* growth by Ag-, Cu-, Zn-HEUs and their mixtures.

Despite the fact that the zinc form Zn-HEU is inactive to *E. coli*, even a small addition of the silver or copper form dramatically increases the activity; the highest bacteriostatic activity is observed for the $\frac{1}{4}$ Zn-HEU + $\frac{3}{4}$ Cu-HEU mixture (Fig.1). The synergistic effect is also manifested in relation to Gram positive bacteria (Fig. 2), the mixtures $\frac{1}{4}$ Ag-HEU+ $\frac{3}{4}$ Cu-HEU, $\frac{1}{2}$ Ag-HEU+ $\frac{1}{2}$ Zn-HEU and $\frac{1}{4}$ Cu-HEU+ $\frac{3}{4}$ Zn-HEU

have the greatest activity against staphylococcus, and mixtures of copper and zinc forms are most effective against hay bacillus.

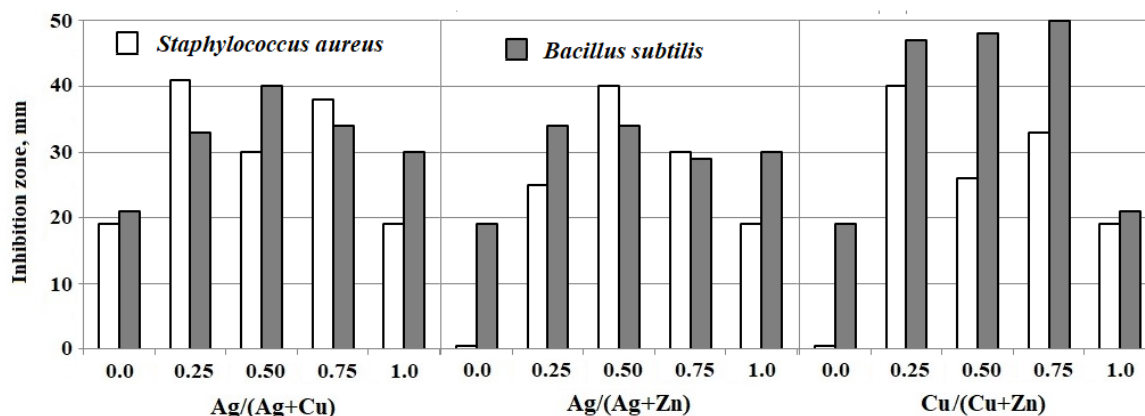


Fig.2. Inhibition of Gram positive bacteria by Ag-, Cu-, Zn-HEUs and their mixtures.

In inhibiting the growth of fungi (Fig.3), mixtures with the Ag-HEU show low activity, the most effective are mixtures of Cu-HEU and Zn-HEU, which is very important from a practical point of view.

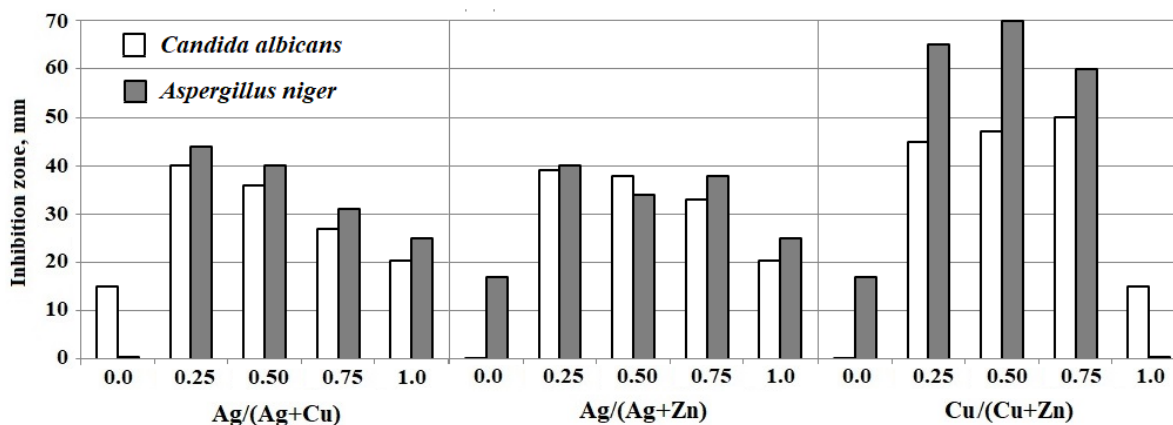


Fig.3. Inhibition of fungi growth by Ag-, Cu-, Zn-HEUs and their mixtures.

Acknowledgements

This work was supported by the the Georgia National Innovation Ecosystem (GENIE) Project, grant CARYS-19-442.

References

1. A.M. Díez-Pascual. Nanomaterials (2018) **8**, 359.
2. V.G. Tsitsishvili, N.M. Dolaberidze, M.O. Nijaradze, N.A. Mirdzveli, and Z.S. Amiridze. Chem. Phys. Techn. Surf. (2019) **10**(4), 327.
3. V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, N. Mirdzveli, M. Nijaradze, and Z. Amiridze. Bull. Georg. Natl. Acad. Sci. (2020) **14**(4), 25.

СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ LSX ВЫСОКОЙ ФАЗОВОЙ ЧИСТОТЫ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Гариева Г.Ф.¹, Павлова И.Н.², Абдрашитов Я.М.³

garieva_gf@mail.ru

¹ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ИСХЗК), г. Ишимбай, Россия

²Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), г. Уфа, Россия

³Стерлитамакский филиал БашГУ, г. Стерлитамак, Россия

Промышленные процессы адсорбционного разделения газовых смесей, в том числе и разделения воздуха, базируются на использовании микропористых адсорбентов. В настоящее время наиболее перспективными в этих процессах являются адсорбенты, полученные на основе цеолита LSX. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами А и X заключается в том, что в нем сочетается пористая структура, характерная для цеолита X и максимальное количество обменных катионов, присущее цеолиту А.

Данное исследование посвящено выяснению условий синтеза образцов высокодисперсного цеолита LSX с различным содержанием обменных катионов, таких как Na⁺, Li⁺, K⁺ и Ca²⁺- и изучению фазового состава, характеристик пористой структуры и адсорбционных свойств полученных обменных форм цеолита LSX.

Цеолит LSX синтезировали из реакционной смеси следующего состава: $(5.5 \div 5.7)Na_2O \times (1.5 \div 1.65)K_2O \times Al_2O_3 \times (2.0 \div 2.2)SiO_2 \times (122 \div 124)H_2O$. Для получения высокодисперсного образца цеолита NaKLSX реакционную смесь подвергали низкотемпературной выдержке при 30 °С в течение 24 часов. Кристаллизацию проводили сначала при 70 °С в течение 3 часов, затем при 98 °С в течение 2 часов.

Образец Na_(0.98)KLSX (0.98 – степень обмена катионов K⁺ на Na⁺) получен из исходной NaK-формы цеолита LSX ионным обменом в растворе NaCl. Эксперименты по ионному обмену проводили в изотермическом реакторе периодического действия при 70 °С, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию). Li⁺, K⁺ и Ca²⁺-

формы цеолита LSX синтезировали из его Na-формы, что позволило получить обменные формы цеолита LSX высокой степени кристалличности и максимальным содержанием обменных катионов.

Химический состав полученных алюмосиликатов анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15-50кВ, ток 20-1000 мкА, вакуум, коллиматор 3-5 мм). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV “Rigaku” в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков. Рентгенофазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных pdf 2 (Rigaku). Морфологию кристаллов изучали на электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV, ускоряющее напряжение – 20–30 кВ.

В результате проведенных исследований были синтезированы образцы высокодисперсного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности в Na, Li, K и Ca - формах. Определено, что получение обменных форм цеолита LSX приводит к уменьшению их предельного адсорбционного объема не более чем на 5–10% отн., что следует из результатов объемного заполнения парами воды и бензола при комнатной температуре. Установлено, что у Na, Li, K и Ca - форм цеолита LSX предельные адсорбционные объемы по углекислому газу значительно меньше, чем по парам воды и бензола, что вероятно обусловлено особенностью адсорбции углекислого газа на цеолитах, которая происходит в линейной ориентации за счет ион - дипольного взаимодействия между CO_2 и распределенных в пористой структуре обменных катионов

Работа выполнена в рамках гос. задания регистрационный номер: АААА-А19-119022290006-2 по теме «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов»

EFFECT OF MONO- AND DIVALENT EXTRA-FRAMEWORK CATIONS ON THE STRUCTURE AND ACCESSIBILITY OF POROSITY OF CHABAZITE ZEOLITES

Huan V. Doan¹, Ka Ming Leung², Asel Sartbaeva³, and Valeska P. Ting⁴

huan.doan@bristol.ac.uk

¹*School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, UK.*

²*Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Pokfulam, Hong Kong SAR, China.*

³*Department of Chemistry, University of Bath, Bath BA2 7AY, UK.*

⁴*Department of Mechanical Engineering, University of Bristol, Bristol BS8 1TR, UK*

Chabazite (CHA), one of the most common zeolite framework types, has a remarkable capacity to accommodate a wide range of different cations within the unique CHA framework. This has led to CHA being applied extensively in ion exchange, and studied for highly selective gas sorption, most notably through a trapdoor mechanism. Here, we report the systematic study of a series of six chabazite zeolites (*i.e.* K-CHA, Cs-CHA, Ca-CHA, Ba-CHA, Sr-CHA and Zn-CHA) obtained by subjecting the parent chabazite (KNaCHA) to exchange operations with cations of different valences and atomic radii. These samples were examined using numerous techniques and it was found that the difference in valence and size between extra-framework cations exert a significant effect on the abundance of these cations positioned in the framework, resulting in differing nitrogen sorption ability measured in the synthesised chabazite zeolites. These findings will help to understand how the zeolite counter-cation affects the ability of the CHA material to selectively sequester and separate gases through the use of the trapdoor mechanism.

References

1. J. W. Physick, D. J. Wales, S. H. R. Owens, J. Shang, P. A. Webley, T. J. Mays and V. P. Ting, *Chem. Eng. J.*, 2016, **288**, 161.
2. F. N. Ridha and P. A. Webley, *Sep. Purif. Technol.*, 2009, **67**, 336.
3. J. Shang, G. Li, R. Singh, P. Xiao, J. Z. Liu and P. A. Webley, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 12841.

PURIFICATION OF WASTEWATER OF GALVANIC PRODUCTION BY MODIFIED ZEOLITES

Pomazkina O.I.

olga_pomazkina@mail.ru

¹ *Irkutsk National Research Technical University,
664074 Irkutsk, Russia*

One of the main sources of pollution of natural waters with ions of heavy metals is wastewater from electroplating industries.

The environmental hazard of wastewater pollution by heavy metal ions can be prevented by implementing the following tasks: increasing the degree of wastewater treatment; using recovered metal ions; creation of a circulating water supply system.

The use of physicochemical methods combined with chemical precipitation makes it possible to extract valuable components from wastewater and reduce production losses quantitatively. In many cases, such treatment of industrial wastewater provides deep neutralization and makes it possible to reuse it in enterprises.

Adsorption-based cleaning methods are more promising than the above techniques because they almost completely extract pollutants from solutions with low concentrations. When choosing sorbents, the determining factors are their price, availability, cleaning efficiency, etc. Zeolites satisfy all of the above parameters. It is known that zeolites highly efficiently extract heavy metal ions from aqueous solutions and wastewater [1-3].

In order to achieve the maximum permissible discharge concentration, the wastewater treatment of galvanic production was carried out with zeolites modified with HCl [4,5]. The aim of this work was to study the adsorption of zinc(II) and chromium(III) ions from aqueous solutions by zeolites modified by HCl, as well as the possibility of using the zeolites for the treatment of wastewaters of the electroplating industry

The adsorption was studied on the model solutions, which were prepared using reagent grade $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The model solutions were prepared by dissolving the corresponding weighed amounts of the specified chemicals in distilled water. Here, the concentration of the heavy metal ions in the solutions corresponded to the real concentration of the pollutants at the outlet from an

electroplating workshop. The concentrations of zinc(II) and chromium(III) ions in the solutions were determined by standard procedures.

The adsorption of zinc(II) and chromium(III) ions by zeolites modified by HCl was studied. The adsorption equilibrium corresponding to the constancy of the composition of the concentrations of metal ions in the adsorbate–zeolite system was 90 min. The isotherms of adsorption of zinc(II) ions in a temperature range of 298–318 K at pH 5.6–5.8 (Fig. 1) were obtained. The effect of temperature on the adsorption of chromium(III) ions was studied. Figure 2 shows the obtained isotherms in a range of 298–318 K at pH 7.6–7.9.

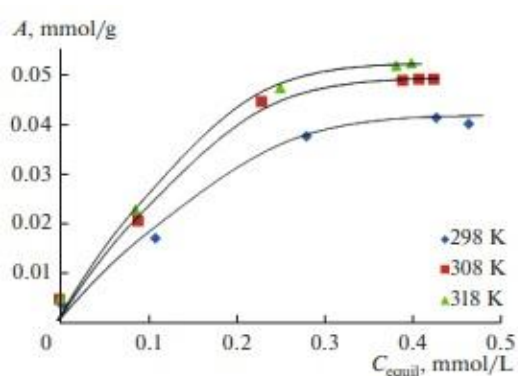


Fig. 1. Isotherms of adsorption of zinc(II) ions.

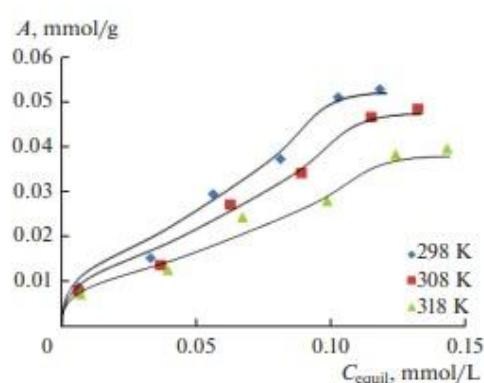


Fig. 2. Isotherms of adsorption of chromium(III) ions

The zeolites modified by HCl were used in the sorption treatment of the wastewaters of the electroplating industry. Table 1 summarizes the obtained results.

Table 1. Results of sorption treatment of wastewaters

HMI	Initial concentration, mg/L	Concentration after treatment, mg/L	Efficiency of treatment, %
Zinc(II)	1.51	0.02	98.7
Chromium(III)	1.35	0.03	97.8
pH	8.5-9.5	7.3–7.6	-

The use of modified zeolites to purify industrial wastewaters of the electroplating industry made it possible to decrease the concentration of zinc(II) ions to 0.02 mg/L and chromium(III) – to 0.03 mg/L. Here, the efficiency of the treatment is over 97%.

References

1. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N. Adsorption of copper(II) ions by calcium heulandite. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2015) **51**, 518. DOI: 10.1134/S2070205115040267

2. Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I. Investigation of adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicate *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2016) **52**, 438. DOI: 10.1134/S2070205116030102
3. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N. Adsorption of nickel(II) cations by natural zeolites. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2014) **50**, 312. DOI: 10.1134/S2070205114030113
4. Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N. Development of the zeolite-adsorption process for electroplating wastewater treatment. *Journal of Water Chemistry and Technology.* 2014. V. 36. N 6. pp. 303-308. DOI: 10.3103/S1063455X14060083
5. Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions by modified aluminosilicates // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2017. V. 53. N 6. pp. 999-1004. DOI: 10.1134/S2070205117060259

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н.

chuginovsasha1996@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», 664074 г. Иркутск, Россия

Одной из важнейших экологических проблем является загрязнение сточных и поверхностных вод промышленными, сельскохозяйственными и бытовыми отходами, содержащими тяжелые металлы. Нарушение санитарных норм питьевых и сельскохозяйственных водных ресурсов фиксируются как в развивающихся, так и в развитых странах [1–3].

В настоящем широкое распространение получили сорбционные методы очистки. В качестве адсорбентов находят применение различные природные и синтетические углеродистые, органические и минеральные материалы. Отдельного внимания, как доступные и дешевые сорбенты, заслуживают природные минералы цеолитовой структуры, большими запасами которых обладает Россия.

Однако природные цеолиты характеризуются относительно низкой адсорбционной емкостью, селективностью и гидрофобностью, и, поэтому, нуждаются в модифицировании. В качестве модификатора поверхности цеолита можно использовать азот- и серосодержащие соединения, обеспечивающие донорно-акцепторное связывание ионов тяжелых металлов в комплексные соединения. При этом прочность закрепления модификатора и гидрофобность адсорбента можно достичь с использованием кремнийорганических соединений.

Цель работы: исследование адсорбционной способности цеолита, модифицированного кремнийорганическим соединением, по отношению к ионам Cu (II), Co (II) и Ni (II) в водных растворах. Объектом исследования был гейландит кальция $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В качестве модификатора нами был использован 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазид, синтезированный из 1-(3-аминопропил) триэтоксисилана и тиосемикарбазида в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

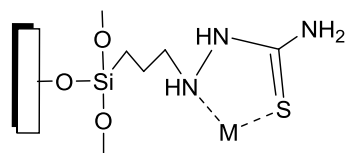
Иммобилизация модификатора на поверхности цеолита осуществлялась путем смешивания модификатора, растворенного в гексане, и природного цеолита в течение 1 ч. при температуре 50 °С. Закрепление модификатора на цеолите протекает с образованием силанола при гидролизе модификатора. Целевая реакция, осуществляемая только на поверхности цеолита, обеспечивается влагой, связанной в цеолите, в то время как водно-спиртовой раствор ведет к сильному увеличению скорости гидролитической поликонденсации в объеме и получению механической смеси цеолита и продукта поликонденсации. Данные элементного анализа и электронной микроскопии указывают на полное покрытие цеолита слоем модификатора.

Изучение адсорбции ионов осуществляли на модельных водных растворах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Начальная концентрация металла 100 мг/л, масса адсорбента 100 мг, время контакта 1 час, pH=5, температура 25 °С. Равновесную концентрацию ионов металлов определяли спектрофотометрическим методом. Как видно из таблицы 1, в которой отражены адсорбционная способность природного и модифицированного цеолита, модификация кремнийорганическим аппретом приводит к существенному повышению адсорбционной емкости по ионам Ni (II), Cu (II) и Co (II).

Таблица 1. Значения адсорбционных емкостей для природного и модифицированного цеолита.

Ионы тяжелых металлов	Адсорбционная емкость, мг/г	
	Природный цеолит [4, 5]	Модифицированный цеолит
Cu(II)	4.8	29.5
Co(II)	5.6	24.9
Ni(II)	5.9	16.6

Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов соответствуют моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Адсорбция ионов протекает на неоднородной поверхности по преимущественно комплексному механизму с образованием хелатного монослоя адсорбата на внешней поверхности, по схеме на рисунке 1. Представленный механизм хемосорбции подтверждают данные элементного картирования, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии.



M = Cu(II), Co(II), Ni(II)

Рис. 1. Схема образования хелатных комплексов ионов металлов на поверхности модифицированного цеолита

Таким образом, модификация поверхности природного гейландита 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазидом позволяет увеличить адсорбционную емкость данного цеолита по ионам меди, кобальта и никеля с образованием хелатных комплексов, которые могут быть востребованы в медицине в качестве антисептиков.

Литература

1. Afroz R., Masud M.M., Akhtar R., Duasa J.B. Water pollution: Challenges and future direction for water resource management policies in Malaysia. *Environ.Urban ASIA*. (2014) **5**, 63.
2. Thomes M.W., Vaezzadeh V., Zakaria M.P., Bong C.W. Use of sterols and linear alkylbenzenes as molecular markers of sewage pollution in Southeast Asia. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019) 1-26.
3. Hoi H.T. Current situation of water pollution in Vietnam and some recommendations. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* (2020) N 442.
4. Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Y.N. Adsorption of copper(II) ions by calcium heulandite. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2015) **51**, 518
5. Filatova E.G., Pozhidaev Y.N., Pomazkina O.I. Investigation of adsorption of heavy metal ions by natural aluminosilicate *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* (2016) **52**, 438.

ДИНАМИКА И КИНЕТИКА АДсорбЦИИ О-КСИЛОЛА СМЕШАННЫМ СОрБЕНТОМ

Цветнов М.А., Моргун Н.П.

tsvetnov.ma@dvfu.ru

Дальневосточный федеральный университет, 690922, Владивосток, Россия

Одной из актуальных задач практики использования сорбционных процессов остается очистка водных сред от углеводородных загрязнителей. Эффективность используемых для этого адсорбентов необходимо проверять в условиях максимально приближенных к реальным. Для этого нами была исследована сорбция о-ксилола на смешанном образце из сибунита П-709 и цеолита Чугуевского месторождения Приморского края в отношении 1:1 по массе в динамических условиях, а также и кинетика.

Высоту (L) работающего слоя (зоны массопередачи) определяли из фронтальных выходных кривых по уравнению Майклса-Трейбла, коэффициент массопередачи рассчитывали по методу [1, 2], необходимые для этого изотермы адсорбции, были получены нами ранее [3]. Полученные фронтальные насыщения и вымывания о-ксилола на смешанном сорбенте при скорости потока 1,6 мл/мин представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

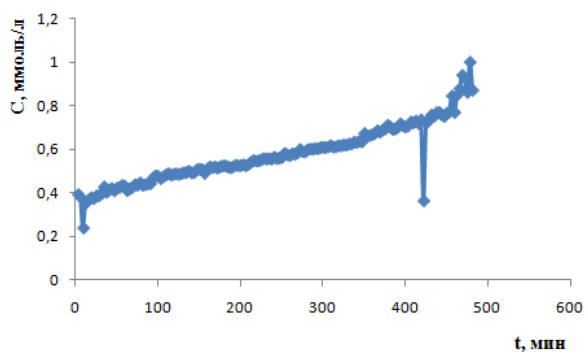


Рис. 1 – Фронтальная кривая насыщения о-ксилола на смешанном сорбенте

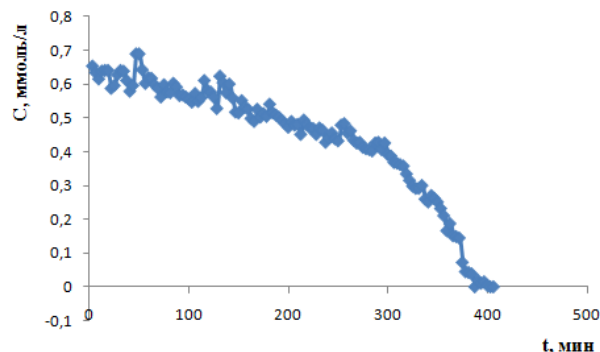


Рис. 2 – Фронтальная кривая вымывания о-ксилола на смешанном сорбенте

Рассчитанные внутридиффузионные (β^*) и внешнедиффузионные (β) коэффициенты массопереноса приведены в таблице 1. Процессы насыщения и вымывания на исследованных образцах при скорости 1,6 мл/мин лимитируются внешнедиффузионной стадией.

Таблица 1 – Коэффициенты массопереноса

Образец	Насыщение		Вымывание	
	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹	β , мин ⁻¹	β^* , мин ⁻¹
П709	0.00745	0.050161	0.000811	0.000628
Цеолит	0.014175	0.000986	0.001488	0.000932
П709+цеолит(1:1)	0.012057	0.008913	0.012057	0.011496

Параметры работающего слоя сорбента представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры работающего слоя сорбента

Образец	Насыщение		Вымывание	
	L, мм	α	L, мм	α
П709	112.9	0.026275	210.4	0.0532
Цеолит	117.6	0.015125	201.6	0.067625
П709+цеолит(1:1)	117.6	0.029875	109.6	0.040875

В процессах насыщения длина работающего слоя, степень использования сорбента (α) приблизительно одинакова для разных образцов, а в процессах вымывания длина работающего слоя на смешанном сорбенте уменьшается почти в двое, а степень использования сорбента меняется слабо для разных образцов.

Для полученных кривых кинетики адсорбции о-ксилола на изученных образцах был проведен корреляционный анализ по известным уравнениям адсорбции (псевдопервого и псевдвторого порядка). Полученные коэффициенты достоверности аппроксимации по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Корреляционный анализ кривых кинетики адсорбции

Образец	Уравнение адсорбции	
	Псевдопервый порядок	Псевдвторой порядок
П-709	0.5574	0.9218
Цеолит	0.0093	0.9425
П709+цеолит(1:1)	0.022	0.9783

Адсорбция всеми образцами сорбентов лучше описывается моделью псевдвторого порядка. Данное уравнение учитывает не только взаимодействия в системе сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых молекул поглощаемого вещества.

Литература

1. Джангиров Д.Г., Рода И.Г., Муратов М.А. Химия и технология воды. (1991) **13**, 1083.
2. Якимова Т.И., Мартич В. Е., Мамченко А. В. Химия и технология воды. (1988) **10**, 294.
3. Цветнов М.А., Колмаков С.А., Моргун Н.П., Хабалов В.В. Адсорбция оксилола из водных растворов сорбентами разной природы. Материалы III Всероссийской конференции с международным участием Актуальные проблемы адсорбции 17–21 октября 2016 года, Москва, Россия, Москва–Клязьма, 2016, с.145–146.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО- БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУМАГОПОДОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН И ЦЕОЛИТОВ

*Смирнов А.Е.¹, Дубовый В.К.², Суслов Г.А.², Креницын Н.А.²,
Богданович Н.И.³*

¹ЗАО ПГ «Безопасные Технологии», 197342, г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 191186, г. Санкт-Петербург, Россия

³Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 163002, г. Архангельск, Россия

Наиболее распространенным методом обезвреживания летучих органических соединений (ЛОС) традиционно является термический дожиг. В этом случае загрязненный поток нагревается до 700-1200 °С в присутствии кислорода, что позволяет обезвредить подавляющее большинство загрязнителей. Недостатком метода являются затраты на дополнительное топливо и образование вторичных загрязнителей типа NO_x, SO₂ и др.

Наиболее эффективным способом решения данной проблемы является каталитический дожиг ЛОС, позволяющий полностью окислить органику, при температурах от 100...120 °С. Важнейшими элементами каталитической установки очистки являются: 1) катализатор, 2) блок концентрирования ЛОС в случае его низкого содержания в газовом потоке; 3) блок рекуперации тепла, обеспечивающий подогрев смеси перед подачей в слой катализатора.

ПГ «Безопасные Технологии» совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, завершило НИОКР по созданию модельного ряда эффективных установок обезвреживания ЛОС. Для этого разработан уникальный стекловолкнистый катализатор с ультранизким содержанием платины.

Катализатор характеризуется нанометровыми размерами активных кластеров платины, расположенных в поверхностном слое стекловолокна. Особенности строения катализатора и природы носителя обеспечивают его высокую активность, повышенную стойкость к ядам (S, Si) и термостойкость (до 1000 °С).

Важным элементом установок является роторный концентратор, который необходим для обработки низкоконтрированных газовых потоков большого объема. Роторный концентратор представляет собой каналный блок из сорбционного материала, заменяющий систему из нескольких адсорберов и работающий непрерывно. Концентрирование производится за счет разности расходов обрабатываемого газа и газа регенерации.

В рамках НИОКТР также разработаны: пластинчатый теплообменник, позволяющий выдерживать высокие температуры и имеющий низкую себестоимость; рабочие образцы роторов на основе керамических сотовых блоков (кордиерита) с нанесенным на поверхность гидрофобным цеолитом.

Совместно с Санкт-Петербургским государственным университетом промышленных технологий и дизайна разработаны перспективные негорючие бумагоподобные материалы на основе минеральных волокон и синтетических цеолитов. Важной особенностью разработанных материалов является метод производства – цеолит вносится в массу волокон уже на этапе изготовления. По сравнению с существующими методами нанесения цеолитов на готовые структуры из керамики или бумагоподобных материалов это обеспечивает лучшую удерживаемость цеолита на носителе, меньшую тепловую инерцию материала. В ближайшем будущем на основе полученных материалов планируется изготовление опытных образцов роторов для концентраторов ЛОС с целью их последующей испытаний и освоения в производстве.

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Постановление Правительства РФ №218 от 09.04.2010 (Договор № 03.G25.31.0221 от 03.03.2017).

СОРБЦИОННЫЙ ОТКЛИК ПРИРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СЛОИСТЫХ ГЛИН НА ОБРАБОТКУ ЭМП СВЧ, СИМП И ПРИ ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ЧЕРЕДОВАНИИ

*Бельчинская Л.И.¹, Жужукин К.В.¹, Ходосова Н.А.¹, Новикова Л.А.¹,
Жабин А.В.²*

chem@vgtu.vrn.ru

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», 394087 г. Воронеж, Россия

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, Россия

Изучается сорбционный отклик алюмосиликатов слоистой (монтмориллонит, Мт) и слоисто-ленточной (палыгорскит, Пт) структур при воздействии слабого импульсного магнитного поля (СИМП), микроволновой активации (ЭМП СВЧ) и последовательного воздействия в различной очерёдности СИМП и СВЧ. В качестве сорбционного индикатора использовали формальдегид при сорбции из 1% водного раствора. Особенности структуры и наличие зарядов имеет решающее значение для данного исследования. Основным элементом кристаллической структуры Мт является трехэтажный силикатный пакет, включающий две сочлененные наружные тетраэдрические сетки и одну внутреннюю октаэдрическую [1]. Размер пор в исходном Мт: 4–7 нм. Основными активными центрами монтмориллонита являются обменные катионы, гидроксильные группы, а также координационно-ненасыщенные ионы Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} . Внеслоевые катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ компенсируют отрицательный заряд и координационно связывают молекулы воды [2]. Избыточный положительный заряд октаэдрической сетки уравнивается отрицательным зарядом тетраэдрической сетки, обусловленным повышенным замещением Si^{+4} на Al^{3+} . Исследуемый образец включает 53% Мт, содержание железа в виде суммы $Fe_2O_3 + FeO = 2,93\%$.

Палыгорскит является водным алюмосиликатом магния слоисто-ленточного волокнистого строения. В структуре палыгорскита два кремнекислородных элемента противоположно повернуты друг к другу вершинами тетраэдров, которые соединяются в ленты ионами Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} в октаэдрической координации. Октаэдрические ленты параллельны

тетраэдрическим слоям. Вода в палыгорските связана активными электроотрицательными центрами в виде групп ОН, атомов кислорода и обменными катионами, расположенными на поверхности каналов кристаллов. Слоисто-ленточная кристаллическая структура палыгорскита образует цеолитоподобные каналы с размерами 0.64×0.37 нм. Обменные катионы практически не влияют на гидрофильность палыгорскита, т.к. эффект гидратации обменных катионов незначителен. Образец палыгорскита состоит на 80% из палыгорскита и на 20% из кварца. Содержание в образце железа в виде Fe₂O₃ составляет 8.23%.

Для магнитоактивации слоистых алюмосиликатов слабым импульсным магнитным полем (СИМП) использовали генератор, обеспечивающий амплитуду магнитного поля 71 мТл, время активации 30 секунд. Адсорбцию проводили непосредственно после воздействия СИМП и через 48 часов после обработки. Микроволновую активацию сорбентов осуществляли в бытовой СВЧ печи мощностью 1100 Вт в течении 4 минут. Исследованы возможные изменения под воздействием СИМП атомного строения порошкообразных образцов алюмосиликатов методами рентгеновской дифракции и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Сорбцию формальдегида исследуемыми алюмосиликатами определяли сульфитным методом.

При микроволновой обработке происходят противоположные процессы: изменение структуры при дегидратации и дегидроксилировании, разрыв водородных связей между соседними молекулами воды и удаление основной массы воды из межпакетного пространства монтмориллонита. При этом сорбционная активность слоистых силикатов повышается. Однако при микроволновом воздействии происходит, согласно [2], агрегация частиц и уменьшение степени дисперсности и соответственно адсорбции формальдегида на Мт и Пт. В результате протекания противоположных процессов адсорбция на алюмосиликатах возрастает и в большей степени на Мт (в 1.98 раз в сравнении с Пт, для которого наблюдается увеличение в 1.5 раза).

Результаты магнитоактивации Мт и Пт в СИМП более значительны на Мт (повышение сорбции в 2.3 и 1.7 раза, соответственно). При обработке Мт и Пт СИМП происходит диспергирование частиц [2] и повышение сорбционной

ёмкости. На сорбционный процесс влияет в большой степени неравновесное состояние магнитообработанных структурных систем исследуемых образцов и различной магниточувствительности их атомных подсистем. Последовательность обработки СВЧ и СИМП также приводит к более интенсивной сорбции (в 2.86 на Мт и 2.14 раз на Пт). Через 48 часов после облучения Мт в СИМП наблюдается экстремальное возрастание сорбции до 20.9 раз, в то время как на Пт этот процесс увеличивается всего в 1.97 раза. В Пт очень мало замещенных катионов, поэтому поверхностный заряд на частицах невелик, что отражается на снижении сорбционного отклика Пт в сравнении с Мт. Через 48 часов после воздействия СВЧ и СИМП адсорбция формальдегида изменяется незначительно (до 21.6 раза на Мт и до 1.87 раза на Пт). Изменение последовательности воздействия (СИМП, СВЧ) приводит к меньшему возрастанию сорбционных процессов как на Мт (до 2.3 раза), так и на Пт (до 1.32 раза). Подтверждением влияния СИМП на атомную подсистему являются результаты ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии [3]. Установлено восстановление стехиометрии субоксидов кремния $\text{SiO}_{1.8}$ в SiO_2 в составе Пт и отсутствие стехиометрии в Мт в виде субоксида кремния $\text{SiO}_{1.8}$ с многочисленными кислородными вакансиями, вероятно выполняющими роль дополнительных активных сорбционных центров.

Не установлена прямая зависимость между количественным содержанием оксидов железа в глинистых магнитоактивированных образцах и сорбцией формальдегида.

Литература

1. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев : Наукова думка, 1975. – 351 с
2. Л. И. Бельчинская, М. В. Анисимов, Н. А. Ходосова, и др., Поверхностные характеристики магнитоактивированного клиноптилолита, Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020, том 56, № 6, с. 601–6063.
3. Л. И. Бельчинская, К. В. Жужукин, К. А. Барков и др. Конденсированные среды и межфазные границы, 2020, 22(1), с.18–27.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии V.4 2.15.4.М

ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОПОДОБНОЙ ГЛИНЫ БЕЛГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Везенцев А.И., Воловичева Н.А.

vesentsev@bsu.edu.ru

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015, г. Белгород, Россия*

Сопряженное с дальнейшим возрастающим загрязнением окружающей среды распространение заболеваемости людей может быть значительно сокращено при выведении патогенов из организма человека. При этом с практической и научной точек зрения целесообразно совместное рассмотрение экологических вопросов по предотвращению риска заражения патогенами человека и загрязнения объектов окружающей среды. В настоящее время разработаны и успешно внедрены в практику сорбционно-активные материалы, показывающие высокую эффективность при детоксикации как природных сред, так и организма человека [1–3]. Однако актуальной задачей остаются расширение сырьевой базы и усовершенствование способов повышения сорбционной активности материалов.

В рамках настоящей работы дана оценка пригодности местной глины Белгородской области, содержащей в своем составе высокодисперсный сорбционно-активный гидроалюмосиликат монтмориллонит в количестве 60,0 – 67,0 масс. %, для очистки и обеззараживания вод от некоторых патогенных микроорганизмов. В качестве модельных тест-систем использованы: кишечная палочка ОШ, сальмонелла тифимуриум и шигелла Зонне. В качестве модели водной среды использовали пробы автоклавированной водопроводной воды, освобожденной от контаминирующих вирусов и бактерий. В исследуемую воду вносили определенную дозу бактерий для достижения степени загрязнения, соответствующей реально складывающейся вблизи больших населенных мест.

Вносимый сорбент (нативная и кислотоактивированная формы глины месторождения «Поляна», Шебекинского района Белгородской области) подвергался предварительному измельчению и стерилизации при температуре 160–170 °С в течение 60 минут. Процесс проводили в статических условиях с последующим отделением сорбента из водной среды при центрифугировании.

Содержание бактерий в водной среде определяли методом серийных разведений с последующим подсчетом колоний на плотных селективных средах.

При изучении сорбционной активности экспериментальных материалов по отношению к бактериальным клеткам кишечной палочки (начальное содержание $6.1 \cdot 10^8$ КОЕ/мл) установлено, что эффективность сорбции составляет 57 – 62 % для нативной формы и 96 % для кислотоактивированной формы глины месторождения «Поляна».

Уровень связывания шигелл Зонне составлял $1.63 - 1.95 \cdot 10^5$ КОЕ/мг сорбента при начальной концентрации микроорганизмов в суспензии, равной $3.6 \cdot 10^6$ КОЕ/мл. При этом наибольшую активность в отношении указанных микроорганизмов также проявила глина, подвергнутая предварительной кислотной обработке. Эффективность указанного материала составила 94.4 %, в то время, как нативный образец показал результат, равный 72 %.

Как и в предыдущих экспериментах, уровень связывания сальмонелл тифимуриум оказался более высоким у кислотообработанной Полянской глины и достигал практически 99 %.

Для всех исследованных микроорганизмов проведена дополнительная экспериментальная работа по оценке эффективности связывания бактериальных клеток при разбавлении исходных глинистых суспензий. Показано, что разбавление суспензий приводило к увеличению удельной сорбционной активности как нативной, так и кислотообработанной форм глины по отношению ко всем исследованным микроорганизмам.

Таким образом выявлено, что исследованное глинистое сырье месторождения Поляна, имеющее в качестве основного породообразующего минерала монтмориллонит, обладает достаточно высокой сорбционной активностью по отношению к изученным патогенным микроорганизмам. При этом наибольшее сродство к клеткам бактерий кишечной группы проявил образец, подвергнутый предварительной кислотной обработке. Эффективность сорбции зависит как от количественного содержания клеток патогенных микроорганизмов, так и от концентрации сорбента в суспензии. Полученные результаты показывают перспективность использования глины указанного

месторождения Белгородской области как сырья для разработки сорбционных материалов, обладающих антибактериальными свойствами.

Литература

1. И.В. Ларионов, О.В. Рыбальченко, О.Г. Орлова, И.Л. Потокин, Т.П. Сушко, Т.А. Хрущева, А.Г. Болдырев. Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 6. С. 792 – 798.
2. А.А. Новокшенов, Н.В. Соколова. Вопросы современной педиатрии. 2011. Т. 10 (1). С. 140 – 147.
3. В. И. Ильин. Технологические процессы и способы очистки производственных сточных вод. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 103 с.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА ДИАТОМИТЕ И ДВУОКИСИ ТИТАНА

Зеленцов В.И.¹, Дацко Т.Я.¹, Смолянский А.С.²

vzelen@yandex.ru

¹Институт Прикладной Физики, МД-2028 г. Кишинёв, Республика Молдова,

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Россия

В работе изучены кинетические закономерности адсорбции красителя «метиленовой голубой» (МГ) из водного раствора на диатомите (Д), диоксиде титана TiO_2 и для сравнения – на нано композите диатомит/ TiO_2 – (ДДТ). В качестве сорбентов в работе использованы диатомит Вышкауцкого месторождения (Молдова). Диоксид титана синтезировали золь-гель методом гидролизом тетра хлорида титана. Использовались фракции – 0.25мм. Опыты по адсорбции МГ проводили в статических условиях. Особенности приготовления образцов и методика сорбции МГ на Д, TiO_2 и композите ДДТ рассмотрены ранее [1].

Интегральные кинетические кривые сорбции МГ из водных растворов, по данным которых определены емкости сорбентов и которые служили для расчета параметров кинетических моделей [2] псевдо первого и псевдо второго порядка, Вебера - Морриса и Еловича показаны на Рис.1. Установлено, что на всем интервале времени кривые сорбции МГ на Д идут выше, чем на TiO_2 , несмотря на большую величину удельной поверхности последнего (36.4 и 128.4 m^2/g . соответственно для Д и TiO_2).

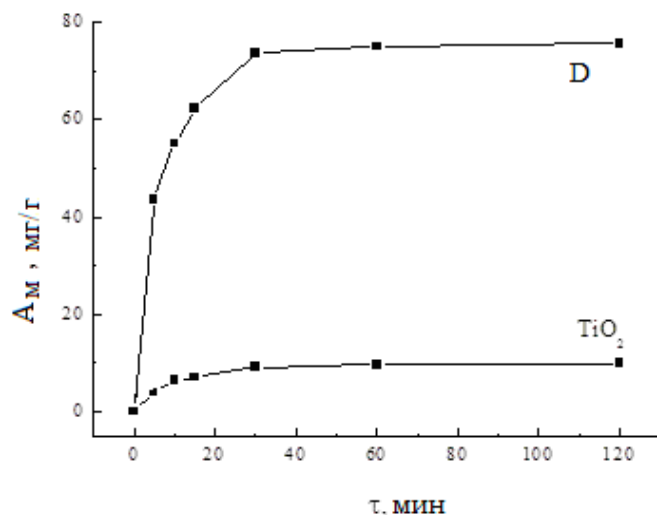


Рис.1. Интегральные кривые сорбции метиленового голубого на диатомите Д и TiO_2 : масса -0.1 г, объем раствора - 50 мл, pH-7.4, температура -20°C, концентрация МГ- 150 мг/л.

Это связано как с разной природой образцов и разной их пористой структурой (диатомит - макропористый образец, а TiO_2 – мезо пористый, с небольшим количеством микропор), так и тем, что на поверхности диатомита находятся много функциональных групп (силанольных, силоксановых, гидроксильных и другие структурные элементы - кремний, алюминий, железо и др.), которые служили сорбционными центрами адсорбции для метиленового голубого. Установлено, что в первые 5 минут скорость сорбции МГ на Д в 9.5 раз превышает таковую для TiO_2 , что говорит о большом сродстве диатомита к МГ. К 30 минутам степень удаления МГ для обоих образцов составляет более 92 %. По данным кривых время установления равновесия принимали 120 минут.

Анализ всех кинетических моделей показал, что экспериментальные результаты могут быть аппроксимированы наилучшим образом в координатах уравнения кинетики псевдо второго порядка [3], Рис.2.

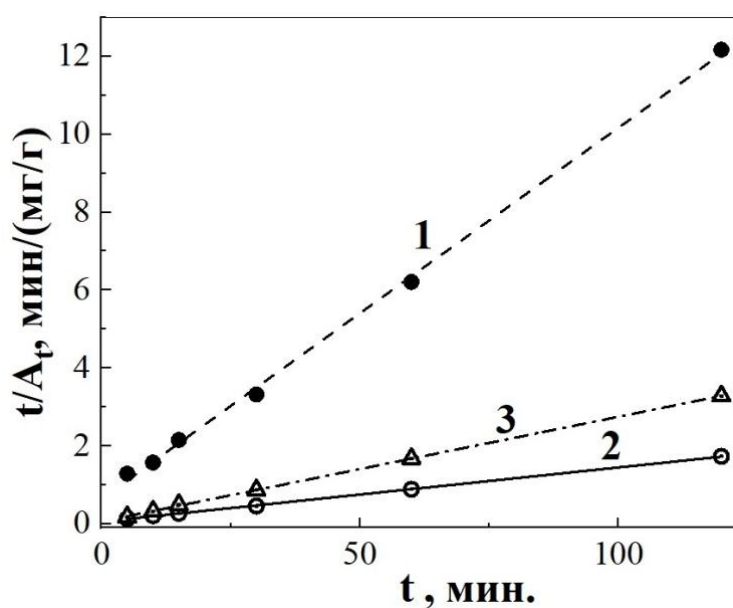


Рис.2. Линейзация модели сорбции МГ псевдо-второго порядка на образцах Д(1), TiO_2 (2) и ДДТ(3). Прямые линии построены методом наименьших квадратов.

Из наклона прямых и их пересечения с осью ординат находили значения $1/A_{max}$, $1/(k_2 \cdot A_{max}^2)$ и вычисляли параметры модели A_{max} и k_2 (таблица), где A_{max} , A_t , мг/г – значения максимальной и текущей сорбции МГ; t , мин. – время эксперимента, k_2 , г/(мг*мин) – константа скорости. Установлено, что рассчитанные значения A_{max} близки к опытным данным, коэффициенты корреляции больше 0.99 и средние ошибки определения величин сорбции A_t меньше 5%.

Таблица: значения параметров регрессии в кинетическом уравнении псевдо второго порядка характеризующем сорбцию МГ на диатомите, TiO₂ и на композите диатомит/TiO₂.

Наименование	A	B	R	A _{max} , мг/г	k ₂ , г/(мг*мин)
Диатомит	0.061±0.006	0.014±1.1·10 ⁻⁴	0.99975	71.99±0.57	(3.16±0.32)·10 ⁻³
TiO ₂	0.648±0.091	0.095±0.02	0.99887	10.51±0.18	(13.98±1.96)·10 ⁻³
Диатомит/TiO ₂	0.066±0.010	0.027±1.8·10 ⁻⁴	0.99981	37.24±0.26	(10.97±1.74)·10 ⁻³

Так как процесс сорбции следует модели псевдовторого порядка, то это предполагает, что лимитирующей стадией процесса адсорбции МГ из водного раствора на диатомите, TiO₂ и композите ДДТ является хемосорбция.

Этот вывод согласуется с результатами ряда исследований, посвящённых изучению кинетики сорбции МГ на диатомите и других сорбентах [4,5]. В пользу этого свидетельствуют данные по десорбции МГ с поверхности образцов: при одинаковых условиях процесса с поверхности диатомита и ДДТ десорбируется менее 2-х % МГ. В случае TiO₂, около 20 % МГ уходит в раствор с поверхности образца, указывая, что, наряду с хемосорбцией, в системе TiO₂ - МГ имеет место и физическая адсорбция.

Показана применимость уравнения Еловича [2]

$$At = A_{max} * [(1/\beta) * \ln \alpha \beta + (1/\beta) * \ln t]$$

для описания сорбции МГ на исследованных образцах в интервале сорбции 0–90 минут, рассчитаны параметры модели α и β . Хорошие соответствия рассчитанных величин сорбции МГ At и опытных данных (средние ошибки не превышают 10 %), свидетельствует, что данная модель, указывающая на диффузионный характер сорбции, применима и для систем Д-МГ и TiO₂-МГ. Обработка кинетических данных сорбции МГ на образцах Д и TiO₂ по модели Вебера - Морриса показала, что в начальный период сорбции процесс лимитируется внешней диффузией, а в дальнейшем все больший вклад в адсорбцию вносит внутри частичная диффузия. На это указывает двухступенчатые прямые, которые не проходят через начало координат и которые описываются уравнением $At = K_{вн} * t^{1/2} + C$, где $K_{вн}$ – константа

внутричастичной диффузии, (г/мг*мин), C – постоянная указывающая на толщину жидкой пленки, прилегающей к поверхности частиц.

Таким образом, обработка данных адсорбции МГ на образцах Д и TiO_2 вышеизложенными кинетическими моделями, показала, что в процессе сорбции имеет место суммарный эффект диффузии и химической реакции.

Настоящее исследование было проведено в рамках институтского проекта ANCD 20.80009.5007.06 (2020 – 2023) и при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки Российской Федерации (государственное задание от 01.01.2020 № FSSM-2020-0004).

Литература

1. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I., Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – (2019) **55**, 655.
2. Hui Qiu, Li L.V., Bing-Cai Pan, Qing-Jian Zhang, Wei-ming Zhang, Zhang, J. Zhejiang Univ. Sci A. (2009) **10**, 716.
3. Mohammad A.Al-Ghouti, Majeda A.M. Khraisheh, Mohammad N.M.Ahmad, Stephen Allen, J. Hazard. Mater. (2009) **165**, 589.
4. Benjelloun M., Miyah Y., Evrendilek G.A., Zerrouq F., Lairini S. Arab. J. Chem. (2021) **14**, 103031
5. Kumar V. K., Ramamurthi V., Sivanesan S. J. Coll. Interface Sci. (2005) **284**, 14.

СИЛИКАТНЫЙ СОРБЕНТ ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ

*Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Сомова С.Н., Гордиенко П.С.,
Паротькина Ю.А.*

yarusova_10@mail.ru

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

Среди многообразия силикатных неорганических сорбентов, используемых для извлечения различных поллютантов из водных сред, в отечественной и зарубежной литературе уделяется внимание материалам на основе силикатов $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$ и гидросиликатов $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2\cdot p\text{H}_2\text{O}$ кальция [1–3]. Как кремнийсодержащее сырье для получения силикатов кальция, определенный интерес представляют отходы производства риса в виде шелухи и соломы, образующиеся при производстве риса в большом количестве.

В обзоре [4] выполнен анализ большого количества работ, связанных с получением сорбентов путем химической и биологической модификации рисовой шелухи и соломы. В целом, анализ научно-технической литературы показывает, что работ по получению силикатов кальция из рисовой соломы (по сравнению с рисовой шелухой) немного. Ранее [5, 6] были предложены способы получения волластонита CaSiO_3 из рисовой соломы.

Целью данной работы является получение сорбента на основе силиката кальция из рисовой соломы и исследование сорбционных свойств полученного материала по отношению к ионам Sr^{2+} .

Солому измельчали на части длиной 10–50 мм, промывали водой и сушили на воздухе. Затем навеску сырья обрабатывали 1 М раствором гидроксида натрия при 90°C в течение 1 ч. Твердый остаток соломы (который далее может быть использован как сырье для получения целлюлозных материалов) отделяли от раствора, к которому затем при активном перемешивании добавляли раствор хлористого кальция в мольном соотношении Ca/Si, равном 1:1 и доводили pH до 7 раствором HCl. Образовавшийся объемный осадок отмывали дистиллированной водой от растворимых солей до нейтральной реакции промывных вод, затем отфильтровывали и сушили на воздухе при температуре 105°C.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400 и температуре 20°C из водных растворов хлорида стронция ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Sr^{2+} в диапазоне от 0.016 до 1.22 ммоль·л⁻¹ при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч. Для получения кинетической кривой сорбции при аналогичных условиях в серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с начальной концентрацией ионов Sr^{2+} 1.22 ммоль·л⁻¹ и встряхивали от 1 до 180 мин.

Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении.

Содержание ионов Sr^{2+} в исходных растворах и фильтрах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 460.7 нм. Предел обнаружения ионов стронция в водных растворах составляет 0.002 мкг·мл⁻¹. Погрешность определения стронция в растворах составляет 10%.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе полученного осадка, помимо аморфной фазы, присутствует кристаллическая фаза кальцита CaCO_3 , образование которого связано с карбонизацией гидроксида кальция, который в небольшом количестве образуется при взаимодействии раствора хлорида кальция с щелочным гидролизатом соломы риса.

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов Sr^{2+} полученным соединением построена изотерма сорбции (рис. 1). Для оценки сорбционных свойств образца полученную изотерму сорбции анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m \cdot k} + \frac{C_p}{A_m},$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Sr^{2+} в растворе, A_m – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра. Величину A_m в уравнении Ленгмюра определяли графически путем линеаризации изотермы. Найденные параметры уравнения Ленгмюра: величина A_m , определенная графически составляет 0.26 ммоль·г⁻¹, константа Ленгмюра $k = 2.1 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$, $R^2 = 0.9896$.

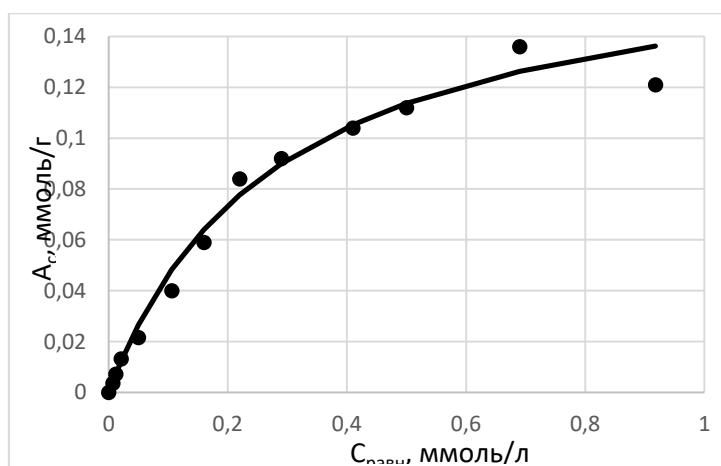


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов Sr^{2+} из водных растворов хлорида стронция без солевого фона силикатом кальция из рисовой соломы

На рис.2 приведены кинетические кривые сорбции ионов Sr^{2+} при температурах 20, 40 и 60 °С.

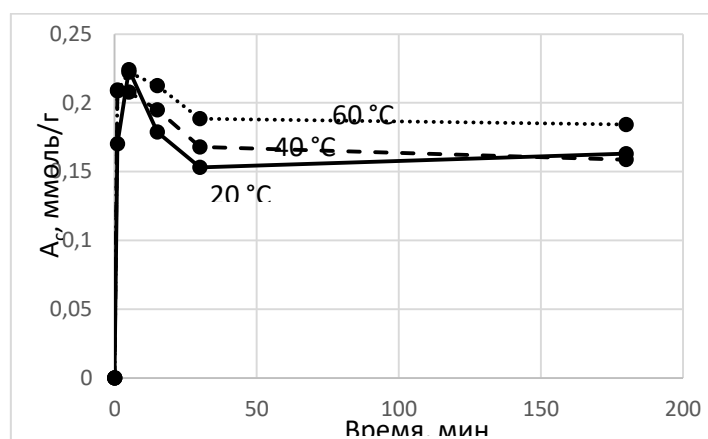


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Sr^{2+} из водных растворов хлорида стронция без солевого фона силикатом кальция из рисовой соломы

Как видно из представленных кинетических кривых, сорбционная емкость достигает максимума в течение 5 минут, после чего наблюдается ее некоторое уменьшение, которое может быть связано как с присутствием органической составляющей в составе сорбента, так и с изменением рН со временем. Данные результаты планируется интерпретировать в дальнейших исследованиях. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная емкость исследуемого сорбента увеличивается.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002.

Регистрационные номера тем в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 21-03-460-12 и 21-03-460-14.

Литература

1. Coleman, N.J., Brassington, D.S., Raza, A., Mendham, A.P. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite. *Waste Management* (2006) **26**, 260.
2. Ярусова, С.Б., Гордиенко, П.С., Юдаков, А.А., Азарова, Ю.А., Ящук, Р.Д. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом, полученным из отходов производства борной кислоты. *Химическая технология* (2015) **16**, 620.
3. Maeda H., Ishida E.H. Hydrothermal preparation of diatomaceous earth combined with calcium silicate hydrate gels. *J. Hazard.Mater.* (2011) **185**, 858.
4. Goodman B.A. Utilization of waste straw and husks from rice production: A review *JB&B* (2020) **5**, 143.
5. Shamsudin R., Ismail H., Abdul Hamid M.A. The Suitability of Rice Straw Ash as a Precursor for Synthesizing β -Wollastonite. *Mater. Sci. Forum.* (2016) **846**, 216.
6. Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Терминов С.А., Телушко М.С., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А. Синтез волластонита из щелочных экстрактов соломы риса // *Материалы Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии"*, г. Москва, 23–27 ноября 2020 г. Т.II – М. : Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020 г. С. 181–184.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ БАРИЙСОДЕРЖАЩИЙ СИЛИКАТНЫЙ СОРБЕНТ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Сомова С.Н., Паротькина Ю.А.

yarusova_10@mail.ru

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН), 690022 г. Владивосток, Россия*

Все радиоактивные изотопы оказывают негативное влияние на компоненты окружающей среды. Активно ведутся исследования по созданию новых сорбционных материалов, которые имели бы высокую сорбционную емкость, высокую избирательность извлечения определенного элемента из сложных по ионному составу растворов и соответствующие кинетические характеристики. Эффективное время сорбции имеет принципиальное значение при использовании сорбентов для дезактивации организма животных и человека.

Для извлечения радионуклидов из водных сред применяется широкий спектр различных материалов – ионообменные смолы, природные и синтетические цеолиты, материалы на основе титаната, ванадата и вольфрама, оксиды марганца, гексацианоферраты, молибдофосфаты аммония, гидроксиапатит и др.

Авторы [1, 2] указывают на использование сорбционно-реагентных систем на основе аморфного силиката бария $BaSiO_3$, который получается в результате золь-гель перехода, индуцированного введением ионов Ba^{2+} в раствор Na_2SiO_3 .

В работах [3, 4] предложен способ получения сорбционного материала для селективного извлечения радионуклидов стронция, представляющего собой наноструктурированный алюмосиликат бария, состава $BaAl_2Si_nO_{(n+2) \cdot 2} \cdot mH_2O$, где $n=2, 4, \dots, 10$; m принимает как целые, так и дробные значения больше 1.

Цель данного исследования – синтез и исследование сорбционных свойств наноструктурированного алюмосиликата бария с использованием в качестве кремнийсодержащего компонента растительных отходов в виде рисовой соломы.

Для получения сорбента рисовую солому (РС) сорта "Луговой" измельчали на части <5 см, обрабатывали 1 М раствором NaOH в соотношении Т:Ж = 1:15 при 90 °С в течение 1 часа. Гидролизат отфильтровывали и добавляли к нему

раствор хлоридов бария и алюминия из расчета Al : Ba : PC = 1 : 2.6 : 17. Добавлением HCl довели pH реакционной смеси до 7, осадок отделили декантацией, промыли и высушили при 105 °С. Состав полученного материала соответствует брутто-формуле $\text{Na}_{0.5}\text{BaAl}_{4.3}\text{Si}_{2.9}\text{O}_{13.5}$.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400 и температуре 20°C из водных растворов хлорида стронция ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) без солевого фона с различными начальными концентрациями ионов Sr^{2+} в диапазоне от 0.016 до 1.22 ммоль·л⁻¹ при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ) в течение 3 ч. Для получения кинетической кривой сорбции при аналогичных условиях в серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с начальной концентрацией ионов Sr^{2+} 1.22 ммоль·л⁻¹ и встряхивали от 1 до 180 мин.

Содержание ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходных растворах и фильтрах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США) по аналитическим линиям 460.7 нм и 553.6 нм, соответственно. Предел обнаружения ионов стронция в водных растворах составляет 0.002 мкг·мл⁻¹, бария – 0.01 мкг·мл⁻¹.

Сорбционную емкость (A_c , ммоль·г⁻¹) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} \cdot V,$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов Sr^{2+} в растворе, ммоль·л⁻¹; C_p – равновесная концентрация ионов Sr^{2+} в растворе, ммоль·л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов Sr^{2+} алюмосиликатом бария построена изотерма сорбции (рис. 1).

Для оценки сорбционных свойств образца полученную изотерму сорбции анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m \cdot k} + \frac{C_p}{A_m},$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Sr^{2+} в растворе, A_m – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра. Величину A_m в уравнении Ленгмюра определяли графически путем линеаризации изотермы.

Найденные параметры уравнения Ленгмюра: величина A_m , определенная графически составляет $0.4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, константа Ленгмюра $k = 27.0 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$, $R^2=0.9153$.

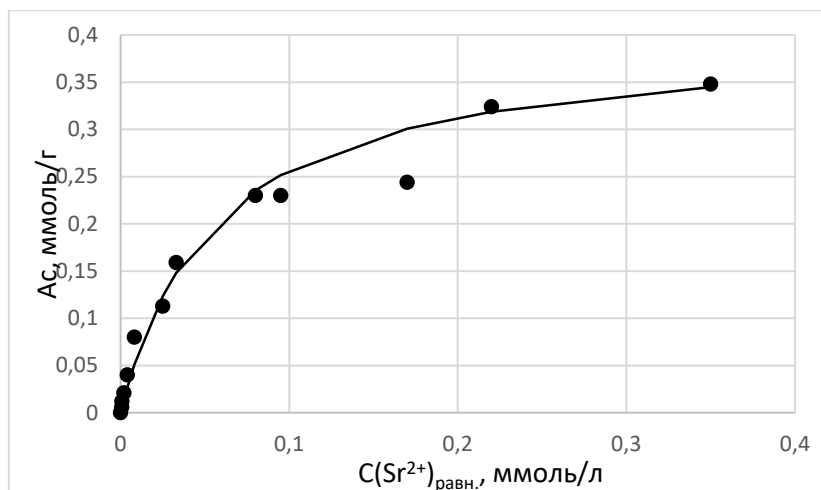


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов Sr^{2+} из водных растворов хлорида стронция без солевого фона алюмосиликатом бария из рисовой соломы

На Рис. 2 приведена кинетическая кривая сорбции ионов Sr^{2+} при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

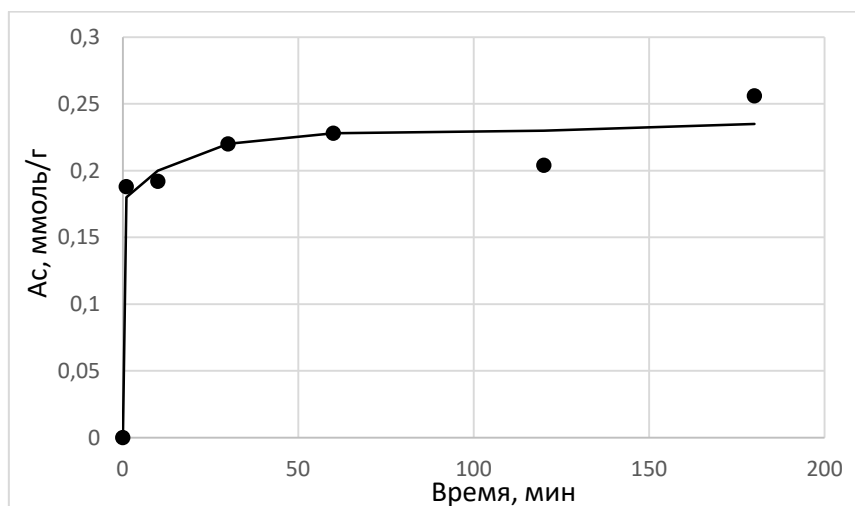


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции ионов Sr^{2+} из водных растворов хлорида стронция без солевого фона алюмосиликатом бария из рисовой соломы

Как видно из представленного рисунка, кинетическая кривая выходит на плато через 30 мин. Степень извлечения ионов Sr^{2+} при этом достигает 45 %.

Анализ содержания ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} в фильтратах после сорбции показывает, что при увеличении концентрации ионов Sr^{2+} в растворе возрастает концентрация

ионов Ba^{2+} от 0.01 до 0.19 ммоль·л⁻¹ в фильтратах после сорбции относительно контрольного опыта. Это свидетельствует о том, что основным механизмом сорбции является катионный обмен ионов Ba^{2+} на ионы Ca^{2+} в полученном алюмосиликатном сорбенте.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002.

Регистрационные номера тем в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 21-03-460-12 и 21-03-460-14.

Литература

1. Сокольницкая Т.А., Авраменко В. А., Бурков И. С. и др. Образование осадка при поглощении стронция сорбционно-реагентными материалами. Журнал физической химии (2004) **78**, 497.
2. Тананаев И.Г., Авраменко В.А. Радиационная безопасность Дальнего Востока: проблемы и решения. Журнал Белорусского государственного университета. Экология. (2017) № 4. 33.
3. Пат. 2680964 Российская Федерация, МПК G21F 9/12. Сорбционный материал для селективного извлечения радионуклидов стронция из сложных по ионному составу растворов и способ извлечения радионуклидов стронция с его помощью / П.С. Гордиенко, И.А. Шабалин, С.Б. Ярусова, С.Б. Буланова. – № 2018113211; заявл. 11.04.2018 ; опубл. 01.03.19, Бюл. № 7.
4. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Курявый В.Г., Железнов В.В., Сомова С.Н., Жевтун И.Г. Сорбция ионов стронция силикатами бария из растворов сложного солевого состава. Журнал неорганической химии. (2019) 64, № 12. 1326.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ КОБАЛЬТА-60

*Шичалин О.О., Ярусова С.Б., Папынов Е.К., Гордиенко П.С., Буравлев И.Ю.,
Буланова С.Б., Белов А.А.*

yarusova_10@mail.ru

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН), 690022 г. Владивосток, Россия*

Среди всех искусственных радиоактивных изотопов ^{60}Co с периодом полураспада около 5 лет нашел широкое применение. Поиск перспективных неорганических материалов для сорбции и иммобилизации ^{60}Co , являющегося источником гамма-излучения, является актуальной задачей в контексте обращения с радиоактивными отходами.

В ряде отечественных и зарубежных исследований уделяется внимание сорбционным свойствам аморфных и кристаллических силикатов кальция $n\text{CaO}\cdot m\text{SiO}_2$. Для синтеза данных соединений используют промышленные отходы различных производств на основе кремния и кальция (например, отходы утилизации газетной бумаги, борогипс, фосфогипс, кремнегель, летучая зола и т.п.). В ряде работ [1–4] установлено, что максимальная сорбционная емкость исследуемых силикатов по отношению к ионам Co^{2+} варьирует от 0.18 до 4.1 ммоль·г⁻¹. Исходя из анализа научно-технической литературы, можно предположить, что сорбционные материалы на основе силикатов кальция могут использоваться как эффективные матрицы для иммобилизации кобальта.

Цель настоящей работы – синтез материала на основе силиката кальция с сорбционной селективностью по отношению к ионам кобальта и получение на его основе твердотельных матриц с высокой гидролитической устойчивостью по технологии искрового плазменного спекания (ИПС).

Для получения сорбента на основе силиката кальция использовали отходы производства борной кислоты – борогипс с содержанием основных компонентов, масс. %: SiO_2 – 32.2; CaO – 28.4; SO_3 – 31.3; Fe_2O_3 – 2.7. Основными компонентами борогипса являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезём. Удельная поверхность борогипса – 12.9 м²·г⁻¹. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а» в

стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве при давлении 1.7 атм. в течение 2 ч. Степень прохождения реакции при указанных условиях получения составляет 81.2 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), полученный осадок является рентгеноаморфным, но в его составе обнаружены кристаллические фазы кальцита и кварца. Удельная поверхность полученного материала $22.0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, плотность – $2.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. В результате обжига образца происходит переход аморфных гидросиликатов кальция в кристаллическую фазу волластонита триклинной модификации, о чем свидетельствуют данные РФА образца после обжига при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и термогравиметрического анализа.

Полученный осадок, предварительно высушенный до постоянного веса при температуре $105 \text{ }^\circ\text{C}$, обрабатывали в статических условиях водным раствором хлорида кобальта (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Co^{2+} $110,1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ до полного его насыщения, при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж, равном 1:40, и температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч с перемешиванием при 150 об/мин на магнитной мешалке RT 15 power (IKA WERKE, ФРГ). Сорбционная емкость по ионам Co^{2+} при указанных условиях составляет $1.98 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Содержание кобальта в насыщенном образце 31.5 масс. %.

Синтез керамических матриц проводили методом ИПС, путем консолидации полученного порошка на установке SPS 515S фирмы “Dr.Sinter LABTM” (Япония): 1 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр 10,5 мм), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10^{-5} атм.), затем спекали. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр 10.3 мм, высота 4–5 мм (в зависимости от типа пресс-формы и режимов спекания).

Согласно данным РФА, фазовый состав консолидированных образцов характеризуется наличием фаз $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, волластонита CaSiO_3 и кварца SiO_2 . Проведена оценка гидролитической устойчивости полученных образцов, которая является основным показателем их эффективности для иммобилизации радионуклида кобальта.

Установлено, что наиболее низкая скорость выщелачивания кобальта наблюдается у образцов, полученных при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1). Этот показатель

достигает $2.03 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$, что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных высокоактивных отходов.

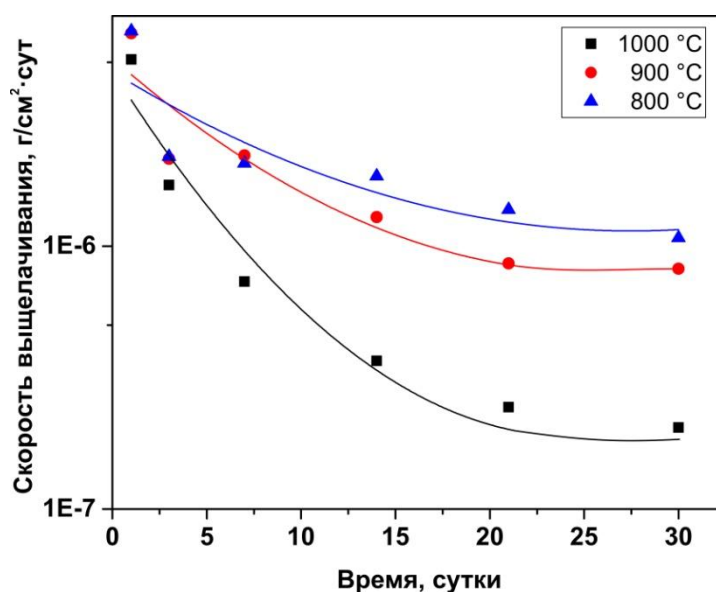


Рис. 1. Скорость выщелачивания кобальта из волластонитсодержащих матриц, полученных при различных температурах ИПС (800, 900, 1000 °C)

Таким образом, полученные методом ИПС керамические волластонитсодержащие матрицы с использованием техногенного сырья и данные по их гидролитической устойчивости представляют научно-практический интерес и основу для дальнейших исследований.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН №0205-2021-0002 и при поддержке гранта Правительства Приморского края (Россия) (2020-2021 гг.).

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 21-03-460-11 и 21-03-460-14.

Литература

1. Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite. Waste Management (2006) **26**, 260.
2. Акатьева Л.В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита : дис. ... канд. хим. наук / Ин-т общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН. – М., 2003. 233 с.

3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Супонина А.П., Зарубина Н.В., Майоров В.Ю. Сорбционные свойства материалов на основе силикатов кальция по отношению к ионам Co^{2+} . Химическая технология (2011) **12**, 282.
4. Qi G., Lei X., Li L., Yuan C., Sun Y., Chen J., Chen J., Wang Y., Hao J. Preparation and evaluation of a mesoporous calcium-silicate material (MCSM) from coal fly ash for removal of Co(II) from wastewater. Chem. Eng. J. (2015) **279**, 777.

СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ АЭРОСИЛА С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ, ХИМИЧЕСКИ КАПСУЛИРУЮЩИМИ ВОЛОКНА ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

Ионопроводящие пористые материалы, в которых волокна подложки капсулированы слоями из аэросила с привитыми лигандными группами, находят применение в электрохимических накопителях и преобразователях энергии, а также как катализаторы. Как правило, материалы синтезируют путём отверждения дисперсий модифицированных образцов аэросила или силикагеля и эпоксидной, полиуретановой или иных смол. В них полимерная фаза не имеет пористую структуру, частицы аэросила не связаны с полимером, а слои не пришиты к подложке. Это негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках материалов. В этом плане интерес представляют материалы со слоями из аэросила с привитыми пористыми полимерами с лигандными группами, химически капсулирующими поверхность пористых тканей. Однако до настоящего времени такие материалы в литературе практически не описаны.

Цель настоящей работы – разработать синтез ионопроводящих пористых материалов, в которых волокна целлюлозной ткани химически капсулированы слоями аэросила с привитыми пористыми полимерными комплексами типа сочлененных циклических аминокетатов (материал), а также синтез катализаторов дегидрирования боргидрида натрия на их основе (катализатор).

Материал был синтезирован следующим образом. Был приготовлен устойчивый коллоидный раствор, состоящий из смолы ПВХ и аэросила – 300 в смеси тетрагидрофурана и бензилового спирта. Массовые доли ПВХ : аэросил = 1:1. Путем пропитки хлопковой марли раствором и в результате испарения тетрагидрофурана были получены образцы тканей, волокна которых покрыты гелем из ПВХ, аэросила и бензилового спирта. Ткани прогревали при 105° и кипятили в растворе (4 моль/л) глицината калия, отмывали водой и сушили. Установлено, что при прогревании происходит прививка ПВХ к поверхности

частиц аэросила и целлюлозных волокон с помощью реакций $\text{->Si-OH} + \text{->C-Cl} = \text{->Si-O-C<-}$ и $\text{->C-OH} + \text{->C-Cl} = \text{->C-O-C<-}$. В растворе глицината калия происходит превращение цепей ПВХ в полимерный комплексон с транслирующим звеном $\text{-CH}_2\text{-CH-N(CH}_2\text{COOK)-CH-}$ и прививка глицина к аэросилу с помощью реакции:



Для характеристики сорбционной емкости материала как сорбента был измерен предельный сорбционный объем по поглощению воды (до постоянства остаточной массы). Состав и значения сорбционного объема приведены в таблице.

Таблица. Состав и сорбционный объем материалов

№	Ткань, %	Слой, %	Сорбционный объем, см ³ /г
1	34	66	647
3	28	72	691
4	23	77	717

Согласно условиям синтеза в материале имеются поры в целлюлозной ткани, в аэросиле, в полимере, а так же в зонах пришивки слоя у поверхности волокон, полимера и радикала глицина к поверхности частиц аэросил. С увеличением массовой доли слоя уменьшается доля пор в целлюлозной ткани и в зоне пришивки слоя у поверхности волокон, а остальных пор возрастает. Как видно из таблицы, это приводит к увеличению объема сорбционного пространства.

Синтез катализатора проводили следующим образом. Материал пропитывали 2 моль/л раствором аммиаката никеля, отмывали водой и обрабатывали 4 моль/л раствором боргидрида натрия до интенсивного выделения водорода из слоя. Установлено, что при действии боргидрида происходит восстановление ионов никеля до атомов. Они дислоцированы в порах материала. Боргидрид ионы сорбируются в катализаторе и на атомах никеля с участием молекул воды разлагаются до водорода и борат-иона.

ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ МИКОТОКСИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ

Кочева Л.С.¹, Канарский А.В.², Карманов А.П.³, Богданович Н.И.⁴

ark0948@yandex.ru; n.bogdanovich@narfu.ru

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

² *КНИТУ, 420015 Казань, Россия*

³ *Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Россия*

⁴ *С(А)ФУ им. М.В. Ломоносова, 163002 Архангельск, Россия*

Как показали исследования последних лет, проводимые в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и НИИ СК им. С.В. Лебедева, природные лигнины с успехом могут быть использованы для СВС-синтеза новых наноуглеродных материалов. Однако результаты синтеза в значительной степени зависят от выбора лигнинов, поскольку их структура и свойства зависят от таксономического происхождения лигнинов. В представленной работе проведены комплексные исследования различных свойств, в том числе сорбционных, ряда природных лигнинов: SL-1 (*Junglas regia*), SL-2 (*Picea abies*), SL-3 (*Helianthus tuberosus*), SL-4 (*Ledum*), SL-5 (*Lavatera*), SL-6 (*Secale*), а также наноуглеродных материалов (НУМ) на основе лигнинов.

Один из разделов работы посвящен исследованию сорбции-десорбции микотоксинов афлатоксина В₁ и охратоксина А. Наилучшими характеристиками обладает образец SL-3 (адсорбционная способность S>64 %, величина десорбции D<6 %). Наиболее низкие результаты получены для SL-5 (S~30 %). Поскольку сорбционная способность материалов может зависеть как от поверхностно-пористой структуры адсорбентов, так и от его структурно-химических особенностей, нами изучены и проанализированы оба эти аспекта. Для характеристики поверхности адсорбентов использован метод низкотемпературной адсорбции азота (см. Таблица и Рисунок).

Таблица. Характеристики поверхности образцов лигнинов и НУМ¹

Обр.	УПП-БЭТ, м ² /г	УПП _{м-м} , м ² /г	Ширин а пор, нм	УПП _{мезо} , м ² /г	УПП _{микро} , м ² /г	V _Σ -БЭТ, м ³ /г	V _{Σмезо} , м ³ /г
SL-1	9.9	–	1.6	–	–	0.019	–
SL-2	28.4	24.9	1.4	14.9	3.5	0.06	0.03
SL-3	24.5	22.9	1.8	15.8	1.6	0.13	0.07
SL-4	10.6	9.4	1.8	7.0	1.2	0.02	0.02
SL-5	17.8	17.8	1.8	10.8	–	0.09	0.04
SL-6	36.0	34.8	1.5	0.2	1.2	0.26	0.15
НУМ ²	288.0	–	3.3	–	–	0.236	–

¹ УПП-БЭТ – удельная площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (БЭТ), УПП_{м-м} – УПП мезо- и микропор; УПП_{мезо} – УПП мезопор; УПП_{микро} – УПП микропор; V_Σ-БЭТ – суммарный объем пор по БЭТ; V_{Σмезо} – объем мезопор.
² – на основе лигнина *Betula verrucosa*

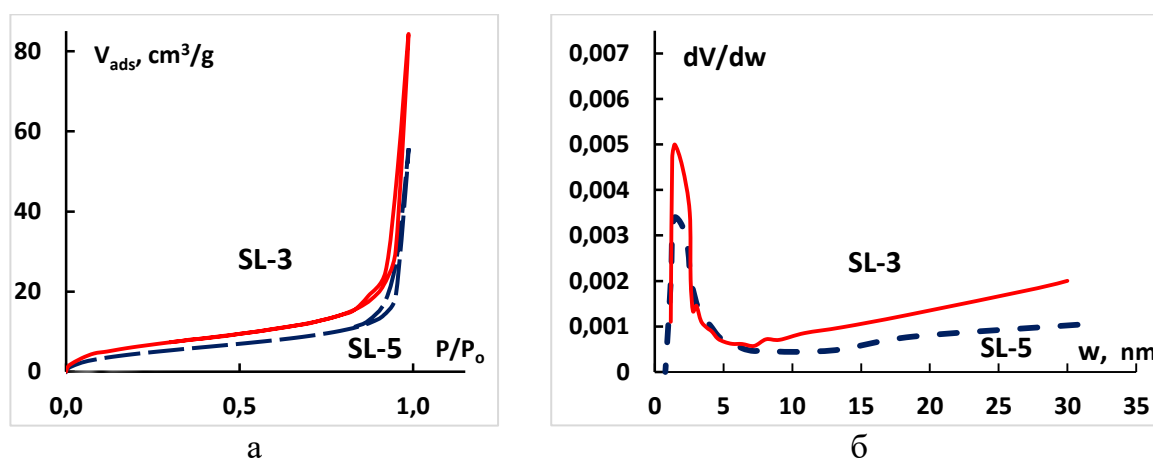


Рисунок. Изотермы адсорбции азота (а); распределение пор по размерам (б).

Установление корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и параметрами поверхностно-пористой структуры и химического строения различных лигнинов приводит к заключению о том, что наиболее важную роль для осуществления прочной адсорбции микотоксинов играют механизмы хемосорбции и образования химических связей, тогда как вклад физических явлений не является существенным.

Показано, что показатель УПП-БЭТ для полученных углеродных наноматериалов в 10–30 раз больше, чем для лигнинов. Сделан вывод о том, что основную роль в сорбционных процессах с участием НУМ играет физикохимия поверхности.

ПРЕДИКТИВНЫЕ РЕШЁТОЧНЫЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Горбунов В.А., Фадеева А.И.

vitaly_gorbunov@mail.ru

Омский государственный технический университет, 644050, Омск, Россия

Поверхностные металл-органические структуры (ПМОС) представляют собой квазидвумерные материалы, которые обычно образуются в результате самосборки органических молекул и атомов металла на поверхности твердого тела. Наиболее важные области применения ПМОС обусловлены относительной стабильностью получаемых ПМОС и возможностью контроля наноструктуры адсорбционного слоя с помощью его состава и внешних условий. За последнее время было опубликовано много работ по синтезу таких материалов и исследованию их физико-химических свойств, открывающих множество потенциальных приложений [1–4].

Обычно ПМОС получают методом молекулярно-лучевой эпитаксии органических молекул и атомов металла. Далее, изучают их структуру комплексом экспериментальных и теоретических методов. Основным инструментом исследований является метод сканирующей туннельной микроскопии, который дополняют спектральными методами, чтобы понять детальную химическую структуру слоя. Теоретические исследования в 90% случаях ограничены методами теории функционала электронной плотности. Однако, исследование процессов самосборки ПМОС, сохраняя набор подходящих экспериментальных методов, требует использования других теоретических подходов, в частности, статистических методов [5-10].

В этом докладе продемонстрировано, что ввиду жёсткости и направленности координационных связей решеточные модели в совокупности с методами их исследования являются естественным и эффективным подходом для решения задач равновесной самосборки ПМОС. Показано, что:

- 1) Уровень детализации модели определяется числом учитываемых адсорбционных комплексов, отличающихся положением молекул на поверхности, и способом параметризации модели (молекулярная или квантовая механика);

2) В зависимости от уровня детализации решёточной модели она либо позволяет выявить общие особенности фазового поведения целого класса металлоорганических слоёв, либо позволяет провести анализ движущих сил самосборки в конкретных металлоорганических слоях;

3) Применяя для одной и той же решёточной модели несколько дополняющих друг друга методов моделирования, например метод Монте-Карло и методы, связанные с ренормализацией тензорных сетей, можно не только воспроизвести структуры, уже найденные экспериментально, но и предсказать существование новых ПМОС.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSGF-2020-0001).

Литература

1. L. Dong, Z. Gao, N. Lin, Prog. Surf. Sci. (2016) **91**, 101.
2. Y. Geng, P. Li, J. Li, X. Zhang, Q. Zeng, C. Wang, Coord. Chem. Rev. (2017) **337**, 145.
3. R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, Chem. Commun. (2017) **53**, 5781.
4. S. Xing, Z. Zhang, X. Fei, W. Zhao, R. Zhang, T. Lin, D. Zhao, H. Ju, H. Xu, J. Fan, J. Zhu, Y. Ma, Z. Shi, Nat Commun. (2019) **10**, 70.
5. T. Lin, Q. Wu, J. Liu, Z. Shi, P.N. Liu, N. Lin, J. Chem. Phys. (2015) **142**, 101909.
6. T. Lin, X.S. Shang, P.N. Liu, N. Lin, J. Phys. Chem. C. (2013) **117**, 23027.
7. D. Nieckarz, P. Szabelski, J. Phys. Chem. C. (2013) **117**, 11229.
8. A.I. Fadeeva, V.A. Gorbunov, P.V. Stishenko, A.V. Myshlyavtsev, J. Phys. Chem. C. (2019) **123**, 17265.
9. A.I. Fadeeva, V.A. Gorbunov, O.S. Solovyeva, P.V. Stishenko, A.V. Myshlyavtsev, J. Phys. Chem. C. (2020) **124**, 11506.
10. A.I. Fadeeva, V.A. Gorbunov, P.V. Stishenko, S.S. Akimenko, A.V. Myshlyavtsev, Appl. Surf. Sci. (2021) **545**, 148989.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Ce-BTC

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

s-grinchenko@mail.ru

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
Академии Наук (ИФХЭ РАН), Россия, Москва,*

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) являются упорядоченными пористыми структурами, в которых молекулы полидентантных органических лигандов соединены с помощью ионов металла. Исследования последнего десятилетия показали, что использование полидентантных органических лигандов с различными физико-химическими свойствами и ионов металлов, позволяет получить широкий спектр пористых структур, которые могут быть использованы в разнообразных процессах адсорбции, катализа, медицины и фотоники [1]. В последнее время большое внимание привлекают МОКС на основе редкоземельных металлов, обладающих люминесцентными и сенсорными свойствами, таких как Tb-BTC и Eu-BTC [2,3], применением для адсорбционной десульфурации [4] и аккумуляции водорода [5].

В работе синтезировали МОКС состава Ce-BTC методом сольвотермального синтеза. В качестве источника иона металла использовали гексагидрат нитрата церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), органического лиганда – 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$), растворителя – N,N'-диметилформамид.

Параметры пористой структуры синтезированного образца определялись из данных по адсорбции стандартного пара N_2 при 77 К, полученных с использованием анализатора Micromeritics ASAP 2020. Изотермы адсорбции-десорбции на образце Ce-BTC представлены на Рис.1.

Из Рис. 1 следует, что изотерма адсорбции азота резко возрастает в области до 10 кПа, достигая достаточно высокого значения (~9–10 ммоль/г). Петля гистерезиса не выражена, что свидетельствует об отсутствии капиллярной конденсации. Таким образом, можно заключить, что образец Ce-BTC обладает развитой микропористой структурой, что также подтверждается относительно высокими значениями удельной поверхности, определенной стандартным

методом БЭТ. Структурно-энергетические характеристики Се-ВТС определялись с помощью теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М. Дубинина (см. Табл.) и сравнивались с данными, полученными методом NLDFТ с использованием модели цилиндрических пор (Рис. 2).

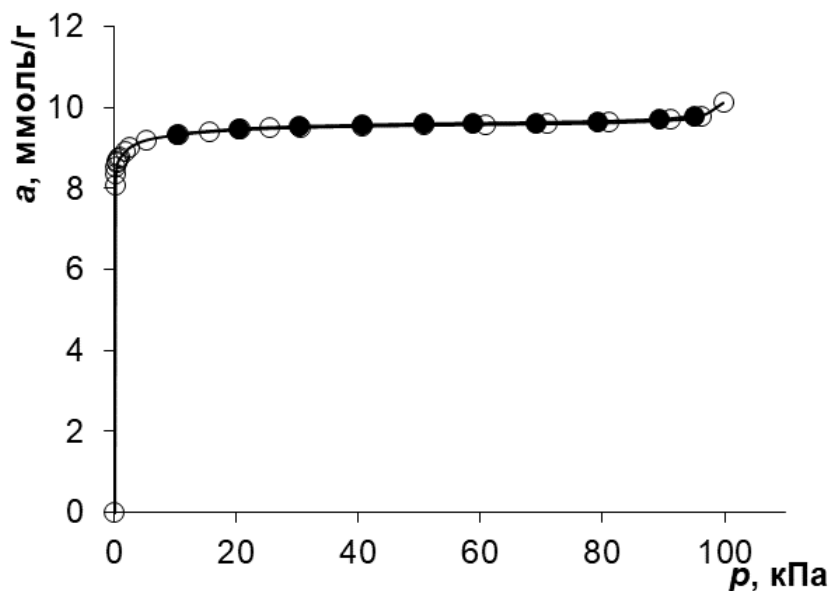


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77К на образце Се-ВТС. Светлые символы – адсорбция, темные символы – десорбция.

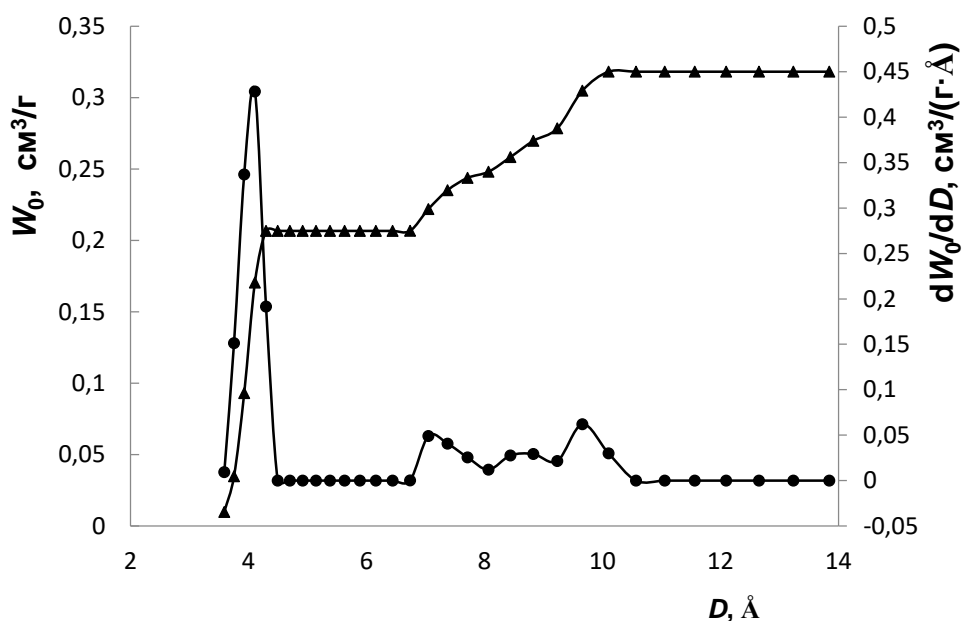


Рис. 2. Кумулятивный объем (треугольники) и дифференциальное распределение пор (кружки) и МОКС Се-ВТС по размерам, определенное методом NLDFТ для цилиндрической модели пор по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

Таблица 1. Структурно энергетические характеристики образца Се-ВТС по ТОЗМ.

Характеристика, размерность	Значение
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, м ² /г	770
Удельный объем микропор, W_0 , см ³ /г	0.32
Эффективный радиус микропор по Дубинину, x_0 , нм	0.43
Предельная величина адсорбции в микропорах, a_0 , ммоль/г	9.4
Характеристическая энергия адсорбции бензола, E_0 , кДж/моль	36.6

Из Рис. 2 следует, что пористая структура полученного образца МОКС Се-ВТС характеризуется мономодальным распределением пор по размерам с диаметром микропор 0.4 нм, что совпадает со значением x_0 (0.43 нм), определенным с помощью уравнений ТОЗМ. Таким образом, по нашему мнению, полученные данные о развитой монопористой структуре МОКС Се-ВТС указывают на перспективность его использования в адсорбционных системах молекулярно-ситового разделения газовых смесей.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018

Литература

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньшиков 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) **88**, 925.
2. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky. A Luminescent Microporous Metal–Organic Framework for the Recognition and Sensing of Anions. J. Am. Chem. Soc. (2008) **130**, 6718.
3. Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Duyne, R.P., Hupp, J.T.: Metal-organic framework materials as chemical sensors. Chem. Rev. (2011) **112**, 1105.
4. L. Xiang, W. Jingyan, L. Qingyuan, J. Sai, Z. Tianhao, Ji Shengfu Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization. J. Rare Earths (2014) **32**, 189.
5. J. Luo, H. Xu, Y. Liu, Y. Zhao, L. L. Daemen, C. Brown, T. V. Timofeeva, S. Ma, H.-C. Zhou. Hydrogen Adsorption in a Highly Stable Porous Rare-Earth Metal-Organic Framework: Sorption Properties and Neutron Diffraction Studies. J. Am. Chem. Soc. (2008) **130**, 9626.

АДСОРБЦИЯ CO₂ НА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ Al-BTC

Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В.

knyazeva.mk@phycbe.ac.ru

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

Парниковые газы, являющиеся результатом деятельности человека, приводят к изменению климата Земли. Для защиты окружающей среды и улучшения экологической обстановки требуются эффективные методы поглощения углекислого газа. Кроме того, улавливаемый CO₂ потенциально может найти множество применений в различных областях. Задачи улавливания и концентрирования CO₂ могут быть успешно решены с использованием методов на основе обратимой физической адсорбции.

Металлорганические каркасные структуры (МОКС) по сравнению с другими пористыми материалами являются перспективными адсорбентами, так как могут обладать трехмерной структурой, имеющей высокую удельную площадь поверхности и объем микропор [1]. Эти свойства делают МОКС привлекательными пористыми материалами с возможностью использования в различных областях, таких как биомедицина, катализ, а также адсорбция. Металл-органическая пористая структура Al-BTC обладает структурно-энергетическими характеристиками, которые перспективны для систем хранения энергетических газов, например метана [2]. Применение МОКС на основе алюминия представляет также большой интерес для систем улавливания CO₂, поскольку в структуре находятся центры Льюиса Al³⁺ и гидроксильные группы, которые имеют высокую энергию взаимодействия с молекулами углекислого газа [3].

В работе синтезировали Al-BTC сольвотермальным методом, описанным в [4]. Параметры пористой структуры полученного МОКС оценивали по изотерме стандартного пара азота при 77 К на анализаторе Quantochrome iQ. Изотерма адсорбции азота имеет обратимую часть и петлю гистерезиса, что указывает на наличие в пористой структуре микро- и мезопор. Структурно-энергетические характеристики МОКС определяли с использованием Теории объемного

заполнения микропор (ТОЗМ), уравнения Кельвина и уравнения БЭТ. Результаты проведенного адсорбционного анализа Al-BTC представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики Al-BTC.

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	a_0 , ммоль/г	E , кДж/моль	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$W_{ме}$, см ³ /г	$S_{ме}$, м ² /г
Al-BTC	0.53	15.7	0.76	15.1	5.2	1530	1.22	440

По данным таблицы следует, что МОКС на основе алюминия и бензолтрикарбоновой кислоты имеет высокоразвитую пористую структуру с удельной площадью поверхности $S_{БЭТ} \sim 1500$ м²/г, а также содержит микро- и мезопоры с объемами $W_0 = 0.53$ см³/г и $W_{ме} = 1.22$ см³/г, соответственно.

В работе исследовали адсорбцию CO₂ на МОКС Al-BTC, регенерированной при температуре 403 К в термовакuumных условиях. Изотермы адсорбции углекислого газа при температурах от 216.6 до 393 К и давлениях до 120 кПа представлены на Рис.1.

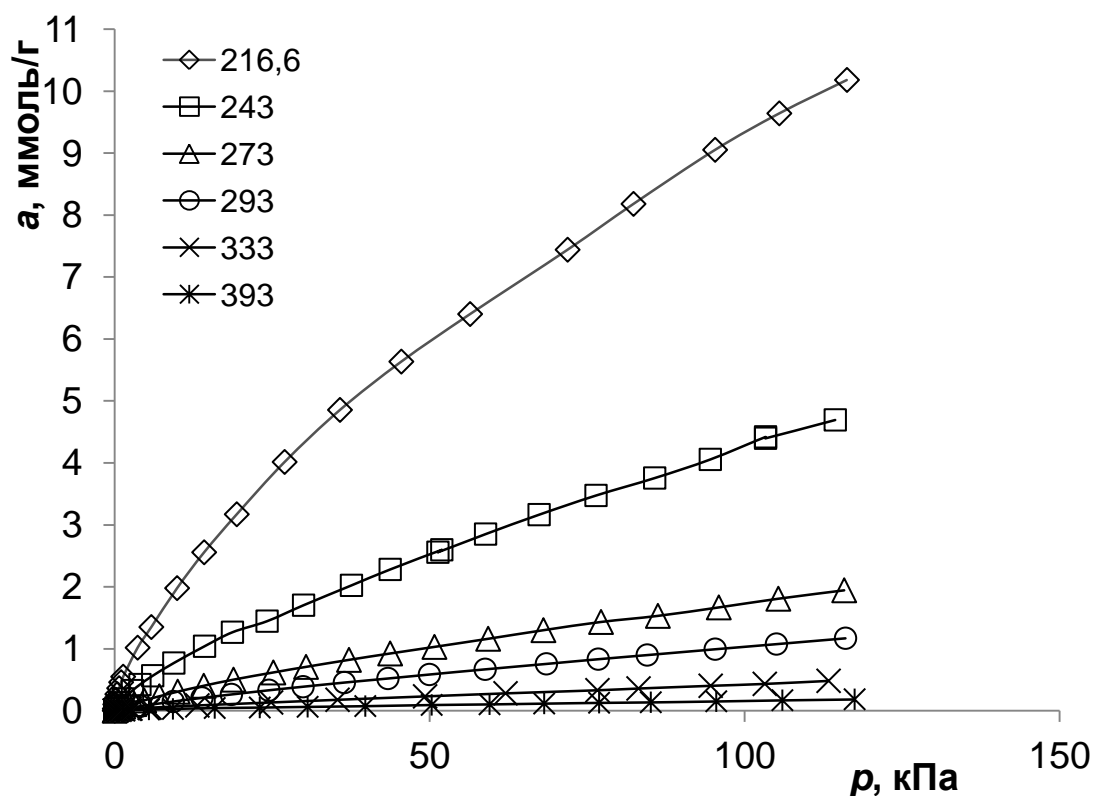


Рис.1. Изотермы адсорбции CO₂ на металл-органической каркасной структуре Al-BTC при температурах от 216.6 до 393 К и давлениях до 120 кПа.

Как следует из рис.1, адсорбция углекислого газа на образце Al-BTC при стандартных условиях ($T = 273 \text{ K}$ и $P = 100 \text{ кПа}$), достигает $a=1.8$ ммоль/г, что в пересчете составляет 11.5% масс. Понижение температуры приводит к резкому росту адсорбции CO_2 , до 44.8% масс при 216.6 K и давлении 120 кПа.

В ходе работы установлено, что металл-органическая пористая структура Al-BTC перспективна для эффективной адсорбции углекислого газа давлениях до 120 кПа, что позволяет применять ее в системах аккумулирования и хранения.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018

Литература

1. Taravat Ghanbari, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on production of metal-organic frameworks (MOF) for CO_2 adsorption. *Sci. Total Environ.* (2020) **707**, 135090.
2. Батракова М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Ширяев А.А., Высоцкий В.В. Синтез и структурно-энергетические характеристики металлоорганической каркасной структуры MOF Al-BTC. *Физикохимия поверхности и защита материалов* (2017) **53**, 563.
3. Miguel A. Andrés, M. Benzaqui, C. Serre, N.Steunou, I.Gascóna. Fabrication of ultrathin MIL-96(Al) films and study of CO_2 adsorption/desorption processes using quartz crystal microbalance. *J. Colloid Interf. Sci.* (2018) **519**, 88.
4. Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. Адсорбция метана в металлорганической каркасной структуре MOF Al-BTC. *Физикохимия поверхности и защита материалов* (2019) **55**, 11.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И СТРУКТУРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА АДсорбЦИЮ ВОДЫ В CAU-10-N

Грнев И.В.^{1,2}, Шубин А.А.^{1,2}, Соловьева М.В.¹, Гордеева Л.Г.¹

greneviv@catalysis.ru

¹ИИХ СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

²НГУ, 630090, Новосибирск, Россия

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются перспективным классом кристаллических материалов для широкого ряда областей применения, таких как хранение [1] и разделение [2] газов, катализ [3], доставка лекарств [4] и экстракция пресной воды из атмосферы [5]. Вариация органических линкеров и неорганических структурных единиц позволяет регулировать их адсорбционные свойства, площадь поверхности, размеры и объем пор, подстраивая их в соответствии с требованиями конкретных технологических проблем. Особый интерес представляет адсорбция воды в МОКП для задач преобразования тепла [6,7]. Для таких задач потенциальные МОКП должны соответствовать трем критериям [8]: изотерма адсорбции воды должна являться S-образной изотермой с крутым ростом поглощения в области $P/P_0 = 0.1-0.3$ и не иметь большого гистерезиса, адсорбционная емкость должна быть достаточно высокой, а структура МОКП должна оставаться стабильной в условиях большого количества адсорбционно-десорбционных циклов.

Металл-органический координационный полимер на основе Al^{3+} CAU-10-N благодаря своей гидротермальной стабильности, подходящим адсорбционным свойствам и низкой токсичности является перспективным кандидатом для использования в задачах преобразования тепла. В данной работе методом Монте-Карло для большого канонического ансамбля (МК) исследовано влияние подвижности структуры и дефектов на механизм адсорбции воды в CAU-10-N. В результате моделирования показано, что жесткая идеальная структура МОКП является гидрофобной. Учет при моделировании структурной подвижности показал, что CAU-10-N становится более гидрофильной за счет разблокирования ранее недоступных для воды мостиковых гидроксильных групп μ -ОН. Адсорбция одной молекулы воды на такой μ -ОН группе приводит к наклону 4

ближайших линкеров (рис.1). Таким образом, образуются две различные конфигурации линкера. В первой конфигурации плоскость ароматического кольца почти перпендикулярна оси канала, а в другой - почти параллельна оси канала. Данное наблюдение подтверждается порошковой рентгеновской дифрактометрией [9] для влажной структуры CAU-10-H. Тем не менее, учет подвижности структуры в наших расчетах не позволил воспроизвести экспериментальное давление, при котором начинается поглощение, адсорбционную емкость при полном заполнении CAU-10-H, а также теплоты адсорбции при низких заполнениях.

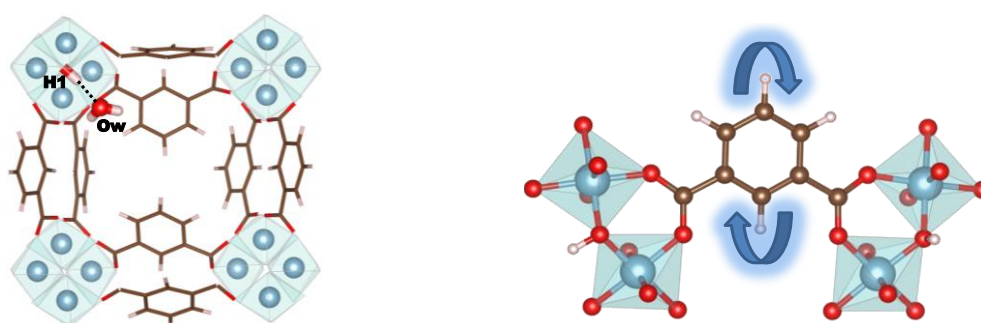


Рис.1. Мгновенный снимок, полученный во время моделирования методом МК, иллюстрирующий адсорбцию молекулы воды на мостиковой гидроксильной группе μ -ОН в модели подвижной идеальной структуры CAU-10-H при низких заполнениях (слева). Схематическое изображение «наклонного» движения линкера (справа).

В данной работе мы предположили, что дополнительным фактором, влияющим на адсорбцию воды, могут являться структурные дефекты, которые приводят к увеличению гидрофильности данного МОКП. Исследование адсорбции воды для нескольких моделей структур с различной концентрацией и расположением дефектов показало, что даже небольшое количество дефектов смещает расчетную «ступеньку» поглощения на изотерме адсорбции к экспериментальным значениям и увеличивает адсорбционную емкость структуры. Показано, что теплота адсорбции при низких заполнениях превышает теплоту парообразования воды и составляет 50-53 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [9,10]. Следует отметить, что введение дефектов в структуру отражается на начальной области изотермы адсорбции, предшествующей ступени на изотерме.

Таким образом, исследование процесса адсорбции воды на CAU-10-H показало, что оба фактора, подвижность структуры и наличие дефектов, оказывают влияние на форму изотермы адсорбции. Дефекты являются первичными гидрофильными адсорбционными центрами, на которых происходит адсорбция молекул воды при низких значениях P/P_0 . Дальнейшее увеличение давления в системе приводит к адсорбции воды на мостиковых гидроксильных группах μ -ОН, в результате которой происходят структурные изменения, что приводит к последующему заполнению всего пористого пространства. Полученные результаты в данной работе подчеркивают, что адсорбционные свойства МОКП для задач преобразования тепла могут регулироваться не только за счет функционализации линкеров, но и за счет контроля количества и расположения дефектов в структуре.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проектов № 19-31-27001 и № 18-29-04033.

Литература

1. Li H. et al. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks. *Mater. Today* (2018) **21**, 108–121.
2. Adatoz E., Avci A.K., Keskin S. Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations. *Sep. Purif. Techn.* (2015) **152**, 207.
3. Chen Y.-Z. et al. Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis. *Coord. Chem. Rev.* (2018) **362**, 1.
4. Wu M.-X., Yang Y.-W. Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy. *Adv. Mater.* (2017) **29**, 1606134.
5. Kalmutzki M.J., Diercks C.S., Yaghi O.M. Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air: 37. *Adv. Mater.* (2018) **30**, 1704304.
6. de Lange M.F. et al. Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* (2015) **115**, 12205.
7. Henninger S.K. et al. New materials for adsorption heat transformation and storage. *Renew. Energy* (2017) **110**, 59.
8. Henninger S.K. et al. MOFs for Use in Adsorption Heat Pump Processes. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) **2012**, 2625.
9. Fröhlich D. et al. Water adsorption behaviour of CAU-10-H: a thorough investigation of its structure–property relationships: 30. *J. Mater. Chem. A.* (2016) **4**, 11859.
10. Solovyeva M.V. et al. Water Vapor Adsorption on CAU-10-X: Effect of Functional Groups on Adsorption Equilibrium and Mechanisms. *Langmuir* (2021) **37**, 693.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InSb-ZnS

Кировская И.А.

kirovskaya@omgtu.ru

Омский государственный технический университет, 644050 г. Омск, Россия

В данной работе объектами исследований явились новые адсорбенты, представляющие собой многокомпонентные алмазоподобные полупроводники – твердые растворы на основе уже зарекомендовавших себя в современной технике бинарных полупроводников типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ (InSb, ZnS) [1]., Здесь можно ожидать как предсказуемое влияние уникальных физических, физико-химических свойств бинарных полупроводников, так и неожиданное обусловленное сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов.

Твердые растворы $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 4, 8, 18, 23, 90, 95, 98$ мол. %) были получены по разработанной технологии, включающей использование специальной программы температурного нагрева, завершения синтеза при обоснованно выбранной температуре – 1000 К, в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах [2]. О завершении синтеза судили по результатам рентгенографических исследований, используемым затем, в сочетании с результатами электронно-микроскопических исследований, для аттестации, определения структуры и основных структурных характеристик твердых растворов.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,15406$ нм, $T = 293$ К) по методике большеугловых съемок [1], с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе. Расшифровку полученных рентгенограмм (дифрактограмм) выполняли, используя базу данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2, уточнение параметров решетки – в программе TOPAS 3.0 (Bruker), по методу наименьших квадратов.

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе SCM-5700, снабженном безазотным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром [2].

Результаты рентгенографических исследований (рис. 1, 2) свидетельствуют об образовании в системе InSb-ZnS твердых растворов замещения с кубической структурой сфалерита, согласно следующим критериям: относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на рентгенограммах бинарных соединений и твердых растворов, зависимости от состава значений параметра кристаллических решеток (a), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), плотности (ρ_r). Отклонения от плавных или линейных зависимостей $a = f(x_{ZnS})$, $d_{hkl} = f(x_{ZnS})$ при граничном содержании в системе ZnS (77 мол.%), еще «допускающем» неограниченную взаимную растворимость бинарных компонентов (InSb, ZnS), т.е. образование твердых растворов замещения, можно объяснить некоторым изменением структуры, четко не проявившимся [3].

На образование твердых растворов указывают также отсутствие на рентгенограммах дополнительных линий, отвечающих непрореагировавшим бинарным компонентам, и размытости основных линий.

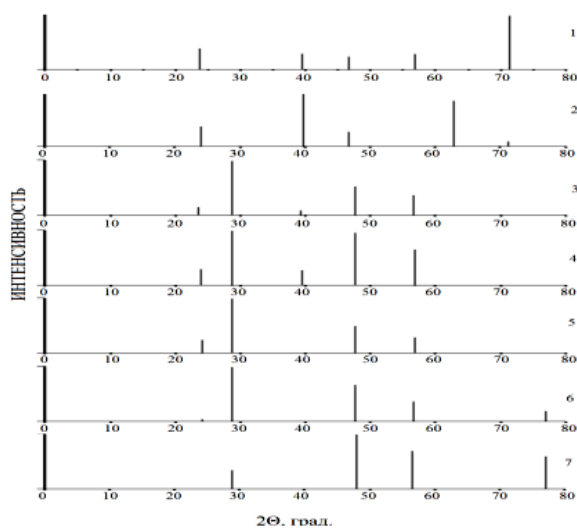


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы InSb-ZnS: 1 – InSb, 2 – $\text{InSb}_{0,90}\text{ZnS}_{0,10}$, 3 – $\text{InSb}_{0,23}\text{ZnS}_{0,77}$, 4 – $\text{InSb}_{0,18}\text{ZnS}_{0,82}$, 5 – $\text{InSb}_{0,08}\text{ZnS}_{0,92}$, 6 – $\text{InSb}_{0,04}\text{ZnS}_{0,96}$, 7 – ZnS

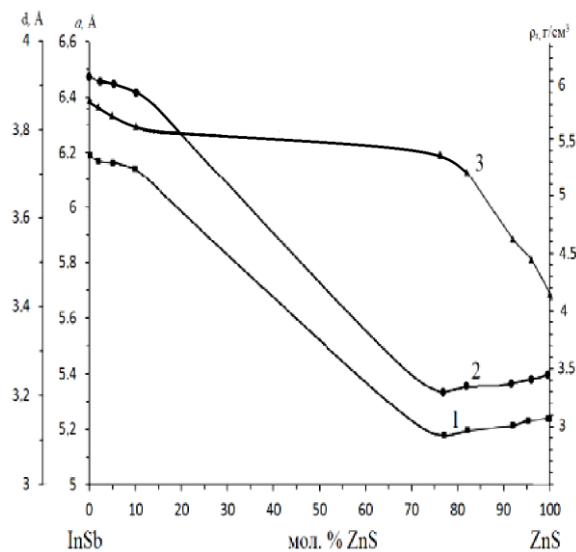


Рис. 2. Зависимости от состава значений параметра кристаллических решеток a (2), межплоскостного расстояния d_{111} (1) и рентгеновской плотности ρ_r (3) компонентов системы InSb-ZnS

По результатам электронно-микроскопических исследований (рис. 3) определены элементные составы, структура поверхностей, средние размеры частиц (l_{cp}) компонентов системы, концентрационные зависимости количества частиц определенного (среднего) размера ($n_{cp} = f(X_{ZnS})$).

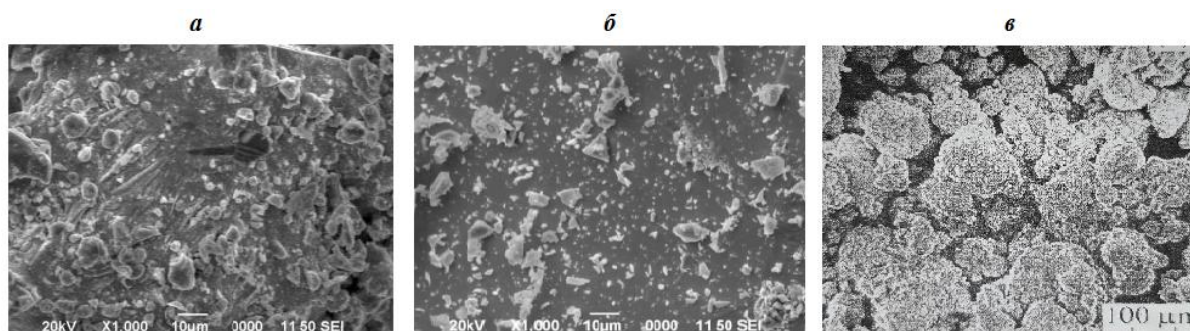


Рис. 3. СЭМ – изображения порошков InSb (а); InSb_{0,90}ZnS_{0,10} (б); ZnS (в) в режиме фазового контраста

Установлено: элементный состав всех компонентов удовлетворительно согласуется с мольным составом, поверхности имеют поликристаллическую структуру с неоднородным распределением кристаллитов, способных ассоциироваться в агломераты из зерен различных размеров.

Отмечая экстремальный характер изменений с составом параметра (а), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) кристаллических решеток компонентов системы InSb-ZnS, нельзя при этом не отметить плавное уменьшение плотности (ρ_r) с увеличением содержания в системе сульфида цинка. при плавных нарастаниях ширины запрещенной зоны – ΔE (от 0,18 до 3,67 эВ) и разности электроотрицательностей ΔX (от 0,1 до 0,9) (рис. 2). То есть, имеем случай неизбежной конкуренции между ростом координационной ненасыщенности поверхностных атомов, соответственно вкладом центров Льюиса и ростом ионности связи, степени гидратации поверхности, соответственно вкладом центров Бренстеда. С нарастанием относительного вклада последних следует ожидать нарастания водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей ($pH_{изо}$) в ряду InSb \rightarrow (InSb)_x(ZnS)_{1-x} \rightarrow ZnS.

Заключение

По разработанной технологии получены твердые растворы системы InSb-ZnS, аттестованные на основе результатов рентгенографических и электронно-микроскопических исследований как твердые растворы замещения со структурой сфалерита.

По результатам электронно-микроскопических исследований определены элементный состав компонентов системы InSb-ZnS, практически совпадающий с мольным составом, средние размеры (l_{cp}) и средние числа (n_{cp}) доминирующих частиц, структура поверхностей.

Выявлены закономерности изменений с составом изученных свойств, которые носят как экстремальный ($a = f(x_{ZnS}), d_{hkl} = f(x_{ZnS})$), так и плавный ($n_{cp} = f(X_{ZnS}), \rho_r = f(X_{ZnS})$) характер.

Обоснована неизбежная конкуренция на поверхностях компонентов системы между относительными вкладами кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Высказаны прогнозы о характере изменения $pH_{изо}$ в ряду $InSb \rightarrow (InSb)_x(ZnS)_{1-x} \rightarrow ZnS$ и, тем самым, об активности поверхностей к газам определенной электронной природы.

Финансирование

Работа выполнена по теме № 20-03-460-02, включенной в план научного Совета РАН по физической химии,

Литература

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
2. Кировская И.А. и др. Адсорбенты на основе систем типа $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ – материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2018. 267 с.
3. Кот М. В., Тырзиу В. Г. Полупроводниковые соединения и их твердые растворы. Кишнев: Изд-во Молд. АНССР, 1970. С. 31.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АДсорбЕНТОВ $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$

Кировская И.А.

kirovskaya@omgtu.ru

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

Поверхностные свойства твердых тел – адсорбентов, материалов несомненно играют определяющую роль во многих технологических процессах, в работе приборов, катализаторов. Соответственно в данной работе исследованы химический состав и кислотно-основные свойства новых адсорбентов – твердых растворов $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ на основе относительно изученных бинарных полупроводниковых соединений InSb и ZnS.

Твердые растворы $(\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 4, 8, 18, 23, 90, 95, 98$ мол. %) получали по разработанной технологии, базирующейся на изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InSb, ZnS) и основных имеющихся сведениях об их объемных физических и физико-химических свойствах [1].

О химическом составе поверхностей твердых растворов и бинарных компонентов системы InSb-ZnS судили по ИК-спектрам, регистрируемым на Фурье-спектрометре инфракрасном Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МНПВО [1, 2]; кислотно-основные свойства – методами гидролитической адсорбции (определения водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей – $\text{pH}_{\text{изо}}$), неводного кондуктометрического титрования, механохимии, ИКС МНПВО [1-3].

Как показали результаты ИК-спектроскопических исследований, **химический состав исходных** (экспонированных на воздухе) **поверхностей** компонентов системы InSb-ZnS представлен преимущественно, адсорбированными (координационно-связанными) молекулами воды (3500-3640, 1630-1680 см^{-1}), группами OH^- (3700-3750 см^{-1}), углеродсодержащими соединениями (2360, 2850, 2900-2920 см^{-1}) и продуктами окисления поверхностных атомов [1]. После вакуумной термической обработки ($P = 5 \cdot 10^{-4}$ Па, $T = 573-673$ К) поверхности освобождаются от адсорбированных примесей, в

значительной степени от их оксидной фазы, приближаясь к стехиометрическим [1, 3].

По результатам комплексного исследования **кисотно-основных свойств поверхностей** компонентов системы определены средняя сила, природа активных (кислотных) центров различного происхождения, их относительный вклад, механизмы кислотно-основных взаимодействий.

Средняя сила кислотных центров ($pH_{\text{изо}}$) исходных поверхностей компонентов системы укладывается в пределах 6,3-6,6, отвечая слабокислой области и нарастая в последовательности $\text{InSb} \rightarrow (\text{InSb})_x(\text{ZnS})_{1-x} \rightarrow \text{ZnS}$.

При выяснении природы кислотных центров полезными оказались результаты неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований. *Кривые неводного кондуктометрического титрования*, содержащие три и более пиков (рис. 1), свидетельствуют о присутствии на обозначенных поверхностях различных типов кислотных центров. В согласии с ранее высказанными соображениями (см., например [1]), в роли таковых могут выступать координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), адсорбционные молекулы воды, группы OH^- (центры Бренстеда). Это подтверждают ИК-спектры экспонированных на воздухе поверхностей: отмечаем не только наличие полос валентных колебаний адсорбированной воды, групп OH^- (центров Бренстеда), но и образование донорно-акцепторных (координационных связей) $\text{H}_2\text{O}^{+\delta} - \text{Me}^{-\delta}$, $\text{CO}_2^{+\delta} - \text{Me}^{-\delta}$ с участием координационно-ненасыщенных атомов (центров Льюиса) [1].

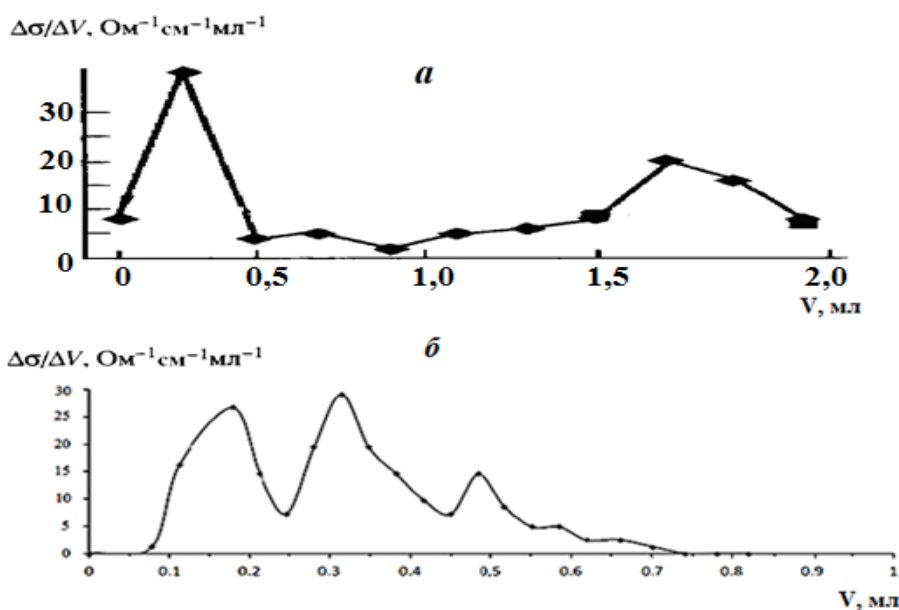


Рис. 1. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования компонентов системы InSb-ZnS, экспонированных на воздухе: *a* – InSb, *б* – ZnS

Результаты механохимических исследований наглядно «высветили» роль координационно-ненасыщенных атомов (центров Льюиса). В ИК-спектрах водных суспензий диспергированных компонентов системы InSb-ZnS обнаружены полосы поглощения, за которые ответственные, скорее всего, ионы SbO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} – остатки кислот H_3SbO_4 , H_2SO_4 , H_2SO_3 [3]. Последние, как показано, в частности, в [3], имеют поверхностное происхождение, являясь продуктами взаимодействия воды с координационно-ненасыщенными атомами, находящимися на вновь созданных поверхностях, и в процессе механохимического воздействия переходят в объем, отщепляя свои остатки (SbO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-}). Гидролиз остатков слабой кислоты (SO_3^{2-}) может обуславливать подщелачивание среды, что мы и наблюдаем.

Обращает на себя внимание проявляемая связь между поверхностными и объемными свойствами. Так, отмеченной тенденции нарастания основности ($\text{pH}_{\text{изо}}$) поверхностей с увеличением содержания в системе более ионного компонента – ZnS отвечает аналогичная тенденция (нарастания $\text{pH}_{\text{изо}}$) с увеличением таких объемных свойств, как температура плавления ($T_{\text{пл}}$), ширина запрещенной зоны (ΔE), разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$).

Таким образом, появляется возможность прогнозирования кислотности, соответственно активности поверхностей к газам определенной электронной природы уже на стадии изучения объемных (физических, физико-химических) свойств и даже на стадии анализа имеющихся о них сведений, что облегчает поиск запрашиваемых материалов современной, в частности, сенсорной техники.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена по теме, включенной в план научного Совета РАН по физической химии, № 20-03-460-03.

Литература

1. И.А. Кировская Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
2. Л. Литтл Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
3. И.А. Кировская, Поверхностные явления. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.

DEVELOPMENT OF SUBSTITUTED ZINC FERRITE NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

***Ignat M.*^{1,2}, *Samoila P.*², *Mahu E.*^{1,2}, *Kouznetsova T.F.*³, *Ivanets A.*³,
*Harabagiu V.*²**

tatyana.fk@gmail.com, maria.ignat@uaic.ro

¹ *Laboratory of Materials Chemistry, Department of Chemistry, "Alexandru Ioan
Cuza" University, Iași 700506, Romania*

² *Laboratory of Inorganic Polymers, "Petru Poni" Institute of Macromolecular
Chemistry, 700487 Iasi, Romania*

³ *State Scientific Institution, "The Institute of General and Inorganic Chemistry of the
National Academy of Sciences of Belarus", 220072 Minsk, Republic of Belarus*

Due to several advantages over other developed methods, the spinel ferrites have been prepared by a sol-gel auto-combustion method using metal nitrates and citric acid as reactants. As a result, ultrafine nanopowders with a good homogeneity and narrow particle size distribution were obtained, exhibiting different structural and morphological properties of spinel ferrites. Thus, spinel ferrites with the general formula $\text{ZnFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5-y}\text{Gd}_y\text{O}_4$ ($y=0.02$ and 0.08) were prepared using a stoichiometric ratio of the metal nitrates and the citric acid as the combustion agent. In order to achieve a pure spinel-phase formation, the samples were thermally treated at 500°C and 700°C . Thus, four samples have been obtained and characterized: ZFCG2-500, ZFCG2-700, ZFCG8-500, and ZFCG8-700, respectively.

The prepared iron-based nanoparticles were characterized using various physical techniques. Thus, structural features were investigated by X-ray diffraction, and the registered patterns are shown in Fig. 1, showing a cubic spinel structure confirmed by (111), (311), (400), (422), (511) (400), (533) diffraction planes. The broadening of diffraction peaks indicates the presence of nanocrystallites of substituted zinc ferrites, whose size was estimated by using the Debye-Scherrer formula and Williamson–Hall plot. The calculated crystallite sizes for the prepared samples are given in Table 1. An increase in the crystallite size has been observed as calcination temperature increases and Gd^{3+} concentration decreases. The last fact is most probably due to the substitution of Fe^{3+} ions that have a smaller ionic radius (0.645 \AA) by Gd^{3+} ions in the host spinel matrix, the last one having a higher ionic radius (0.938 \AA) [1,2],

thus the substitution of Gd^{3+} ions into spinel ferrite nanoparticles stopping the lattice growth of nano-crystalline particles [3].

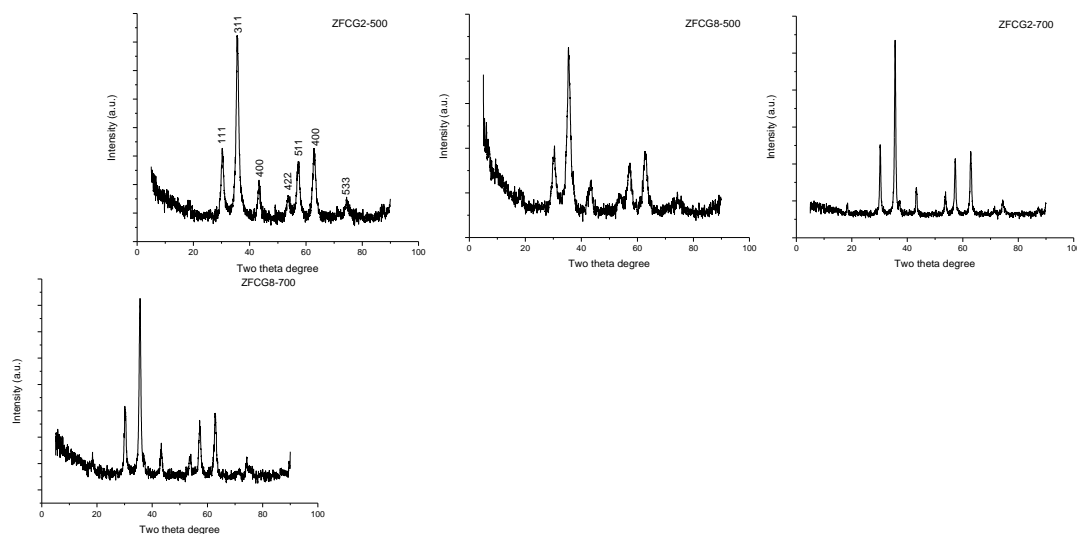


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the synthesized iron-based nanoparticulate materials.

Table 1. Textural and structural features of synthesized $ZnFe_{0.5}Cr_{1.5-y}Gd_yO_4$ ($y=0.02$ and 0.08) spinel ferrite nanoparticles.

Sample	$D_{Scherrer}$ (nm)	δ (nm^{-2}) (Scherrer method) $\times 10^{-2}$	D_{W-H} (nm)	ε (W-H method) $\times 10^{-3}$	S_{BET} , m^2/g	V_t , cc/g STP	S_μ , m^2/g	V_μ , cc/g STP	d_{BJH} , nm
ZFCG2-500	9.2	1.18	6.0	-3.4	50.8	0.128	0	0	12.1
ZFCG2-700	19.5	0.26	13.3	-1.7	16.7	0.023	3.6	0.002	3.0
ZFCG8-500	6.8	2.16	3.9	-6.6	56.1	0.119	1.7	0.002	10.0
ZFCG8-700	13.9	0.51	9.0	-2.3	22.6	0.037	3.8	0.002	3.2

Textural properties of the prepared substituted zinc ferrite nanoparticles have been investigated by N_2 -sorption measurements (Fig. 2). The registered isotherms allowed us to calculate the BET specific surface (S_{BET}), the total pore volume (V_t), the micropore specific surface area (S_μ), micropore volume (V_μ), and the mean pore size diameter ($d_{mean\ pore}$) (Table 2). Ferrites synthesized at $500^\circ C$, show a type IV isotherm (according to IUPAC), characterizing mesoporous materials, accompanied by a H2 type hysteresis loop, showing a pore-blocking effect. On the other hand, higher calcination temperatures lead to ferrites characterized by Type II isotherms, indicating a nonporous or macroporous adsorbent.

Tauc plots allowed one to evaluate the optical properties of the synthesized spinel ferrite nanoparticles (Fig. 3). Thus, the optical band gaps (E_g) were estimated. One can be concluded: the gadolinium and calcination temperatures lead to a slight increase in the band gap energy of the prepared ferrites. Thus, the obtained results recommend the synthesized spinel ferrite nanoparticles as suitable materials for visible-light photocatalysis applications. Thus, as an expanding field of applications, the investigation of photocatalytic properties of the prepared samples will be focused further.

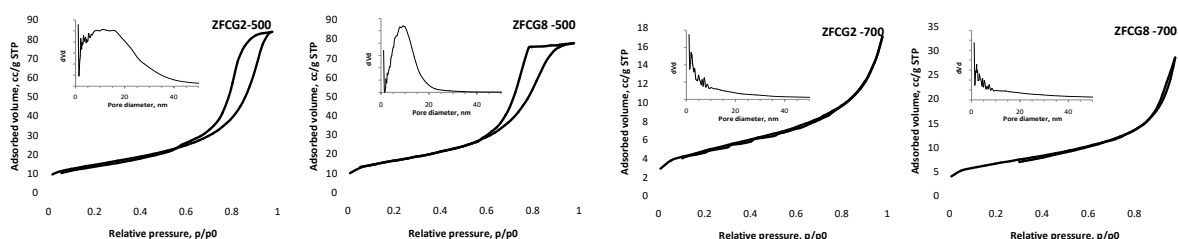


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the prepared spinel ferrite nanoparticles, and corresponding BJH pore size distributions.

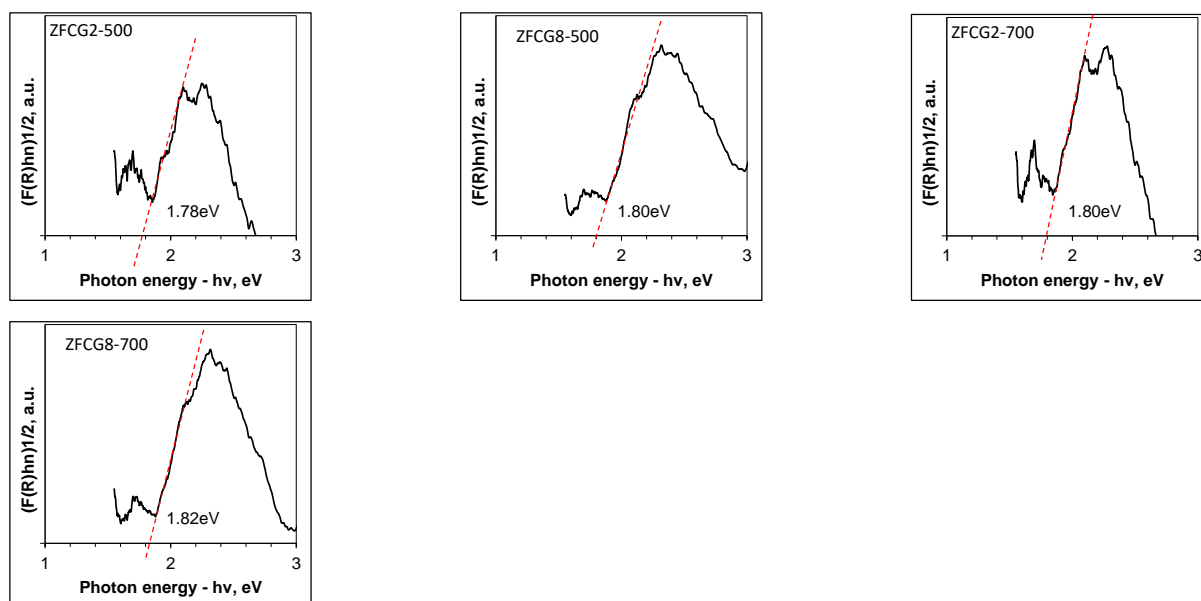


Fig. 3. Tauc plots and direct band gap energies for the synthesized spinel ferrite samples.

Funding and acknowledgments

This work is part of the Joint Research Project AR-FRBCF-2020-2021, Romanian Academy – National Academy of Sciences of Belarus, Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research.

References

1. P. Samoila, L. Sacarescu, A.I. Borhan, D. Timpu, M. Grigoras, N. Lupu, M. Zaltariov, V. Harabagiu, J. Mag. Magn. Mat. (2015) **378**, 92.
2. J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, S. Ramana Murthy, K. Praveena, J. All. Comp. (2015) **656**, 5.
3. A. Kumar, P.S. Rana, M.S. Yadav, R.P. Pant, Ceram. Int. (2015) **41**, 1297.

ЭФФЕКТ РЕОРГАНИЗОВАННОГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕМПЛАТА В СИНТЕЗЕ ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

*Кузнецова Т.Ф.¹, Саука Ю.Д.¹, Шемченко С.В.¹, Кульбицкая Л.В.¹,
Игнат М.², Иванец А.И.¹*

tatyana.fk@gmail.com

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

² *Faculty of Chemistry, Alexandru Ioan Cuza University, 700506 Iasi, Romania,*

В синтезе наночастиц железоксидное ядро/кремнеземная оболочка роль матрицы, вокруг которой образуется оболочка из SiO₄-тетраэдров, выполняет реорганизованный супрамолекулярный темплат с разным соотношением неионогенного (Tween-80) и катионоактивного (бромид цетилпиридиния) сурфактантов. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота полученными на нем железосиликатными образцами имеют типичный для мезопористых материалов вид и обнаруживают в области заполнения мезопор петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 1а). Два узких интервала относительных давлений p/p_0 , в пределах которых происходит гистерезисная и безгистерезисная капиллярная конденсация азота, обеспечивают бимодальное распределение пор по размерам с основными модами $\approx 3-4$ и > 50 нм (рис.1б). Текстурные и адсорбционные характеристики нанокомпозиов охватывают широкий диапазон значений, составляющих для соответствующих величин площади поверхности, объема и диаметра пор: $A_{\text{ВЕТ}} - 100-370 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{\text{L}} - 140-590 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{\text{ext}} - 120-500 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{\text{ВЛН ads}} - 110-340 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{\text{ВЛН des}} - 140-370 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{sp}} - 0.40-0.80 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{ВЛН}} - 0.40-0.80 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{sp}} - 4-22 \text{ нм}$, $D_{\text{ВЛН}} - 5-16 \text{ нм}$.

Сравнительное исследование железосиликатных нанокомпозиов методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 показывает, что в широкоугольной области дифрактограмм, помимо аморфного гало оксида кремния(IV), присутствуют пики магнетита (Fe₃O₄) и маггемита (γ -Fe₂O₃), из которых состоит «сердечник» наночастиц Fe₃O₄@SiO₂ (рис. 1в).

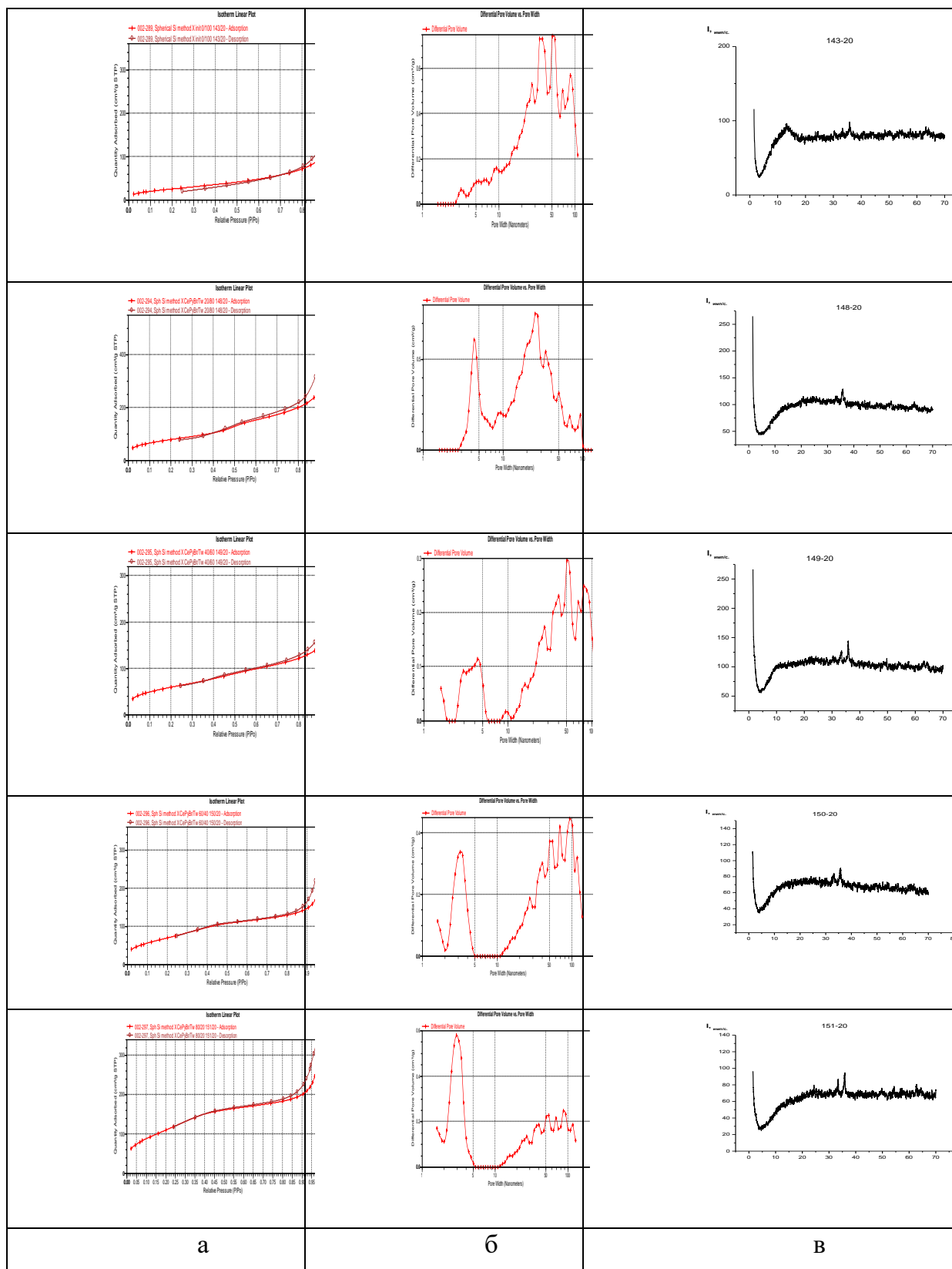


Рис. 1. Линейные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота(а), NLDFT-распределение пор (б) и рентгеновские дифрактограммы (в) наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, полученных на реорганизованной супрамолекулярной матрице

состава бромид цетилпиридиния /Tween-80 (%): 143/20 – 0/100; 148/20 – 20/80; 149/20 – 40/60; 150/20 – 60/40; 151/20 – 80/20 (нумерация образцов «сверху вниз»)

Магнетит и маггемит четко выявляются в рентгенограммах нанокмполитов, полученных с высоким соотношением бромид цетилпиридиния /Tween-80 (%), равным 80/20, для образца 151/20. Широкоугольные дифрактограммы образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ не показывают резких дифракционных рефлексов из-за малого количества железоксидных наночастиц в образце. Плохо разрешаемые рефлексы для $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ соответствуют резким рефлексам для наночастиц без покрытия. Это означает, что железоксидные ядра включают смесь оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Образование магнетита происходит в отсутствие окислителя при стехиометрическом соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2:1$ по реакции:



Дифрактограммы твердых ядер, выделенных из суспензии на первом этапе синтеза, также подтверждают формирование Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В малоугловой области рентгенограмм для мезопористых частиц выявляется только одно наиболее интенсивное широкое отражение (100), характерное для упорядоченной фазы MCM-41 с рефлексом $d_{100} = 3.90$ нм. Его положение на рентгенограммах определяется соотношением бромид цетилпиридиния /Tween-80. С увеличением содержания цетилпиридиния бромида мезоструктура упорядочивается.

Итак, гибридные сферообразные частицы с морфологией «ядро-оболочка» построены из непористого сердечника, состоящего из смеси магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и покрытого мезопористым кремнеземом с псевдопараллельными каналами.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X20PA-005).

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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Батанов А.А.

tsymbalist.iria@yandex.ru

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,
Иваново, Россия*

В современной химической промышленности одну из ведущих ролей занимает производство метанола. Данный продукт является ценным сырьем, на основе которого производится ряд различных веществ, таких как диметиловый эфир, формальдегидные смолы, уксусная и муравьиная кислоты и другие. Российская Федерация занимает лидирующие позиции по производству метанола в мире. Ежегодно свыше 43% общего произведенного метанола уходит на экспортные доставки в страны СНГ и Европы. Прогнозируется, что к 2025 году спрос на метанол увеличится с 90,8 до 122 млн. т., в связи с этим на территории РФ планируется введение в эксплуатацию увеличенных мощностей и открытие новых производств метанола.

В настоящее время в химической промышленности наиболее распространен и применим низкотемпературный синтез метанола. Метанол производят при низких температурах (200–300°C) и малых давлениях (5–10 МПа) из синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$) на $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

На сегодняшний день рынок катализаторов синтеза метанола представляют преимущественно зарубежные фирмы-производители. Это швейцарская фирма Clariant, датская фирма Haldor Topsoe, а так же британская компания Johnson Matthey. В России в настоящее время отсутствуют передовые технологии производства катализаторов синтеза метанола, способные составить конкуренцию зарубежным аналогам. Существующие цинкхромовые катализаторы не используются на промышленных производствах метанола по причине низкой активности и селективности данного катализатора. Использование такого катализатора способно значительно снизить эффективность производства готового продукта. Из всех вышеизложенных

фактов следует, что одним из важных и наиболее приоритетных направлений является развитие отечественного производства катализаторов, конкретно поиск и предложение метода получения $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализатора синтеза метанола с высокой активностью и селективностью, при этом лишенный недостатков традиционных методов получения (методы пропитки, осаждения).

Наиболее перспективным методом получения $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализатора синтеза метанола можно назвать метод механохимического синтеза (МХА). Данный метод соответствует заявленным требованиям. Он является более экологичным (отсутствие стоков), не требует многостадийной очистки готового продукта, для производства необходим сравнительно малый расход реагентов, при этом метод имеет относительно высокую производительность, одностадийность производства, что говорит о его значительных достоинствах по сравнению с традиционными методами получения катализаторов синтеза метанола.

В ходе работы был приготовлен $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализатор синтеза метанола с использованием метода механохимического синтеза (МХС). В качестве сырья использовалась смесь из нитратов меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, а в качестве активирующей добавки использовали карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. МХС проводили в ролико-кольцевой вибрмельнице (VM-4) в течение 30, 60 и 80 минут.

Для исследования свойств полученных катализаторов применены следующие методы анализа: метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА), термогравиметрический анализ (ТГ), сорбционный анализ определения удельной поверхности по методу БЭТ.

Из данных, полученных при РФА и РСА следует, что полученные образцы катализаторов состоят из фаз CuO со структурой тенорита и ZnO со структурой цинкита, уширенные рефлексы в области углов $2\Theta = 32-40^\circ$ свидетельствуют об образовании твердого медь-цинкового раствора. При исследовании удельной поверхности адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ выявлено, что

катализатор обладает развитой мезопористой структурой, размеры пор составляют 4–40 нм, суммарный объем пор составляет 0,131 см³/г (МХА – 30 минут) и 0.133 см³/г (МХА – 60 мин), 0.089 см³/г (МХА – 80 мин), удельная поверхность составляет порядка 86.16 м²/г (МХА – 30 мин) и 77.2 м²/г (МХА – 60 мин), 42.2 м²/г (МХА – 80 мин). Из полученных микрофотографий следует, что сферические частицы CuO–ZnO–Al₂O₃ катализатора соединены в крупные агломераты. При проведении термопрограммированного восстановления (ТПВ) установлено, что увеличение времени МХА положительно влияет на восстанавливаемость катализатора.

В результате проведенной работы установлено, что катализатор, синтезированный методом МХА из смеси нитратов меди Cu(NO₃)₂, цинка Zn(NO₃)₂ и алюминия Al(NO₃)₃ с карбонатом аммония (NH₄)₂CO₃ в течение 30 мин обладает лучшими физико–химическими и каталитическими свойствами по сравнению с промышленными образцами. Полученный катализатор имеет развитую мезопористую поверхность, составляющую 86.16 ± 0.5 м²/г, с размером пор 4–40 нм и с суммарным объемом пор до 0.131 см³/г. Полученные результаты будут использованы при разработке новых более эффективных катализаторов для процесса синтеза метанола.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>

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

ПОЛУЧЕНИЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Романенко Ю.Е., Климушина М.М., Румянцев Р.Н.

Romanenko@isuct.ru.

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

γ -оксид алюминия широко применяется в разных отраслях промышленности как осушитель, носитель и компонент целого ряда катализаторов. Это обусловлено высокими значениями удельной поверхности и прочности гранул, а также их инертностью. При получении катализатора гидрирования на γ -оксид чаще всего наносят металлы: платину, медь, никель.

Целью данной работы является получение носителя катализатора гидрирования на основе γ -оксида алюминия с высокими удельной поверхностью, объемом пор и прочностью гранул.

В данной работе носитель получали формованием из гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$, псевдобемита AlOOH и γ -оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавлением 20% раствора азотной кислоты до влажности 30÷50%. Полученные гранулы размером ~0,5 мм сушили не менее суток при комнатной температуре и 8 часов при 100°C. Высушенные гранулы обжигали 3 часа при температуре 500°C со скоростью нагрева 3°C/мин. Для увеличения пористости и прочности гранул в формовочную массу вводили добавки крахмала и поливинилового спирта (ПВС) в количестве 5% от массы сухого вещества. Добавки оказывают влияние на строение сольватной оболочки дисперсной фазы и на структурно-механические свойства массы. Удельная поверхность и объём пор определялись с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ на аппаратном комплексе «Sorbi MS». Гранулы с добавками крахмала и ПВС обладают объёмом пор 0.163 см³/г и 0.174 см³/г, соответственно. Удельная поверхность образцов приведена в табл.1.

Табл.1. Удельная поверхность образцов.

Исходное соединение		без добавок	+ 5% крахмала	+ 5% ПВС
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Мелкая фракция ~2 мкм	208.9±3.3	167.9±1,5	176.5±1.1
	Крупная фракция ~30 мкм	–	267.0±18.0	296.6±27.1
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Мелкая фракция ~2 мкм	229.0 ± 5.1	209.7 ± 6.4	203.6 ± 6.0

Гранулы, полученные из псевдобемита и крупной фракции гидраргиллита, развалились в процессе сушки. Прочность на сжатие остальных гранул измерялась на весах статическим методом. Полученные результаты для образцов, обладавших достаточной прочностью, приведены в табл.2.

Табл. 2. Прочность на сжатие образцов мелкой фракции, кг.

Исходное соединение		без добавок	+ 5% крахмала	+ 5% ПВС
Al_2O_3	Мелкая фракция ~2 мкм	0.2±0.2	3.9±0.2	1.5±0.2
	Крупная фракция ~30 мкм	–	0.5±0.2	0.4±0.2
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Мелкая фракция ~2 мкм	1.2±0.2	1.1±0.2	0.7±0.2

Обладающие высокой удельной поверхностью гранулы, полученные из крупной фракции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имели небольшую прочность даже с 5% добавками полимеров. Обратная картина наблюдалась для мелкой фракции. Оптимальным носителем оказался образец из мелкой фракции гидраргиллита, чья прочность была достаточной даже без добавок.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ АЗОТА НА ПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МЕДИ

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

anna-ryabina@yandex.ru

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145.

620219 г. Екатеринбург, Первомайская, 91

Известно, что алюминий в чистом виде имеет низкие прочностные характеристики и используется в качестве основы конструкционных материалов в виде сплавов с другими металлами. В частности, с добавлением меди свойства алюминия значительно меняются: повышается прочность, сохраняется пластичность [1]. Поскольку согласно диаграмме состояния, предельная растворимость меди в алюминиевом твердом растворе чуть более 4%, вводить медь в количестве больше 4–5% нецелесообразно. Для получения порошков меди или медных покрытий на поверхности металлов и оксидов могут быть использованы формиаты меди. При их термическом разложении образуется металлическая медь при температурах 220–250 °С [2].

В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило $98.7 \pm 0.5\%$. Исследовался также порошок АСД-4, пропитанный формиатом меди в концентрации 1, 2, 3, 5% масс. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе Gemini VII 2390 (США), принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота. Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Средние значения адсорбционного и десорбционного диаметра пор, дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам рассчитывали методом Барретта-Джойнера-Халенды (ВН). Анализ пористости материалов по изотермам адсорбции основан на принятой интерпретации механизмов капиллярной

конденсации и испарения и связанных с ними явлений гистерезиса [3]. Согласно эксперименту, с увеличением концентрации формиата меди в образцах увеличивается удельная поверхность, образуются мезопоры. Так, для образца АСД-4-1%Cu удельная поверхность составила 0.9331 м²/г, для образца АСД-4-5%Cu – 12 м²/г. средний диаметр пор – 50Å. Показано, что тип петли гистерезиса, образуемой изотермами адсорбции/десорбции, определяется различными механизмами конденсации и испарения и зависит от формы и размера пор. Изотермы образцов с содержанием формиата меди 3 и 5 % характеризуется вертикальной адсорбционной ветвью, расположенной вблизи давления насыщения, и крутой десорбционной ветвью в области промежуточных давлений ($P/P_0 = 0.4-0.5$). Согласно классификации Де Бура, петли гистерезиса такой формы характерны для образцов содержащих некоторое количество микропор. Так площадь микропор, вычисленная методом Гаркинса-Юра, составила 1.3084 м²/г для образца АСД-4-5%Cu. Ступенчатая форма петли гистерезиса с точкой замыкания в диапазоне от $P/P_0 \approx 0.49$ до ≈ 0.47 может указывать также на кавитационное испарение. Дифференциальное распределение объема пор по эффективным диаметрам характеризуется одним четким пиком для образцов АСД-4-3, 5% Cu, и полимодальным распределением для образцов АСД-4-1, 2%Cu. Поскольку активность и селективность адсорбента влияет на динамику адсорбции, и на скорость протекания адсорбционных процессов, знание структуры адсорбента, химической природы его поверхности, а также природы поглощаемого вещества, способствует более эффективному использованию и расширению областей практического применения.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0

Литература:

1. В.С. Золоторевский, Н.А. Белов. Технология легких сплавов (1997), **4**, 20.
2. V. Rosenband, A. Gany. J. Mater. Process. Techn. (2004), **153–154**, 1058.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. пер. с англ. 2-е изд. М: Мир, 1984, 306с.

АДСОРБЦИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

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

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Иваново, Россия

Гидрогенизация различных классов органических соединений является обязательной стадией основных крупнотоннажных химических производств. Знание и возможность контроля закономерностей адсорбции водорода на переходных металлов позволят не только понять механизмы каталитических процессов, но и создавать каталитические системы с прогнозируемыми эксплуатационными свойствами (активность, селективность, устойчивость работы). Различные по своей природе процессы с участием водорода протекают в разных условиях (давление, температура), при этом в качестве катализаторов используются переходные металлы, чаще всего никель, кобальт, молибден, медь. Методики синтеза каталитических систем для таких процессов как метанирование, гидрирование, синтез метанола, конверсия природного газа, гидроочистка светлых нефтепродуктов и т.д. имеют ряд однотипных стадий (иногда различную их последовательность). Перечисленные факты позволяют утверждать, что определяющим фактором при работе катализатора в конкретном процессе является именно закономерности адсорбции реагирующих веществ. При этом целесообразно для процессов восстановления рассматривать в первую очередь адсорбцию водорода, известно, что полностью обесводороженный катализатор полностью, и часто безвозвратно, теряет активность.

Целью настоящей работы было изучение адсорбционных свойств по отношению к водороду массивных и нанесенных катализаторов реакций метанирования, гидрирования, синтеза метанола, гидроочистки светлых нефтепродуктов, в том числе и промышленных образцов.

В качестве массивных катализаторов использовали скелетный никель, скелетную медь, катализатор синтеза метанола (Cu 54.95 мас.%; Zn 21.96 мас.%; O 19.75 мас.%; Al 2.9 мас.%; Mg 0.43 мас.%). В качестве подложки

для нанесенных катализаторов исследуемых в работе, в том числе промышленных образцов, был использован $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $294 \text{ м}^2/\text{г}$.

Адсорбционные свойства катализатора исследовались с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включающего в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®. Анализ образцов катализатора проводили при температурах от 30 до 950 °C в атмосфере аргона.

Восстановление катализаторов проводили в токе водорода в условиях соответствующих промышленным. Условия проведения синхронного термического анализа и масс-спектрометрического анализа: скорость нагрева 5 °C/мин, ток ионизации 70В, дискретность измерений 5 шт/с. Данные по молекулярным массам осколков взяты по международной базе NIST.

Полученные данные позволяют утверждать, что молекулярные формы водорода уходят с поверхности всех каталитических систем уже при комнатной температуре, максимальная температура десорбции водорода наблюдалась при температуре 850 °C на промышленном образце катализатора метанирования. Комплекс полученных данных подтверждает идею о существовании наиболее реакционно-способной форме адсорбированного водорода для каждой конкретной реакции.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-771.2020.3).

План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2021 (№20-03-460-21).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Тарасенко Е.А.¹, Рыльцова И.Г., Нестройная О.В., Япрынцев М.Н.,
Лебедева О.Е.

Evg.a.tarasenko@gmail.com

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», 308015, Белгород, Россия

В работе изучено влияние условий синтеза магнитного сорбента на основе слоистых двойных гидроксидов на сорбционную активность по отношению к модельным растворам анионного красителя конго красного.

Серия образцов слоистых двойных гидроксидов состава $Mg_{5,7}Co_{0,3}/Al_{1,4}Fe_{0,6}$ была получена методом соосаждения раствором гидроксида натрия нитратов магния, алюминия, кобальта (II) и железа (III). Образец СДГ 1 синтезировали в воздушной атмосфере при постоянном значении $pH = 10$. Образец СДГ 2 синтезировали в инертной атмосфере аргона при постоянном значении $pH = 10$. Образец СДГ 3 был синтезирован при переменном значении pH в воздушной атмосфере. СДГ 4 был подвергнут дополнительной гидротермальной обработке в течение 6 часов при температуре $140^{\circ}C$ и давлении 1.6 атм.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что в полученных образцах СДГ 1, СДГ 2 и СДГ 3 помимо фазы со структурой гидроталькита на рентгеновской дифрактограмме детектируется посторонняя фаза нитрата натрия $NaNO_3$. На рисунке 1 представлены типичные дифрактограммы для образцов СДГ 1 и СДГ 2.

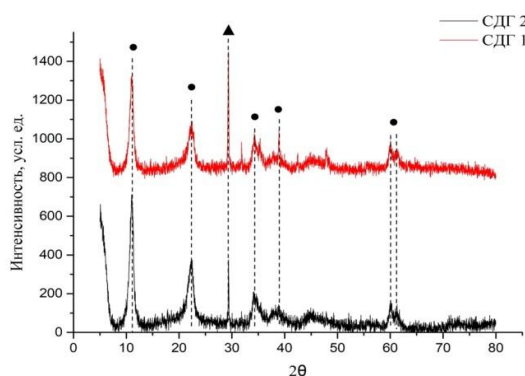


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов (● – фаза со структурой гидроталькита, ▲ – фаза со структурой NaNO_3)

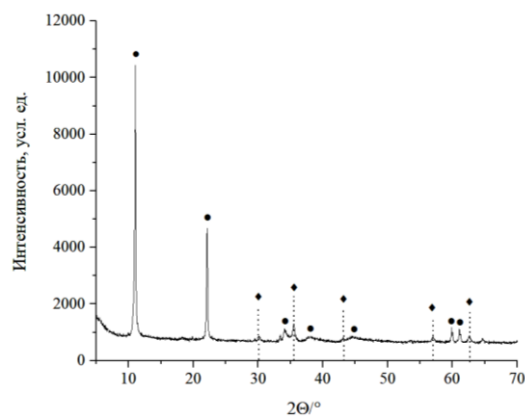


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма СДГ 4 (● – фаза со структурой гидроталькита, ◆ – фаза со структурой шпинели)

Следует отметить, что все полученные образцы обладают хорошо выраженными магнитными свойствами.

Сорбционные свойства полученных материалов изучали по отношению к модельным растворам анионного красителя конго красного. Остаточное содержание красителя в растворе определяли спектрофотометрически при длине волны максимума поглощения 499 нм.

Экспериментальные данные кинетических исследований сорбции красителя на полученных образцах, представленные на Рис. 3.

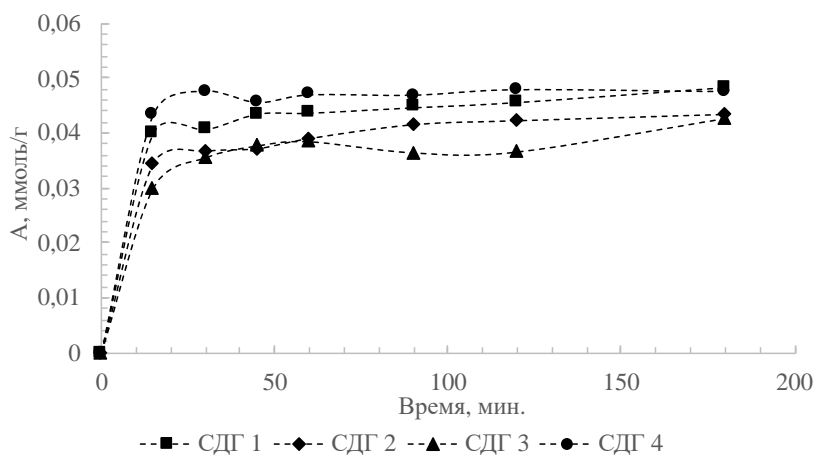


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции конго красного из растворов с начальной концентрацией 0.05 ммоль/л

Степень извлечения конго красного из исходного раствора с концентрацией 0.05 моль/л в течение 180 минут составила для образцов СДГ 1 – 97%, СДГ 2 – 87%, СДГ 3 – 85%, и СДГ 4 – 95%.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 мк.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДОВ СИНТЕЗА MgCo/AlFe-СДГ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Нестройная О.В.¹, Гончаров И.Ю.², Лебедева О.Е.¹

nestroynaya91@gmail.com

¹НИУ «БелГУ», 308015, Белгород, Россия

²ЦКП «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ», 308033, Белгород, Россия

В последние годы особый интерес у исследователей вызывают сорбционно-активные материалы, обладающие магнитными свойствами. В основном магнитные сорбенты используются при очистке воды от загрязнителей различной природы [1]. Повышенный интерес к магнитным материалам обусловлен возможностью использования магнитной сепарации для удаления сорбента.

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий синтеза магнитных материалов на основе слоистых двойных гидроксидов на их физико-химические и сорбционные свойства.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – это класс природных и синтетических слоистых материалов, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к органическим и неорганическим анионам [2,3], а также к катионам металлов [4,5].

Синтез образцов слоистых двойных гидроксидов состава $Mg_{5.7}Co_{0.3}Al_{1.7}Fe_{0.3}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ был осуществлен различными методами: соосаждением при переменном рН с различной скоростью осаждения (2,5; 4 и 15 мл/мин) (MgCo/AlMg-c-2,5; MgCo/AlMg-c-4; MgCo/AlMg-c-15), соосаждением с дальнейшей микроволновой обработкой (MgCo/AlMg-mw) и соосаждением с гидротермальной обработкой (MgCo/AlMg-ht).

Образцы были подробно изучены комплексом физико-химических методов анализа. Образец MgCo/AlMg-c-2,5 подвергали термической обработке (MgCo/AlMg-ox) в муфельной печи в течение 2 часов при 600°C в воздушной атмосфере.

Согласно рентгенофазовым дифрактограммам все образцы обладают

высоко окристаллизованной структурой, характерной для класса СДГ. Однако для всех материалов зафиксировано присутствие посторонней фазы, которая предположительно является шпинелью CoFe_2O_4 . На микрофотографиях ПЭМ всех образцов отмечается как присутствие типичных для слоистых двойных гидроксидов чешуек гексагональной формы и удлиненных агрегатов пластинчатых частиц, так и кристаллов иной формы, которые, вероятнее всего, и являются шпинельной фазой.

Значения текстурных характеристик сорбентов представлены в таблице 1. При комнатной температуре образцы проявляют магнитные свойства. Значения намагниченности в насыщенном магнитном поле для материалов приблизительно одинаковые и изменяются в пределах от 2 до 6 ему/г.

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных материалов

Образец	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, Å
MgCo/AlFe-c-2,5	28.29	0.0840	118.198
MgCo/AlFe-c-4	43.1845	0.1653	145.519
MgCo/AlFe-c-15	55.90990	0.18312	115.923
MgCo/AlFe-mw	47.3658	0.15899	130.042
MgCo/AlFe-hd	48,9039	0.2684	296.008
MgCo/AlFe-ox	75.3759	0.394463	210.130

Сорбционную способность образцов изучали по отношению к анионному красителю конго красному при двух температурах (25 и 35°C). Для образца MgCo/AlMg-ox также изучали сорбционную способность после цикла сорбция-термическая регенерация при 600°C.

Максимальной скоростью сорбции при 25 °C обладает образец, полученный методом соосаждения с гидротермальной обработкой (рис.1). Согласно полученным данным, сорбционное равновесие для красителя конго красного достигается для образца MgCo-AlFe-hd через 60 минут, а для других образцов необходимо больше времени – от 360 до 480 минут. При увеличении температуры до 35°C, сорбционное равновесие для красителя достигается за время от 40 до 200 минут.

Построены изотермы сорбции конго красного синтезированными

материалами (рис.2). Изотермы для всех образцов похожи, и их можно отнести к IV типу (по классификации БДТ), что характеризует образцы как мезопористые тела [6]. Сорбционные емкости образцов отличаются несущественно. Изотермы сорбции для всех образцов в заданном диапазоне концентраций хорошо описываются моделью Ленгмюра.

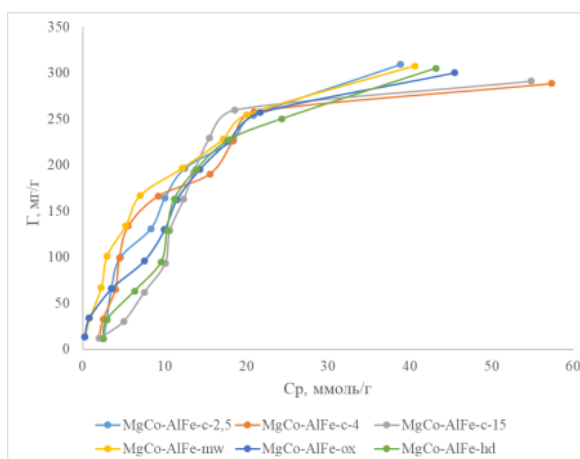
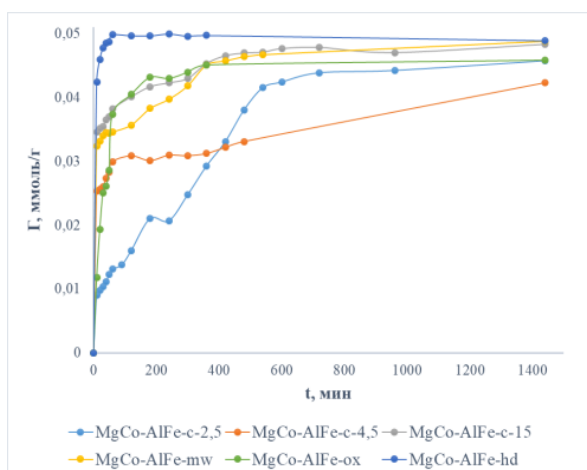


Рис.1. Кинетические кривые сорбции конго красного на синтезированных материалах

Рис.2. Изотерма сорбции конго красного на синтезированных материалах

После сорбции для всех образцов зафиксировано снижение кристалличности, что вероятнее всего связано с постепенным разрушением структуры СДГ и частичным внедрением красителя в межслоевое пространство (Рис. 3).

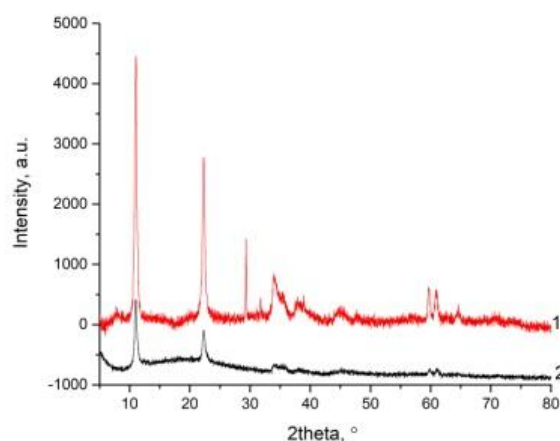


Рис.3. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образца MgCo-AlFe-hd до (1) и после (2) сорбции

Финансирование и благодарности

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 мк.

Литература

1. Ruthiraan M., Mubarak M.N., Abdullah E.C., Khalid M., Nizamuddin S., Walvekar R., Karri R.R. *An Magnetic Nanostructures. Nanotechnology in the Life Sciences*. Springer, Cham. (2019),131.
2. Chaara, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M.A., Draoui, K., Barriga, C., Appl. Clay Sci.(2010) **50**, 292.
3. Koilraj P., Sasaki K. J. Environ. Chem. Eng. (2016) **4**. 984.
4. Lei, C., Zhu, X., Zhu, B., Jiang, C., Le, Y., & Yu, J. J. Hazard. Mater. (2017) **321**, 801
5. Рыльцова И.Г., Пискарева В.А., Воронцова О.А., Лебедева О.Е. *Бутлеровские сообщения* (2016) **48**, 77
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. Москва, Мир. 1984. 306 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Si В СТРУКТУРЕ SAPO-11: КОМБИНИРОВАНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ

Грнев И.В.^{1,2}, Гаврилов В.Ю.¹

greneviv@catalysis.ru

¹ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

²НГУ, 630090, Новосибирск, Россия

Микропористые кристаллические силикоалюмофосфаты (SAPO-n) представляют большой интерес, как для академических исследований, так и для промышленного применения благодаря наличию упорядоченных микроканалов молекулярного размера, разнообразию топологии и химического состава. SAPO-n находят широкое применение в каталитических и мембранных технологиях. Кристаллические силикоалюмофосфаты часто называют цеолитоподобными материалами, так как первичной структурной единицей SAPO-n является тетраэдрический комплекс, в центре которого расположен Т-атом (Si^{4+} , Al^{3+} или P^{5+}), окруженный четырьмя атомами кислорода. Изменение химического состава этих материалов, позволяющее варьировать их кислотные, ионообменные и каталитические свойства, происходит в процессе синтеза путем частичного изоморфного замещения атомов Al или P на атомы Si.

Существует несколько механизмов замещения Т-атомов на атомы Si в структуре SAPO-n [1]: замещение атома алюминия на атом кремния (SM1), замещение атома фосфора на кремний и протон (SM2), замещение пары соседних атомов алюминия и фосфора на два атома кремния (SM3). Наиболее полную информацию о концентрации и типе распределения Si в каркасе SAPO-n можно получить, используя комбинацию нескольких физических методов. Например определение доли Si с различным локальным окружением (^{29}Si MAS ЯМР), определение количества и силы кислотных центров (ТПД аммиака), определение общего химического состава с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, определение химического состава поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Однако все эти методы дают только “брутто” результаты и не позволяют различить Si в каркасе SAPO-n от Si в аморфном SiO₂.

В данной работе показано, что адсорбционные свойства микропористых SAPO-11 в отношении адсорбции H₂ при 77 К в области низких давлений чувствительны не только к количественному содержанию Si в структуре, но и к способу его размещения. В работе рассмотрены модели “одионого” размещения Si, образованных только с помощью механизма SM2, для случая 1, 2 и 3 атомов Si на элементарную ячейку SAPO-11 и модель “островкового” размещения Si, образованного с помощью комбинации механизмов SM2 и SM3, для 5 атомов Si на элементарную ячейку. На первом этапе оптимизация геометрии и расчет энергии полученных структур был проведен методом молекулярного моделирования, для наиболее стабильных структур, результаты были уточнены методом DFT. Для этих структур методом Монте-Карло были рассчитаны константы Генри адсорбции H₂. Показано, что значения констант Генри увеличиваются при увеличении количества Si на элементарную ячейку, замещенного по SM2, и практически не зависят от количества Si на элементарную ячейку, замещенного по SM3. Рассчитана зависимость констант Генри от количества Si на элементарную ячейку SAPO-11, замещенного по SM2 (Рис. 1). Полученный результат может быть использован для решения обратной задачи по определению количества Si, замещенного по SM2, из экспериментальных данных по адсорбции H₂ при 77 К на SAPO-11.

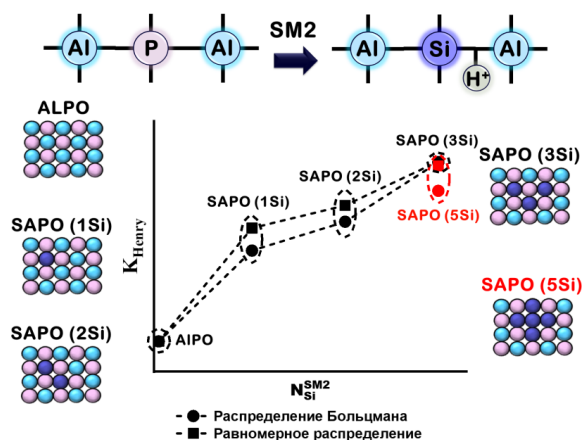


Рис.1. Схематическое изображение зависимости значений констант Генри от количества Si на элементарную ячейку SAPO-11, замещенного механизмом SM2.

В работе продемонстрировано практическое применение полученной зависимости для 3 образцов SAPO-11 с различным брутто содержанием Si. Показаны возможности комбинирования предложенного подхода с методами определения химического состава поверхности, общего химического состава и термопрограммируемой десорбции аммиака. Предлагаемый подход может быть адаптирован для любых других гетероатом содержащих алюмофосфатных молекулярных сит, а также может быть применен к алюмосиликатным цеолитам.

Финансирование и благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках Проекта № 19-43-543039.

Литература

1. Sastre G., Lewis D.W., Catlow C.R.A. Structure and Stability of Silica Species in SAPO Molecular Sieves: 16. The Journal of Physical Chemistry (1996) **100**, 6722.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{137}Cs И ^{90}Sr ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ ФОСФАТАМИ Zr-Ca-Mg

Иванец А.И.¹, Китикова Н.В.¹, Шашкова И.Л.¹, Милютин В.В.², Некрасова Н.А.²

Andreiivanets@yandex.ru

¹ *Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, г. Минск, Республика Беларусь*

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

Неорганические адсорбенты находят широкое применение для селективного извлечения долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из жидких радиоактивных отходов. Фосфаты циркония являются хорошо изученным классом неорганических ионообменников, которые характеризуются высоким сродством к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr [1]. Фосфаты натрия-циркония $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ и кальция-циркония $\text{CaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$, также известные как NZP материалы, являются перспективными матрицами для иммобилизации долгоживущих радионуклидов [2].

Цель настоящей работы – разработка гетерогенного способа синтеза композиционных фосфатов Zr-Ca-Mg, а также изучение их сорбционных характеристик к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr в присутствии электролитов. Актуальность работы обусловлена возможностью последующей иммобилизации радионуклидов в твердотельные NZP матрицы путем термической обработки отработанных сорбентов [3].

Образцы фосфатированного доломита $\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ФД-1) и $\text{Ca}_{2.65}\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_{1.3}(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_{0.3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ФД-2) использовали для синтеза композиционных фосфатов Zr-Ca-Mg путем их гетерогенного взаимодействия с заданным объемом 2.0 масс. % водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Соотношение $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ /ФД-1(ФД-2) составляло 2.2 и 6.6 ммоль/г для образцов ФД-1(ФД-2)-2 и ФД-1(ФД-2)-4, соответственно. Сорбционные характеристики образцов определяли в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески $0,1 \pm 0,0001\text{г}$ сорбента с 20.0 см^3 раствора в течение 24 ч. В качестве

жидкой фазы при сорбции ^{137}Cs использовали следующие растворы: 0.1 и 1.0 моль/дм³ NaNO_3 , pH 6.0; водопроводную воду г. Москва состава, мг/дм³: Na^+ - 6–8; K^+ - 4–5; Mg^{2+} - 15–17; Ca^{2+} - 52–56; Cl^- - 6–8; SO_4^{2-} - 36–38; HCO_3^- - 200–205; общее солесодержание - 310–330; общая жесткость – 3.6–3.8 мг-экв/дм³; pH 7.6 и морскую воду, отобранную в Севастопольской бухте Черного моря (солесодержание – 21.2 г/л, pH 7.8). При сорбции ^{90}Sr в качестве модельных растворов использовали: 0.1 моль/дм³ NaNO_3 , pH 6.0; 0,01 моль/дм³ раствор CaCl_2 , pH 6.0, а также водопроводную и морскую воду приведенного выше состава.

Все синтезированные сорбенты являются мезопористыми, различающимися по удельной поверхности, объему и размеру пор в зависимости от состава (Таблица 1). Наиболее высокими значениями удельной поверхности ~80–86 м²/г и суммарного объема пор ~ 0.166–0.208 см³/г характеризуются образцы ФД-1-2 и ФД-2-2 с наименьшим содержанием циркония. При этом средний размер пор незначительно варьируется от 7.6 до 11.2 нм.

Таблица 1. Текстурные характеристики и химический состав адсорбентов

Образец	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	$V_{\text{дес.}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср.}}$, нм	Химический состав (EDX-анализ), ат. %				
				Ca	Mg	Zr	P	O
ФД-1-2	80	0.166	7.6	6.0	2.5	7.8	12.9	70.8
ФД-1-4	29	0.082	9.3	0.7	0.4	15.1	12.7	71.1
ФД-2-2	86	0.208	8.1	5.5	8.7	3.6	13.5	68.7
ФД-2-4	21	0.075	11.2	1.3	1.4	15.2	12.4	70.0

Селективные свойства смешанных фосфатов по отношению к радионуклидам ^{90}Sr и ^{137}Cs в различных солевых растворах представлены в таблице 2.

Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{90}Sr для всех сорбентов имеют достаточно высокие значения в случае использования в качестве фоновых растворов водопроводной воды и раствора 0.1 М NaNO_3 , при этом сорбенты ФД-1-2 и ФД-2-2 не уступают известным природным и синтетическим сорбентам. В кальций-содержащих растворах значения K_d ^{90}Sr уменьшаются на всех изученных сорбентах, при этом сорбенты с наибольшим содержанием Ca и Mg (ФД-1-2 и ФД-2-2) демонстрируют лучшие селективные свойства.

Таблица 2. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr и ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов

Сорбент	Значения K_d , $\text{см}^3/\text{г}$ в растворе:			
	0.01 моль/ дм^3 CaCl_2	0.1 моль/ дм^3 NaNO_3	Водопроводная вода	Морская вода
^{90}Sr				
ФД-1-2	1.1×10^3	1.5×10^3	4.0×10^3	275
ФД-1-4	195	180	1.5×10^3	24
ФД-2-2	1.7×10^3	4.1×10^3	4.9×10^3	540
ФД-2-4	820	1.5×10^3	2.4×10^3	150
^{137}Cs				
ФД-1-2	6070	280	4050	1950
ФД-1-4	5200	498	2.2×10^4	1350
ФД-2-2	920	22	430	141
ФД-2-4	980	118	1260	363

Проведены сравнительные исследования ряда промышленно выпускаемых сорбентов с синтезированными фосфатами Zr-Ca-Mg. Так, для большинства сорбентов K_d ^{137}Cs уменьшается по мере увеличения общего солесодержания в ряду водопроводная вода > 0.1 М NaNO_3 > морская вода > 1.0 М NaNO_3 . Наиболее высокими значениями K_d характеризуются образцы на основе кислых фосфатов Ca-Mg (ФД-1-2 и ФД-1-4), которые заметно уступают только ферроцианид-содержащим сорбентам и титаносиликату.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что композиционные сорбенты на основе смешанных фосфатов Zr-Ca-Mg (ФД-1-2 и ФД-1-4) могут быть использованы для эффективного извлечения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в одну стадию с K_d от 1.5×10^3 до 2.2×10^4 $\text{см}^3/\text{г}$.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X20MC-022).

Литература

1. Maslova M.V., Gerasimova L.G., Motina N.V., 2008. Sorption of Cs^+ and Sr^{2+} by ion exchanger based on titanium phosphate. Russ. J. Appl. Chem. (2008) **81**, 771.

2. Orlova A.I., Volgutov V.Yu., Mikhailov D.A. et al., 2014. Phosphate $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ structure type: Synthesis of a dense ceramic material and its radiation testing. *J. Nucl. Mater.* (2014) **446**, 232.
3. Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N. et. al., 2021. Facile synthesis of calcium magnesium zirconium phosphate adsorbents transformed into $\text{MZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (M: Ca, Mg) ceramic matrix for radionuclides immobilization. *Separ. Pur. Technol.* (2021) **272**, 118912.

УФ-ДЕКОЛОРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ НИТРОФЕНОЛА И МЕТИЛОРАНЖА С ДИОКСИДОМ ТИТАНА, ДОПИРОВАННЫМ ИОНАМИ Co, Rh, Ir

Михаленко И.И., Заев Д.А.

mikhailenko_ii@pfur.ru

Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Россия

Исследованию фотокаталитических свойств диоксида титана с легирующими добавками различного назначения посвящено много работ, число которых продолжает увеличиваться. На основе TiO_2 -технологий созданы промышленные способы очистки воды и воздуха от загрязнений с использованием излучения УФ и видимого диапазона. Введение добавок изменяет протекание основной стадии фото стимулированных процессов – поглощение кванта света и появление электрон-дырочных пар, что важно для адсорбции и реакционной активности превращаемых веществ.

Цель работы – определить влияние введенных на поверхность порошков анатаза и ксерогеля TiO_2 ионов Co^{+2} , Rh^{+3} и Ir^{+3} на скорость фотодеколонизации водных растворов анионов метилового оранжевого и 4-нитрофенола.

Анализ (Aldrich, USA, $\geq 99\%$) и аморфный ксерогель, полученный после сушки при $120^\circ C$ органогиеля (ACROS Organics $C_{16}H_{36}O_4Ti$, $C_6H_{14}O_4$, n-бутанол), выдерживали 24 ч в растворах хлоридов кобальта, родия, иридия с навесками солей из расчета атомного соотношения элементов $M:Ti = 1:1000$ для моно, бинарных и тройных модификаторов M. Контрольный образец выдерживали в воде. Затем порошки прокаляли 3 ч при $450^\circ C$. Фотодеколонизацию контролировали методом фотометрии на максимумах п.п. 465 нм (МО) и 403 нм (4НФ). Зависимости уменьшения оптического поглощения растворов от длительности УФ облучения t^* , представляли зависимостями $\beta-t^*$ и $n-t^*$ и на основании их билогарифмических анаморфоз рассчитывали скорость фотодеколонизации W_1 , нормированную на $t^*=1$ мин (рис.1). Для 4НФ наблюдали линейное увеличение экстинции E_i с ростом t^* в гомогенной системе (распад димеров), что было учтено при расчете числа молей ионов 4НФ (n) в

растворе с TiO_2 . Данные тестирования фотоактивности были дополнены анализом ИК спектров образцов и данными СЭМ.

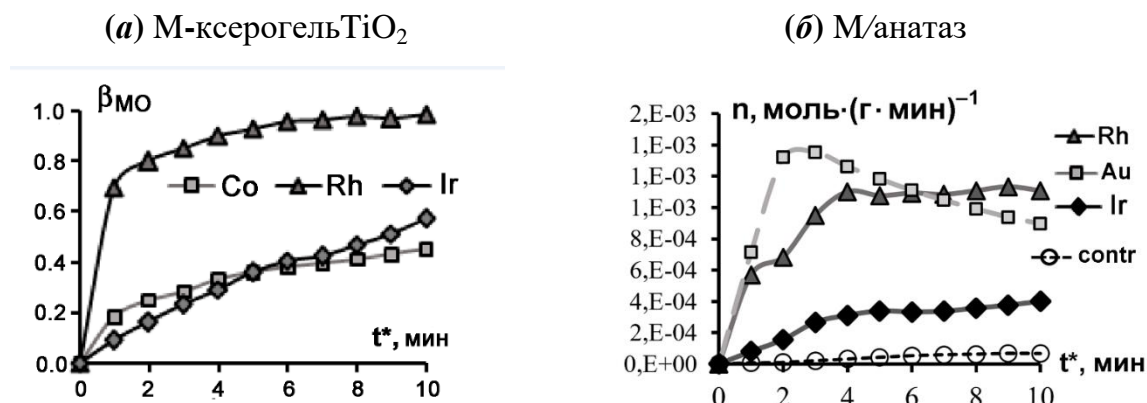


Рис.1. Влияние длительности УФ облучения на фотодegradацию МО (a) и 4НФ (б)

В линейке ионов-модификаторов M^{+n} наиболее активен Rh^{+3} (рис.1, табл.1,2), и он не уступает Au^{+3} . Так, у образца Rh^{+3} -ксерогель TiO_2 активность при фотодegradации МО в 2 раза больше, чем у Au^{+3} ($W_1 = 0,055 \text{ г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), а при фотодegradации 4НФ активность не снижается с ростом t^* , как с Au^{+3} и с Co^{+2} .

Табл. 1. Скорости фотодegradации W_1 для раствора метилоранжа с порошками ксерогеля $\text{M}^{+n}/\text{TiO}_2$ ($W_1, \text{ г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$)

Раствор МО	Без М	Co	Rh	Ir
0.013	0.037	0.036	0.108	0.029

Табл. 2. Скорости фотодegradации анионной формы 4НФ с порошками $\text{M}^{+n}/\text{анатаз}$ $W_1, \text{ ммоль} \cdot (\text{г} \cdot \text{мин})^{-1}$

Без М	Co	Rh	Ir	Co : Rh			Co : Ir			Rh:Co:Ir		
				1:3	2:2	3:1	1:3	2:2	3:1	1:1:2	1:2:1	2:1:1
0.007	-0.02	0.18	0.07	36.9	8.1	10.5	14.4	11.9	9.9	10.8	8.3	12.4

При фотодекolorизации 4НФ моно-добавки сильно уступают по активности двойному и тройному модификатору (табл.2), состав которого влияет на фотоактивность анатаза. Наилучшими являются CoRh и CoIr с 3-х кратным избытком иона платинового металла и образец RhCoIr с атомным соотношением элементов $2\text{Rh} : 1\text{Co} : 1\text{Ir}$. Таким образом, показана эффективность легирования поверхности TiO_2 катионами с рядом активности $\text{Co}^{+2} < \text{Ir}^{+3} < \text{Rh}^{+3}$, и она может быть увеличена сочетанием ионов, при этом наибольшая активность комбинаций M^{+n} наблюдается у образцов с высоким содержанием родия.

ВЛИЯНИЕ СВЧ ОБРАБОТКИ НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ $\text{AlZr}(\text{Yb})$ С ПОЛИМЕРОМ

Вахрушев Н.Е.¹, Михаленко И.И.², Ильичёва А.А.¹, Подзорова Л.И.¹

mikhalenko_ii@pfur.ru

¹Институт металлургии и материаловедения РАН, 119334 Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, 117198 Москва, Россия

AlZr -ксерогели, являющиеся прекурсорами алюмоциркониевой керамики, обращают на себя внимание как экологически чистые материалы с высокими сорбционными показателями. Важной стадией золь-гель технологии получения сложнооксидной керамики является первичная термообработка (высушивание гидрогеля), условия которой очень сильно влияют на текстуру и морфологию материала после прокаливания. Для сохранения высокой удельной поверхности после высокотемпературных обработок и других оптимальных показателей системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ в золь-гель синтез вводится структурообразующий агент, а стадия высушивания длится 2-3 ч при 180 °С [1].

Целью данной работы было сравнение смешанных оксидов, полученных методом золь-гель при 10 °С в условиях последующей длительной термической (1) и быстрой СВЧ (2) сушки гидрогеля по показателям удельной поверхности, пористости и адсорбции тестовых поллютантов – метилоранжа и бихромат-ионов.

Гидрогели синтезировали по реакции гидролиз-конденсации обратным осаждением солей ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5,44\text{H}_2\text{O}$) раствором аммиака с добавкой ПАВ-полимера ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; поливинилпирролидон ПВП) в течение 1 ч при температуре золь-гель синтеза 10 °С. Навески солей соответствовали мольным процентам 35% Al_2O_3 -65% ZrO_2 (3% Yb_2O_3)-ПВП. Одну часть гидрогеля (1) подвергли обычной сушке (180 °С; 2 ч), а другую (2) – СВЧ сушке ($W = 600 \text{ В}$, 6 мин). Затем все образцы прокалили 1 ч при 500 °С.

Был проведен анализ удельной поверхности и пористости полученных материалов (Tristar-3000). Адсорбционную способность двух серий образцов сравнивали в стационарном и кинетическом режимах по значениям степени

извлечения вещества β (1), гиббсовской адсорбции на единицу массы сорбента Γ_m (2) и на единицу поверхности Γ_s (3), используя метод спектрофотометрии (ЭкоВью УФ-Вид 1200). Аналитическая длина волны, экстинкция и концентрация анионов-сорбатов составляли 462 нм; 18800 смМ⁻¹; 0.075 мМ для метиленового оранжевого (МО) и 368 нм; 4890 смМ⁻¹; 0.330 мМ для дихромата калия (ДХ).

Ксерогели имели мезопористую структуру (табл.1.). Образец с СВЧ сушкой, сохранил тот же диаметр пор 3 и 6 нм соответственно до и после прокаливания при 500 °С. Удельная поверхность материала после СВЧ обработки была меньше в 3.5 раза по сравнению с образцом 1, что означает отличие структуры ксерогелей 1 и 2 на стадии их первичной дегидратации. Прокаливание образца 1 привело к уменьшению поверхности в 2.4 раза, а поверхность образца 2 практически не изменилась. Текстура и форма частиц образцов с СВЧ-сушкой отличаются при сравнении с контрольным образцом 1 (данные РЭМ).

Таблица 1. Удельная поверхность и пористость порошков AlZr(Yb)-ПВП

1	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	d _{пор} , нм	2	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	d _{пор} , нм
180°С	427	0,326	3	СВЧ	125	0,085	3
500°С	176	0,242	6	500°С	131	0,162	5

Несмотря на уменьшение удельной поверхности образцов с СВЧ обработкой их адсорбционные характеристики, исследованные в одинаковых условиях, не хуже, а для МО даже лучше показателей образцов, высушенных при 180 °С.

Таблица 2. Адсорбция метилоранжа (МО) и дихромат-ионов (ДХ), где β в %; Γ_m в мкмоль/г, Γ_s в мкмоль/м² (длительность адсорбции – 24 ч, 25 °С)

Способ	Первичная обработка				После прокаливания (500°С)					
	МО		ДХ		МО			ДХ		
	β	Γ_m	β	Γ_m	β	Γ_m	Γ_s	β	Γ_m	Γ_s
1. 180°	62	11.6	70	114	76	14.2	81	71	119	0.675
2. СВЧ	75	13.9	70	114	85	15.9	121	79	129	0.870

Кинетические зависимости адсорбции тестовых молекул (Рис.1) нелинейные и имеют два участка: начальный характеризует быструю стадию адсорбции, а второй участок медленную стадию, скорости которых соответственно W_0 (при $t=0$) и W были рассчитаны по линейной регрессии $\Gamma_m = W_0 + W \cdot t$. Соотношение W_0/W показывает неоднородность адсорбционных центров оксидного сорбента.

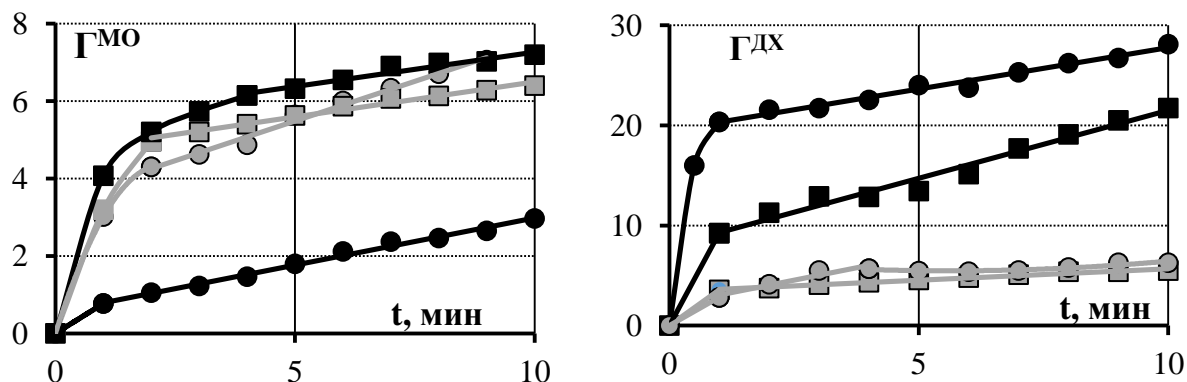


Рис. 1. Кинетика адсорбции Γ_m (мкмоль/г) метилоранжа и дихромат-ионов на AlZr(Yb) сорбентах после термообработки при 180 °С (●) и СВЧ сушки (■) и тех же образцов после прокаливания при 500 °С (● и ■).

Из данных таблицы 3 видно, что образец 1 после прокаливания теряет свою активность в отношении адсорбции МО: скорости W_0 и W уменьшаются в 7 и 2 раза, тогда как у образца с СВЧ сушкой W_0 увеличивается, а W не изменяется. Соотношение W_0/W существенно выше у образца с СВЧ обработкой. Таблица 3. Скорости адсорбции (мин^{-1}) быстрой и медленной стадий

Сорбат	Метилоранж				Дихромат ион			
	1	2	1-500	2-500	1	2	1-500	2-500
W_0	3.3	4.7	0.5	5.5	2.0	3.4	19.5	8
W	0.4	0.2	0.2	0.2	1.0	0.2	0.8	1.4
W_0/W	8	26	2.5	28	2	17	24	6

Для адсорбции дихромат ионов наблюдается качественно тот же результат, но с более значительным ростом активности сорбента при использовании СВЧ сушки.

Таким образом, можно рекомендовать СВЧ-обработку перед

прокаливанием смешанно-оксидного материала в технологическом процессе получения нанопорошков AlZr(Yb)-ПВП при пониженной температуре золь-гель синтеза.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена в рамках плана НИОКР секции «Адсорбционные явления» Научного совета РАН по физической химии 2021 года.

Литература

1. А.А Ильичева, М. До, Н.А.Михайлина, И.И. Михаленко, Л.И.Подзорова, С.В. Куцев // V Всероссийская конференция по наноматериалам – М.: ИМЕТ РАН, 2013, 520с.

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Гаркушина И.С.

irin-g16@yandex.ru

Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, В.О., Большой пр. 31, Санкт-Петербург, Россия

В качестве хроматографических носителей для сорбции биологически активных веществ применяются высокоселективные полимерные сорбенты, которые, согласно классификации по форме, разделяют на блочные, монолитные, гранульные. Селективность сорбентов обусловлена прежде всего методом синтеза, например, молекулярным импринтингом. Сущность метода молекулярного импринтинга заключается в самоорганизации функциональных мономеров вокруг молекулы целевого компонента (темплата).

Исследование сорбции целевого объекта (эритромицина) молекулярно импринтированными полимерными носителями (МИПов) на основе метакриловой кислоты, этиленгликоль диметакрилата и метакрилата эритромицина показало селективное полифункциональное связывание антибактериального антибиотика эритромицина, однако был установлен большой вклад неспецифичного связывания за счет карбоксильных групп метакриловой кислоты и гидрофобной полимерной матрицы [1]. Для минимизации неспецифичного связывания и, соответственно, увеличения селективности сорбентов метакриловая кислота была заменена на 2-гидроксиэтилметакрилат, у которого отсутствуют ионогенные функциональные группы, а наличие гидроксильных групп способствует гидрофилизации полимерной матрицы [2]. Сорбция эритромицина на гидрофильных МИПах не зависела от ионной силы внешнего раствора в отличие от сорбции на контрольном полимере, следовательно, осуществлялась при превалировании неионогенных, в частности – гидрофобных, взаимодействий. Сравнительное изучение равновесия и кинетики сорбции эритромицина на синтезированных сорбентах показало, что равновесные сорбционные способности по

эритромицину гидрофильных МИПов превышают таковые для гидрофобных МИПов несмотря на то, что функциональные группы в данных полимерах расположены не только в импринт-сайтах [3]. Показано, что кинетика сорбции эритромицина на всех исследуемых сорбентах лимитировалась внутренней диффузией, а эффективные коэффициенты диффузии увеличивались с ростом количества эритромицина, введенного при синтезе. При исследовании фронтальной сорбции монолитными МИПами, традиционно обладающими преобладающим вкладом конвективного массопереноса в общую скорость сорбции, было установлено, что сорбция эритромицина осуществляется не только в межглобулярном пространстве на поверхности макропор, но и во внутриглобулярном пространстве за счет диффузии молекул сорбтива [4]. При этом установлено, что скорость потока подвижной фазы оказывала влияние на массоперенос молекул эритромицина в импринтированной полимерной матрице как при конвекционном, так и при диффузионном массопереносе в отличие от контрольного полимера (КП), у которого влияние скорости потока прослеживается только при диффузионном массопереносе. Более того, установлено, что импринтирование молекулами эритромицина полимерной матрицы вне зависимости от формы (архитектуры) сорбента приводит к реализации квазиравновесного режима сорбции из постоянно обновляемого раствора [5]. Исследование фронтальной сорбции уремического токсина (мочевой кислоты) на гранульном МИПе на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля также показало реализацию селективного процесса в более регулярном режиме по сравнению с КП [6].

Гранульные сорбенты потенциально обладают лучшими кинетическими характеристиками при осуществлении сорбции из постоянно обновляющегося раствора, поскольку они однородны по форме и имеют большую площадь поверхности. Однако синтез гранул осуществляется при использовании стабилизаторов или эмульгаторов, которые часто являются токсичными, а результирующий полимер от них практически не отмывается. Решением данной проблемы может стать синтез гранул эмульсионной полимеризацией по типу

эмульсий Пикеринга, при котором в качестве стабилизатора полимер-мономерных капель используются наночастицы, которые менее токсичны и способны придавать полимерной матрице дополнительные свойства (например, биологические).

Методом свободно радикальной эмульсионной полимеризации по типу эмульсий Пикеринга были синтезированы поверхностные МИПы на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и диметакрилата этиленгликоля по отношению к глюкозе [7] и холестерину при использовании в качестве стабилизатора наночастиц Se. В результате исследования равновесной сорбции было установлено, что сорбционные центры сохраняют свою комплементарность по отношению к целевой молекуле только при осуществлении сорбции в условиях синтеза, что приводит к увеличению сродства сорбционной поверхности, улучшению доступности сорбционных центров и, в тоже время, к осуществлению монослойной сорбции, что в последствии приведет к улучшению селективности.

Таким образом, решением проблемы извлечения малых молекул из многокомпонентных смесей может стать использование гранульных МИПов, способных эффективно и избирательно извлекать целевой объект из раствора.

Литература

1. I.S. Garkushina, N.M. Ezhova, O.A. Pisarev. Russ. J. Phys. Chem. A (2009) **83**, 125.
2. N.M. Ezhova, I.S. Garkushina, O.A. Pisarev Molecularly imprinted hydrophilic polymer sorbents for selective sorption of erythromycin. Appl. Biochem. Microbiol. (2011) **47**, 635.
3. I.S. Garkushina, N.M. Ezhova, O.A. Pisarev Molecularly imprinted polymeric sorbents for selective sorption of erythromycin. Russ. J. Appl. Chem. (2014) **87**, 1126.
4. I.S. Garkushina, I.V. Polyakova, O.A. Pisarev Frontal dynamics of erythromycin sorption on monolithic molecularly imprinted polymer sorbents. Russ. J. Phys. Chem. A (2017) **91**, 2225.
5. I.S. Garkushina, O.A. Pisarev Sorption of erythromycin by molecular imprinted sorbents with different architecture. AIP Conf. Proc. (2020) **2280**. 50020.
6. I.S. Garkushina, I.V. Polyakova, O.A. Pisarev Dynamics of Uric Acid Sorption on Molecularly Imprinted Sorbent. Russ. J. Appl. Chem. (2019) **92**, 437.
7. I.S. Garkushina, P.Y. Morozova, A.A. Osipenko Equilibrium Sorption of Glucose by Surface Imprinted Organo–Inorganic Sorbents. Russ. J. Phys. Chem. A (2021) **95**, 1918.

ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА

Осипенко А.А., Гаркушина И.С.

osipeno4kalex@mail.ru

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004, Санкт-Петербург, Россия*

Для решения проблем, связанных с избыточным накоплением метаболитов в организме, применяются эфферентные методы лечения (гемо- и плазмасорбция), с использованием гемосорбентов, которые должны удовлетворять ряду требований, одним из которых является высокая селективность по отношению к целевому метаболиту. В настоящее время в качестве высокоселективных гемосорбентов используются иммунноаффинные сорбенты, их производство и применение является дорогостоящим и небезопасным. Создание высокоселективных полимерных гемосорбентов позволит удешевить как производство, так и дальнейшее их применение. Принимая во внимание практический интерес к высокоселективным сорбентам, разработка метода синтеза новых поверхностно импринтированных органо-неорганических сорбентов, а также выявление влияния метода синтеза на их физико-химические и сорбционные свойства являются актуальными.

Были синтезированы поверхностно импринтированные молекулами целевого темплата органо-неорганические сорбенты эмульсионной полимеризацией по типу эмульсий Пикеринга (серия 1, ХС-МИП-1), и осадительной полимеризацией в н-пропиловом спирте (серия 2, ХС-МИП-2). Синтез осуществлялся методом свободно радикальной полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА) аналогично [1], за исключением уменьшения количества ЭГДМА до 14 мол.% для снижения неспецифического связывания холестерина (ХС) с сорбционными центрами. Для осуществления молекулярного импринтинга в поверхностном слое ХС вводился в качестве темплатных молекул на заключительном этапе формирования гранул в количестве 2 мол.% (ХС-МИП-1-2, ХС-МИП-2-2), 4

мол.% (ХС-МИП-1-4, ХС-МИП-2-4) и 6 мол.% (ХС-МИП-1-6, ХС-МИП-2-6), рассчитанных по отношению к массе мономеров. Контрольные полимеры (КП-1 и КП-2) были синтезированы без введения темплатных молекул ХС. Было показано, что рост количества темплата ХС вводимого при синтезе ХС-МИПов приводил к увеличению выходов как органо-неорганических, так и полимерных сорбентов.

Морфология полимеров была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что введение темплата ХС в количестве 6 мол.% привело к созданию более сегрегированных матриц ХС-МИП-6 обоими методами синтеза. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано наличие наночастиц Se^0 в матрице органо-неорганических сорбентов.

Введение ХС в качестве темплатных молекул способствовало формированию более однородных и структурно устойчивых матриц сорбентов, а увеличение количества темплата в полимеризационной смеси приводило к увеличению площадей доступных сорбционных поверхностей в сольватированном состоянии для целевой молекулы ХС при температуре 37°C, соответствующей температуре синтеза.

При исследовании равновесной сорбции ХС синтезированными сорбентами (фракция 160–315 мкм) при 25°C и 37°C показано, что введение в полимеризационную смесь 6 мол.% ХС способствовало формированию сорбционных поверхностей полимеров обеих серий с высоким сродством к молекулам ХС при температуре сорбции 25°C. Синтез полимерных сорбентов по типу эмульсий Пикеринга приводил к формированию сорбционной поверхности ХС-МИП-1-6 с высоким сродством к ХС как при температуре синтеза (температуре формирования импринт-сайтов), так и при комнатной температуре. Синтез ХС-МИПов по типу эмульсий Пикеринга привел к улучшению доступности при температуре 37°C сорбционных центров ХС-МИП-1-2 и ХС-МИП-1-4 по сравнению с ХС-МИП-2-2 и ХС-МИП-2-4. Методом ИК-спектроскопии были установлены различия в связывании холестерина

импринтированными и контрольными полимерами. Регистрация дополнительного пика на ИК-спектрах после сорбции на ХС-МИП-1-6 свидетельствовала об изменении характера связывания холестерина импринт-сайтами, сформированными в процессе синтеза полимера по типу эмульсий Пикеринга.

Динамика сорбции ХС осуществлялась поверхностно импринтированными органо-неорганическими сорбентами (фракция 160–315 мкм) при 25°C. Были выявлены оптимальные условия осуществления динамического сорбционного процесса извлечения холестерина: высота сорбирующего слоя 3.0 см, внутренний диаметр колонки 1.0 см и скорость подвижной фазы 0.25 мл/мин, и оптимальный сорбент обладающий наибольшим *IF* – ХС-МИП-1-6. Установлено, что в данных условиях для структурного аналога, холевой кислоты, наблюдалось осуществление неравновесного режима динамики сорбции. Извлечение холестерина из плазмы крови ХС-МИП-1-6, синтезированным по типу эмульсий Пикеринга, осуществлялось более эффективно (29%) по сравнению с КП-1 (14%).

Таким образом, показано, что импринтирование полимерных матриц 6 мол.% ХС привело к: наибольшим выходам после синтеза, созданию более сегрегированных матриц ХС-МИП-6, а также наибольшим значениям площадей доступных сорбционных поверхностей для целевой молекулы ХС при температуре 37°C (соответствующей температуре синтеза), к формированию сорбционных поверхностей полимеров с высоким сродством к молекулам ХС при температуре сорбции 25°C, как органо-неорганических, так и полимерных сорбентов. Осуществление полимеризации по типу эмульсий Пикеринга при введении 2 мол.% и 4 мол.% способствовало улучшению доступности сорбционных центров, а при введении 6 мол.% холестерина в полимеризационную смесь способствовало формированию сорбционной поверхности с высоким сродством при 25°C и 37°C.

Литература

1. I.V Polyakova, A.A. Osipenko, L.N. Borovikova. Rus. J. Appl. Chem. (2015) **88**, 1617.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С.

diadora3@mail.ru

*Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004, г. Санкт-Петербург, Россия*

Принципиальные ограничения к широкому применению противоопухолевых антрациклиновых антибиотиков в онкологической практике связаны с их резистентностью и побочными действиями [1]. В последние годы большое внимание уделяется модификации применяемых антибиотиков, с целью создания более качественных препаратов для клинического применения с различными механизмами действия [2]. Для этого применяются различные подходы, один из них - модификация антрациклиновых антибиотиков наночастицами. Благодаря своей антибактериальной активности металлические и неметаллические наночастицы представляют собой эффективное решение для преодоления бактериальной резистентности и повышения эффективности антибиотика [3]. Интересен с этой точки зрения и селен, поскольку сам обладает противоопухолевой активностью [4]. В сравнении с другими селенсодержащими соединениями наночастицы селена обладают значительно меньшей токсичностью и также предотвращают образование злокачественных опухолей [5].

Цель работы – изучение спектральных характеристик и межмолекулярных взаимодействий в синтезированных наноконструкциях антрациклиновых противоопухолевых антибиотиков дауномицина (ДМ) и доксорубицина (ДОКС) наночастицами селена (НЧ Se), стабилизированными поливинилпирролидоном (ПВП).

Антрациклиновые антибиотики ДМ и ДОКС состоят из хромофора-тетрациклического антрахиноидного агликона, соединенного гликозидной связью с аминосахаром даунозамином. Принято считать, что агликон является гидрофобной частью молекулы антибиотика, а аминосахар даунозамина – ее

гидрофильной частью. Антибиотики отличаются по своему строению только наличием гидроксильной группы в ДОКС вместо метильной группы в ДМ. Наличие гидроксильной группы приводит к перераспределению электронной плотности молекулы и это отражается на спектральных характеристиках молекул, ДМ имеет 6 пиков поглощения (234, 252, 290, 480, 495 и 532 нм), а ДОКС - 5 (248, 290, 485, 496, 535 нм). Поглощение в УФ области связано с поглощением групп *агликона*, а аминоксахар поглощает в видимой области за счет электронных переходов между валентными молекулярными орбиталями встроенного в кольцо атома кислорода и аминогруппы. Также наличие гидроксильной группы в агликоне ДОКС позволяет предположить, что кроме гидрофобных связей, могут образовываться и водородные. Тройные комплексы были синтезированы в водной среде согласно методике, подробно описанной в [6]: способ заключался в том, что предварительно были синтезированы НЧ Se в присутствии ПВП, с последующим введением ДОКС/ДМ. Концентрации $C_{Se} = 0.025$ мг/мл и $C_{ДОКС/ДМ} = 0.05$ мг/мл, концентрация ПВП сохранялась постоянной $C_{ПВП} = 1.0$ мг/мл. Значение концентраций антибиотика при синтезе тройных комплексов соответствовало тем значениям, при которых они применяются в практической медицине (60-75 мг/кг). Синтезированные наноконплексы были седиментационно стабильны в течении шести месяцев. На спектре поглощения {Se+ПВП} + ДМ (рис. 1а крив. 3) область видимого спектра практически идентична ДМ (рис. 1а крив. 1), что свидетельствует об отсутствии взаимодействий в наноконплексе по аминоксахарному фрагменту ДМ. УФ область спектра комплекса отличается от УФ области спектра ДМ: отсутствует пик 290 нм, а на 232 и 252 нм наблюдается гипохромный эффект, что свидетельствует о взаимодействии с компонентами комплекса по агликону за счет гидрофобных взаимодействий. На спектре поглощения {Se+ПВП} + ДОКС (рис. 1б крив. 3) в области видимого спектра наблюдается гиперхромный эффект в сравнении со спектром ДОКС (рис. 1а крив. 1 и 3), что свидетельствует о взаимодействии в наноконплексе по аминоксахарному фрагменту ДОКС. В УФ области комплекса присутствуют все характеристические пики ДОКС и

наблюдается гиперхромный эффект, что показывает наличие взаимодействий с компонентами комплекса и по агликону.

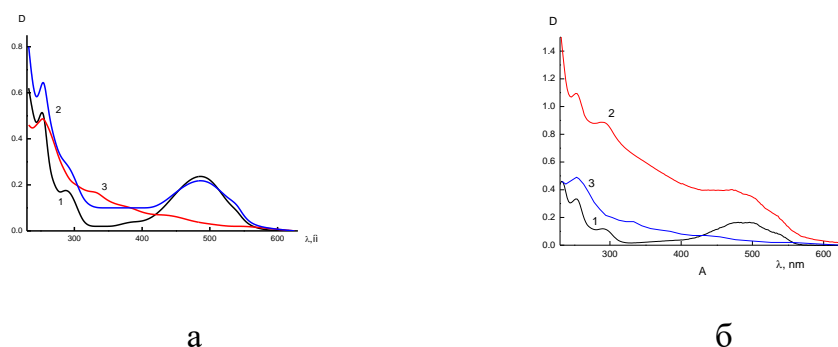


Рис. 1. Спектры поглощения наноконплексов ДМ (а) и ДОКС (б): 1 –ДОКС/ДМ, 2 -{Se+ПВП} + ДОКС/ДМ; 3- Se+ПВП.

Таким образом, изучение спектров поглощения систем {Se+ПВП} + ДОКС и {Se+ПВП} + ДМ показало, что в случае с ДМ взаимодействие проходит по агликону за счет гидрофобных связей, а в случае ДОКС – как по агликону, так и по аминоксахарному фрагменту молекулы.

Литература

1. Corrie G.P. Cytotoxic Chemotherapy: Clinical Aspects. *Medicine* (2008) **36**, 24.
2. Cuihua H., Chen X., Z., C., Huang Y. Design and Modification of Anticancer Peptides. *Drug Des.* (2016) **5**, 1
3. Zunino F., Capranico G. DNA Topoisomerase II as the Primary Target of Anti-Tumor Anthracyclines..*Anti-Cancer Drug Design.* (1990) **5**, 307.
4. Khurana A., Tekula S., Saifi M. A., Venkatesh P., Godugu C. Therapeutic applications of selenium nanoparticles. *Biomedicine & Pharmacotherapy.* (2019) **111**, 802
5. Li Q., Chen T., Yang. F. Facile and controllable one-step fabrication of selenium nanoparticles assisted by l-cysteine. *Mater. Lett.* (2010) **64**, 614.
6. Киппер А.И., Боровикова Л.Н, Яковлев И.В., Писарев О.А. Синтез и свойства органо-неорганических композитов на основе дауномицина, поливинилпирролидона и наночастиц селена. *Журнал прикладной химии.* (2018) **91**, 131.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АММИАКА ИЗ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ НА ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II)

Плотникова С.Е., Перегудов Ю.С., Войкина Н.В., Нифталиев С.И.

post@vsuet.ru

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий" (ФГБОУ ВО "ВГУИТ")
394036, Россия, г. Воронеж, Россия*

Для выделения аммиака из газозвушных смесей применяют методы конденсации, абсорбции и адсорбции. Методы конденсации не обеспечивают требуемого снижения содержания аммиака в сбросных газах. Методы абсорбции предполагают использование сложного оборудования и являются многостадийными. Представляет интерес адсорбция аммиака различными сорбентами. Использование ионообменных полимерных волокон имеет преимущества в скорости сорбции, развитой поверхности и малого сопротивления фильтрующего слоя, по сравнению с неорганическими сорбентами.

Для изучения сорбции аммиака использовались хемосорбционные волокна ВИОН КН-1, содержащее карбоксильные группы, и ФИБАН К-1, включающее сульфогруппы. Модификация волоконистых сорбентов ионами металлов-комплексобразователей, таких как Cu, Ni, Co, Cd и др., увеличивает сорбционную способность по аммиаку в 2–3 раза, поэтому в качестве модификаторов волокна были выбраны катионы металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Для изучения сорбции в эксикаторах создавали атмосферы с объемной концентрацией аммиака от 5 до 250 мг/м³. Давление аммиака в газовой фазе определяли по литературным данным, объемные концентрации рассчитывали по уравнению Менделеева-Клапейрона для температуры 293 К.

Волокна модифицировали ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} , насыщая волокна в растворах солей с концентрацией 0.1 моль/дм³ в течение суток. Далее волокна высушивали до постоянной массы и взвешивали в бюксах с крышками. Масса

волокна составляла $0.15 \pm 0,001$ г. Помещали бюксы с волокнами в эксикаторы и выдерживали при температуре 293 К в течении суток. После проведения процесса сорбции аммиака на образцах медной и никелевой форм волокна приобретали цвета, характерные для аминокомплексов. Волокна извлекали, поглощенный волокном аммиак десорбировали соляной кислотой. Концентрация HCl составляла 0.1 моль/дм³. Десорбцию проводили в статических условиях при температуре 293 К в течении 1.5 часа. Волокно при этом принимало исходный цвет, что свидетельствует о разрушении комплексов и переходе в раствор катионов комплексообразователя и лигандов. В кислой среде аммиак переходит в катион аммония. Для определения концентрации ионов аммония применяли иономер И-130 с ионоселективным электродом. Количество сорбированного вещества (моль/г) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{C \cdot V}{m},$$

где m – масса навески волокна, г; V – объем раствора соляной кислоты, дм³; C – концентрация ионов аммония, моль/дм³.

Результаты исследований представлены в виде графической зависимости количества сорбированного аммиака от объемной концентрации аммиака в газовой фазе (Рис. 1а, б).

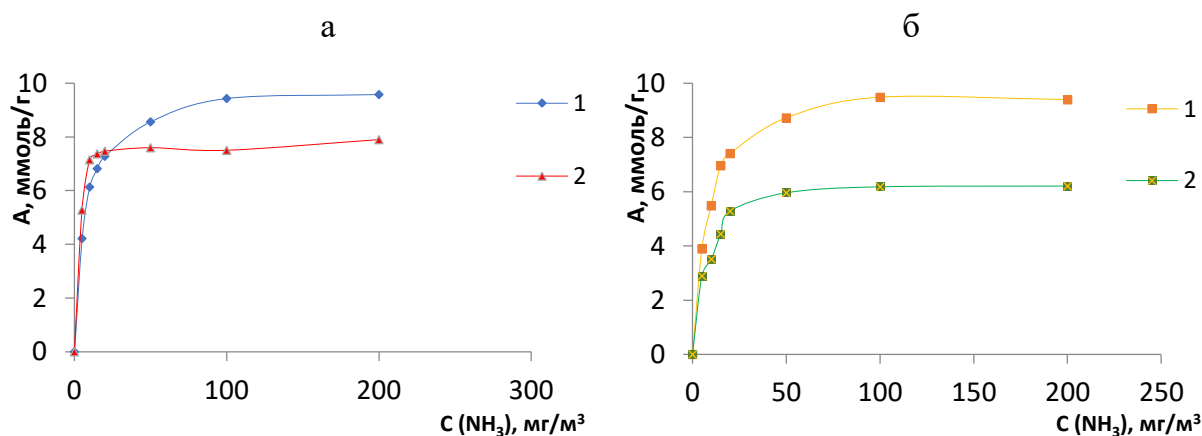


Рис. 1. Изотермы сорбции аммиака на волокнах ВИОН КН-1 (а) и ФИБАН К-1 (б), модифицированных ионами Ni²⁺ - 1, Cu²⁺ - 2.

Вид изотерм описывается теорией Ленгмюра. При малых концентрациях сорбция линейно возрастает с увеличением концентрации. При больших

концентрациях сорбата достигается насыщение поверхности адсорбента, количество адсорбированного вещества при этом уже не зависит от концентрации, оно постоянно и соответствует предельной адсорбции.

Для расчета количественных характеристик сорбции изотерму сорбции можно представить в координатах Ленгмюра. Графики зависимости отношения $P/A = f(P)$ представляют собой прямую линию, по уравнениям прямой можно рассчитать предельное значение адсорбции A и константу сорбционного равновесия.

Таблица. Количественные характеристики сорбции аммиака на модифицированных волокнах

Волокно	Модификатор волокна	Емкость монослоя, A_{∞}	Константа сорбционного равновесия, K	Коэффициент детерминации R^2
ВИОН КН-1	Ni^{2+}	9.30	1.029	0.9998
	Cu^{2+}	9.775	1.081	0.9994
ФИБАН К-1	Ni^{2+}	7.918	3.538	0.9994
	Cu^{2+}	6.431	1.205	0.9994

Вид изотерм описывается уравнением Ленгмюра. Изотермы сорбции представленные в координатах Ленгмюра имеют коэффициент детерминации R^2 , близкий к 1.

Определенная по изотермам емкость монослоя показывает, что волокно, модифицированное ионами никеля, является более эффективным сорбентом, чем волокно, модифицированное ионами меди. При низком содержании аммиака в газовой фазе волокно ВИОН КН-1 в медной форме имеет повышенное сорбционное сродство к аммиаку.

Результаты исследования можно использовать для разработки систем доочистки газовых выбросов и для контроля содержания аммиака в воздухе.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ХЛОРИДНЫМ КОМПЛЕКСАМ Pd(II) ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

Запевалова Е.С., Бельская О.Б., Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г.

zapevalova@ihcp.ru

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040, г. Омск, Россия

В предшествующих исследованиях [1] нами была показана возможность фиксации анионных комплексов палладия $[PdCl_4]^{2-}$ на полимерном носителе с системой полисопряжения – поливинилена (ПВ), образующемся при щелочном дегидрохлорировании поливинилхлорида (ПВХ) под действием оснований [2]. При этом достигалось формирование дисперсных частиц палладия.

В данной работе проведено сравнение характеристик полимерных носителей двух типов – ПВ, а также щелочных комплексов ПВ, образующихся при взаимодействии ПВ с NaOH (ПВ-ОН). Способность ПВ к образованию комплексов со щелочами отмечалась нами ранее [3]. Носитель ПВ-ОН был выбран для оценки влияния активных центров –ОН на сорбцию хлоридных комплексов палладия. Выбранный метод обработки ПВ обеспечил содержание таких центров в образце ПВ-ОН 6.6 ммоль-экв/г или 263 мг_{NaOH}/г_{ПВ}.

Для изучения сорбционных характеристик носителей были построены изотермы адсорбции комплексов палладия на исследуемых материалах. На рис. 1 приведен линейный вид полученных изотерм. Изотермы были описаны с помощью уравнения Ленгмюра, представленного в следующем виде:

$$\frac{c}{a} = \frac{1+kC}{a_m k} = \frac{1}{a_m k} + \frac{C}{a_m}, \text{ где}$$

a_m – величина адсорбции, соответствующая емкости слоя;

k – константа адсорбционного равновесия

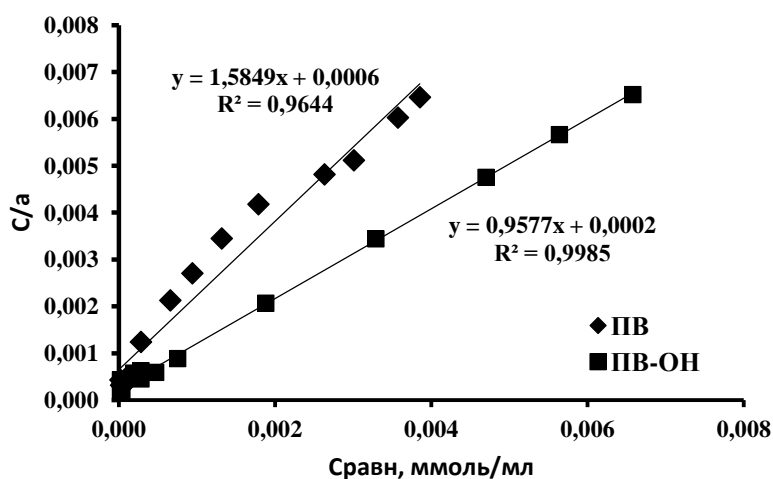


Рис. 1. Линейный вид изотерм адсорбции палладия на ПВ и ПВ-ОН

Значение коэффициента детерминации (R^2) для обеих изотерм близко к 1, подтверждая точность описания адсорбции в рамках модели Ленгмюра. Из полученных данных (табл. 1) видно, что адсорбционные процессы для ПВ и ПВ-ОН различаются. Адсорбционная емкость слоя (a_m) и константы адсорбционного равновесия (k) для ПВ-ОН в два раза выше, чем для ПВ, что свидетельствует о более высокой энергии взаимодействия между сорбируемым Pd и носителем ПВ-ОН. Предельное количество сорбируемого Pd достигает 6% мас. для ПВ и 9.7% мас. для ПВ-ОН. Более высокая сорбционная способность ПВ-ОН может быть связана с координационным взаимодействием ОН-групп поверхности с $[PdCl_4]^{2-}$ с образованием гидролизованых полиядерных форм палладия. Адсорбция палладия на ПВ, вероятно, происходит в результате взаимодействия комплексов $[PdCl_4]^{2-}$ с системой сопряжения ПВ.

Таблица 1. Адсорбционные характеристики носителей

Носитель	k , л/ммоль	a_m , ммоль Pd/г	C_{max} Pd, % мас.
ПВ	2.6	0.63	6.0
ПВ-ОН	4.8	1.04	9.7

Катализаторы Pd/ПВ и Pd/ПВ-ОН были получены восстановлением палладия формиатом натрия и испытаны в реакции гидрирования нитробензола (50 °С, 1.0 МПа, среда C₂H₅ОН). Все катализаторы обеспечили полное протекание реакции гидрирования нитробензола, но катализаторы на основе ПВ-ОН превзошли по активности катализаторы на основе ПВ. Скорость реакции гидрирования для образцов с одинаковым содержанием металла 5.8%Pd/ПВ и 5.9%Pd/ПВ-ОН составила 1.9 и 5.8 ммоль Н₂/(г_{кат}*мин) соответственно.

Таким образом, использование полимерных носителей на основе ПВХ позволяет получить эффективные катализаторы гидрирования нитробензола. Модификация поверхности ПВ щелочью способствует повышенной адсорбционной емкости и более прочному закреплению палладия на носителе.

Финансирование и благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Литература

1. О.Б. Бельская, И.В. Аникеева, М.В. Тренихин, Р.Р. Измайлов, Ю.Г. Кряжев, Исследование адсорбции хлоридных комплексов Pd(II) на поливинилена для синтеза катализаторов селективного гидрирования, Физ.-хим. пробл. адсор. в нанопор. мат.: мат-лы Всеросс. интернет-симп., ИФХЭ РАН, Москва, 2019, с.205
2. В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, А.Б. Арбузов, В.П. Талзи, Н.В. Антоничева, В.А. Дроздов, Е.С. Запеевалова, В.А. Лихолобов, Поливинилхлорид как предшественник для низкотемпературного синтеза углеродных материалов, Изв. АН, сер.хим. (2016) №11, 2712
3. Е.С. Мартыненко, В.С. Солодовниченко, Ю.Г., А.Б. Арбузов, Т.А. Калинина, Ю.Г. Кряжев, Щелочные комплексы полихлорвиниленов и их способность к обратимой сорбции фенола, ХТТ, 2015, №6, с.50

О РАЗНООБРАЗИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ В УСЛОВИЯХ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИБРЕЖНЫЕ ПЕСКИ СЕВЕРНОГО И ЦЕНТРАЛЬНОГО ВЬЕТНАМА

Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т.

ayakovistu@mail.ru, nguyentrungthuy_irk@mail.ru
Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, Россия

Загрязнение окружающей среды является актуальной проблемой в современном обществе. Важной представляется роль всестороннего анализа изменений в окружающей среде и её потенциальных возможностей для самовосстановления и самоочищения. В данной работе прибрежные пески выбраны в качестве объектов исследования для оценки адсорбционных характеристик и их функций в защите подземных вод и нижележащих почв от поллютантов. Цель работы – изучить механизмы поверхностных явлений на песках через рассмотрение их характеристик адсорбции–десорбции по отношению к ионам железа (III), никеля (II), нефтепродуктам и поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Используемые образцы песков А, Б, Г и К отобраны на берегах рек и залива Бакбо во Вьетнаме. Физико-химические характеристики песков представлены ранее [1-4]. Препараты $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марка «Ч» ГОСТ 4147-74), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марка «ЧДА» ГОСТ 4038-79), бензин АИ-92 (ГОСТ 32513-2013) и моторное смазочное масло («Demand drive plus» фирмы «Pure Polaris», США), ПАВ ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{Na}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ марки «Ч») использовали для имитации загрязняющих веществ. Адсорбционные свойства изучали классическими методами коллоидно-химических исследований. Для определения концентраций исследуемых растворов использовали стандартные методики.

На рис. 1 представлены некоторые результаты обобщения процессов адсорбции–десорбции ионов железа (III) при разных условиях.

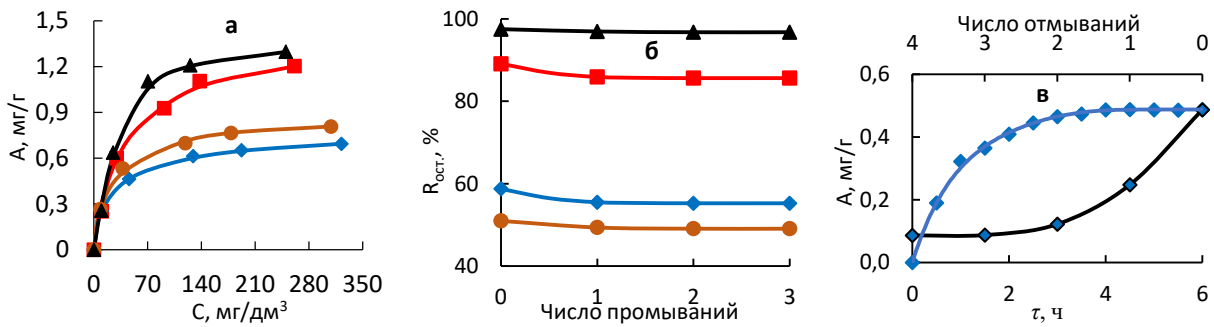


Рис. 1. Адсорбция-десорбция ионов железа (III) на поверхности песков:

■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К

Рис. 1а демонстрирует изотермы адсорбции ионов железа (III) на поверхности песков при температуре 298 К. На рис. 1б отражены процессы десорбции в динамических, на рис. 1в – в статических условиях (для примера показан песок Б).

На рис. 2 представлены кинетические закономерности процессов адсорбции и десорбции ионов никеля (II) при температуре 298 К; на рис. 3 представлены особенности процессов адсорбции-десорбции ПАВ на примере тетрадецилсульфата натрия, на рис. 4 – зависимость удерживания нефтепродуктов от условий опытов (высоты слоя адсорбента в колонке).

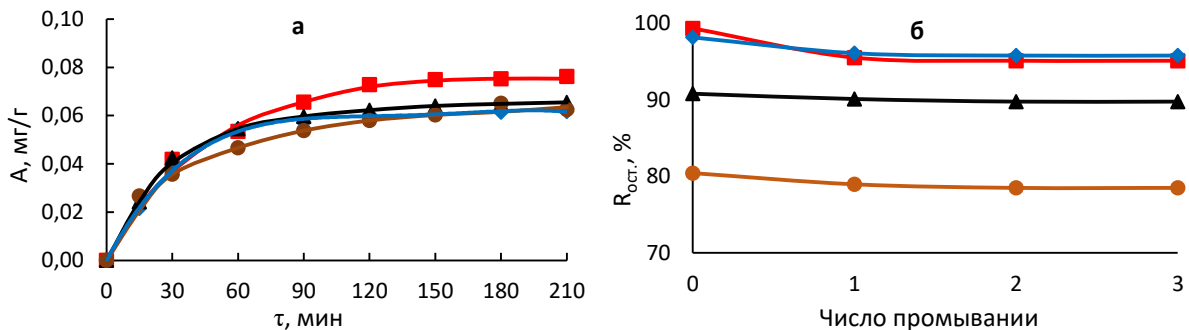


Рис. 2. Адсорбция-десорбция ионов никеля (II). Обозначения песков те же

Видно, что адсорбционное равновесие в системе наступает за ~180 мин, процесс поглощения имеет необратимый характер (рис. 2б).

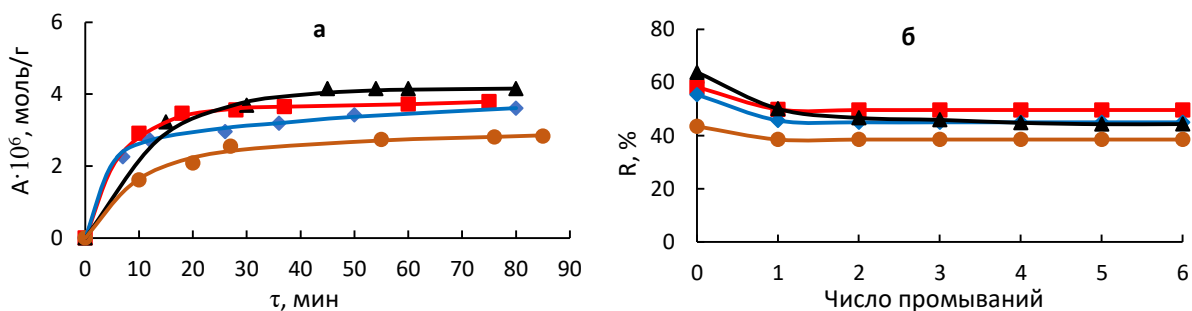


Рис. 3. Адсорбция-десорбция $C_{14}H_{29}SO_4Na$. Обозначения песков те же

Видно, что пески удерживают существенную часть ПАВ и нефтепродуктов из растворов. Результаты исследований показали, что поверхностные процессы имеют различную природу и сопровождаются молекулярной адсорбцией, ионным обменом, пленкообразованием и другими эффектами.

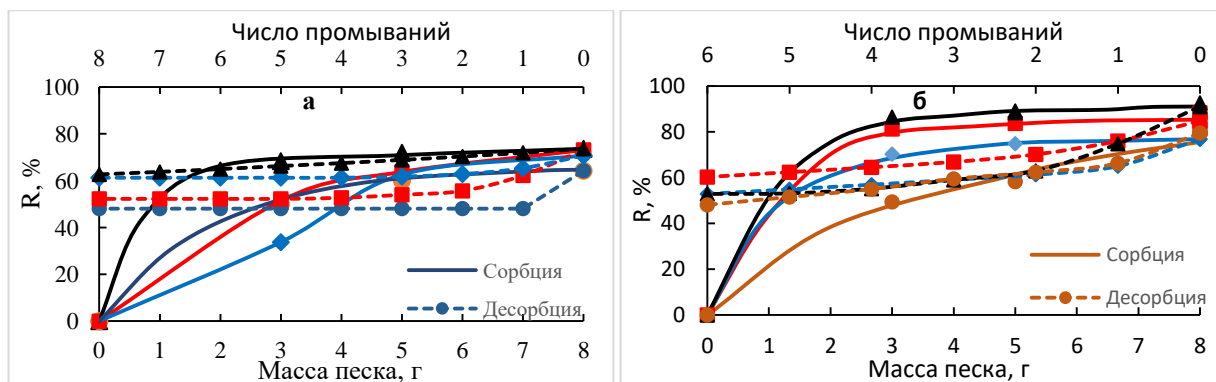


Рис. 4. Адсорбция–десорбция нефтепродуктов:
а – бензин АИ-92; б – смазочное масло. Обозначения песков те же

Исследуемые пески, как многие другие минеральные материалы, способны играть важную роль барьеров в защите подземных вод и нижележащих почв, благодаря своим адсорбционным характеристикам.

Литература

1. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Характеристика сорбционных процессов на поверхности речных песков с участием ионов железа (III). Журнал физической химии (2021) **95**, 1.
2. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. К вопросу о барьерных качествах песков северного и центрального Вьетнама. Сорбция ионов железа (III). Российский химический журнал (2020) **64**, 80.
3. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Барьерные качества песков Северного и Центрального Вьетнама. Сорбция эмульсии моторного масла. Российский химический журнал (2021) **65**, 116.
4. Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. Адсорбция ПАВ на песках и их роль в экологических барьерах. Химическая безопасность (2021) **5**, 237.

СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Милютин В.В.

vmilyutin@mail.ru

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

В процессе производственной, хозяйственно-бытовой и иной другой деятельности человека неизбежно происходит образование различного вида отходов, вызывающих загрязнение природы. Наибольшую экологическую опасность для здоровья человека и окружающей среды представляют техногенные сточные воды, образующиеся в процессе деятельности предприятий различных отраслей промышленности. В связи с тем, что большинство производственных процессов происходит в водной среде основная часть токсичных примесей поступает в окружающую среду с техногенными сточными водами. Основными токсикантами, содержащимися в сточных водах промышленных предприятий являются: соединения цветных и тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Ba, Hg, Tl, Pb и др.); органические соединения (нефтепродукты; поверхностно-активные вещества (ПАВ); красители; пестициды и др.), а также радиоактивные элементы, как природного, так и техногенного происхождения (радионуклиды урана, тория, радия, цезия, стронция, плутония и др.)

В зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей в водных растворах используются различные физико-химические методы очистки сточных вод: термические, осадительные, сорбционные, мембранные. Выбор наиболее эффективного способа очистки зависит от химического состава стоков, требований к качеству очистки, а также от экономических факторов.

В соответствии с современной классификацией примеси, присутствующие в водных растворах по фазово-дисперсному составу разделяются на две большие группы: нерастворимые (гетерогенные системы) и растворимые (гомогенные системы). Нерастворимое состояние примесей представлено грубо-,

мелкодисперсными и коллоидными частицами. Растворимое состояние представлено различными ионными формами, незаряженными комплексами, нейтральными молекулами высокомолекулярных соединений, ПАВ, и т.д.

Для удаления нерастворимых форм примесей используются методы отстаивания, механической фильтрации, мембранной фильтрации (микро- и ультрафильтрация), коагуляция. Для очистки от грубодисперсных частиц используется механическая фильтрация, от мелкодисперсных и коллоидных примесей – мембранная фильтрация. Метод коагуляции является универсальным и позволяет очищать ЖРО от всех видов нерастворимых форм радионуклидов.

Для удаления растворимых форм примесей используются методы мембранной фильтрации (нанофильтрация и обратный осмос), а также сорбционные процессы. В процессах обратного осмоса и нанофильтрации происходит очистка от всех одно- и многозарядных ионов, а также молекул с молекулярной массой выше 100. Сорбционные методы удаления растворимых форм примесей основаны на процессах физической адсорбции или ионного обмена. При физической адсорбции удаление примесей происходит на счет адсорбции компонентов раствора на поверхности твердого тела (адсорбента). В роли адсорбента обычно выступают твердые вещества с высокой удельной поверхностью и развитой системой пор (активные угли, силикагели, полимерные адсорбенты, природные и синтетические алюмосиликаты и др.). Методы физической адсорбции используют в основном для очистки сточных вод от примесей органических соединений (нефтепродуктов, ПАВ, красителей и др.).

При очистке сточных вод методом ионного обмена в качестве ионитов используются органические ионообменные смолы и неорганические сорбенты. Органические ионообменные смолы применяют, в основном, для полного или частичного обессоливания воды, а также для удаления многозарядных ионов тяжелых металлов. Неорганические сорбенты на основе природных и синтетических алюмосиликатов и цеолитов, титанатов и титаносиликатов щелочных металлов, фосфатов титана и циркония, ферроцианидов переходных металлов используют, главным образом, для сорбции долгоживущих

радионуклидов цезия и стронция. Неорганические сорбенты, обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью, а также повышенной, по сравнению с органическими ионитами, селективностью к определенным ионам.

Таким образом, современные технологии с использованием различных физико-химических методов позволяют проводить эффективную очистку техногенных сточных и природных вод различного химического состава от широкого спектра токсичных примесей.

ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВОЛОКНИСТЫМ ИОНООБМЕННИКОМ

Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Нифталиев С.И.

inorganic_033@mail.ru

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, г. Воронеж, Россия*

Ионообменные волокна ВИОН применяются для очистки газовых сред от токсичных и агрессивных компонентов: SO_2 , SO_3 , NH_3 , для извлечения из водных сред катионов металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . Основные преимущества волокон заключаются в высокой степени очистки ионита, скорости сорбции и регенерации в 10–15 раз выше, чем для зернистых материалов, достаточно высокой обменной емкости, значительной химической стойкости, способности сохранять обменную емкость после более 100 циклов «сорбция-регенерация».

Волокно ВИОН КН-1 – катионообменное, карбоксилсодержащее, хемосорбционное, слабокислотное волокно с трехмерной сеткой. Полимер обладают высокой обменной емкостью по карбоксильным группам (6.5–6.8 ммоль/г), характеризуется высокой скоростью сорбции, гигроскопической устойчивостью, гидрофильностью и высокоразвитой поверхностью. Технология синтеза ВИОН КН-1 известна и легко осуществима на заводах по производству полиакрилонитрильного волокна, что позволит сделать доступным данное волокно для применения. Карбоксильные катиониты проявляют большую селективность по отношению к ионам с малым радиусом негидратированного иона. Интенсивное силовое поле карбоксильных групп в ионитах приводит к повышенному электростатическому взаимодействию с противоионами, компенсирующему затраты энергии на их дегидратацию. Литературные данные по селективности карбоксильных ионообменников к катионам металлов весьма противоречивы [1–4]. Имеются основания предполагать, что для волокнистого карбоксильного ионообменника наиболее вероятен следующий ряд избирательности катионов $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$.

В работе изучен обмен двухзарядных катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и др. на волокнистом карбоксильном сорбенте ВИОН КН-1 в натриевой форме с использованием метода переменных концентраций для получения изотерм сорбции, калориметрического метода для установления тепловых эффектов сорбции и ИК-спектроскопического метода для определения вида образующихся в полимере сорбционных центров. Изотермы ионного обмена имеют типичный вид, соответствующий изотермам Ленгмюра. Сорбционная обменная емкость увеличивается в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ и находится в интервале от 5.3 ммоль/г до 2.9 ммоль/г. Сродство катионов меди (II) к карбоксильному волокну значительно выше, чем остальных катионов переходных металлов и катионов свинца (II), для которых избирательность сравнима. Вероятно, этим и обусловлено различие положения катионов Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} в рядах селективности. Методами ИК-спектроскопии и сорбционного анализа установлено, что в полимере образуется ионно-координационная связь между противоионами переходных металлов и карбоксильными группами ВИОН КН-1. Ионный обмен сопровождается поглощением теплоты, причем значения энтальпии сорбции имеют невысокие значения от 2.5 до 21 кДж/моль, увеличивающиеся с ростом степени заполнения волокна сорбатом.

По результатам исследования предложена технологическая схема очистки сточных вод с применением ионообменного волокна, включающая узлы реагентной обработки, тонкослойного отстаивания стоков, обезвоживания осадка, глубокого осветления на механических фильтрах и доочистки сточных вод на ионообменных фильтрах.

Литература

1. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Kosandrovich E.G. React. Funct. Polym. (2016). **102**,147.
2. Б. Треймион, Разделение на ионообменных смолах. / Пер. с франц. под ред. Чмутова К.В., Кремера Н. А. М. Мир. 1967. 432 с.
3. Ion Exchange Technology I Theory and Materials / Eds. Luqman I.M., Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2012. 550 p.
4. Pehlivan E., Altun T. J. Hazard. Mater. (2007) **140**, 299.

NOVEL MF-4SC/PTMSP BILAYER MEMBRANES, ASYMMETRY OF THEIR TRANSPORT PROPERTIES AND MODELING

Filippov A.N.¹, Kononenko N.A.^{1,3}, Loza N.V.³, Ivanov V.I.¹, Petrova D.A.^{1,2}

filippov.a@gubkin.ru

¹ Gubkin University, 119991, Moscow, Russia

² Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia

The asymmetry of transport properties is an important feature of bilayer membranes. When the direction of the driving force (pressure gradient or concentration gradient, electric field) changes, the flux of solvent, solute, and electric current correspondingly can change significantly. In the latter case, an asymmetry of the current-voltage characteristic is observed. It leads to a significant difference in the limiting current density when the orientation of the membrane in the measuring cell changes. This property can be promising while creating membrane diodes, when a bilayer membrane passes current well in one direction, and practically does not pass it in the other.

The aim of the work was to establish and quantify the asymmetry of the current-voltage curve of a bilayer composite membrane based on a thick layer (280 μm) of cation-exchange perfluorinated membrane MF-4SC and a thin (1 μm) non-conducting layer of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) depending on the direction of the external electric field.

The current-voltage characteristics (CVC) were measured in a 0.05 M solution of HCl and NaCl, which was pumped at a volume rate of 15 ml/min. A constant electric current was applied to the polarizing electrodes with a given sweep speed of $1 \cdot 10^{-4}$ A/s or $5 \cdot 10^{-5}$ A/s using a current source. The voltage drop ΔE on the test membrane was measured using Luggin-Haber capillaries, connected on both sides to the surface of the membrane and attached to silver-chloride electrodes linked to a multimeter, from where the signal was fed to a computer. The CVC of this sample has a characteristic form for ion-exchange membranes: typical areas (ohmic, limiting current plateau, and overlimiting) are well distinguished on curves (Fig. 1).

As can be seen from Fig.1 there is a significant CVC asymmetry, which we described quantitatively using our homogeneous model of fine porous bi-layer membrane [1]. The homogeneous model was applied successfully to bi-layer membranes consisting of pure MF-4SC layer and a layer modified by halloysite nanotubes functionalized with polyaniline [2].

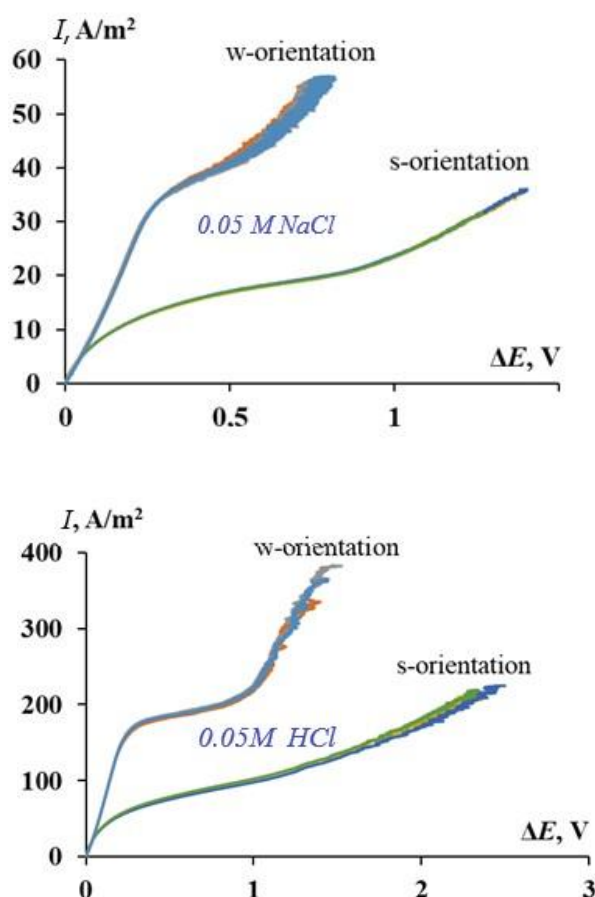


Fig.1. CVCs of bi-layer MF-4SC/PTMSP membrane in 0.05M NaCl (left) and HCl (right) electrolyte solutions.

Thus, with the orientation "w", that is, by the MF-4SC layer faced to the counterion flux, the value of the limiting current density is 2.5 and 2.8 times higher in the case of NaCl and HCl solutions, respectively. The conductivity in the ohmic region and in the region of overlimiting currents is also higher in the case of the "w" orientation. At the same time, in the ohmic section, the difference between these values is approximately 1.8 times for both solutions, and in the overlimiting mode -

3.8 times for an acid solution and 2 times for a sodium chloride solution. In addition, the extent of the limiting current plateau also depends on the orientation of the sample to the counterions flux: a longer plateau is observed in the case of the orientation "s", that is, by a layer of non-conducting polymer PTMSP faced to the flux of counterions. The obtained layered composite is important for potential applications as membrane sensors and diodes [3].

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation, Project # 20-19-00670.

References

1. A.N. Filippov, Colloid J. (2016) **78**, 397.
2. A.N. Filippov, N.A. Kononenko, N.V. Loza, D.S. Kopitsyn, D.A. Petrova, Electrochimica Acta (2021) **389**, 138768.
3. D. Du, X. Wei, Y. Tu, J. Huang, J. Electroanal. Chem. (2021) **889**, 115230.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНИОНИТОВ НА ПРИМЕРЕ АВ-17×8 В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ

Калистратова В.В.¹, Милютин В.В.², Белова Е.В.¹

vera.kalistratova@gmail.com

¹Лаборатория радиационных и радиоэкологических проблем ИФХЭ РАН;

²Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Россия

Для разделения и выделения радиоактивных элементов в радиохимической технологии широко применяются хроматографические методы, с использованием сильноосновных анионитов. Условия эксплуатации ионообменных материалов, как правило, являются достаточно жесткими и связаны с воздействием ионизирующего излучения, окислителей и температуры на иониты. В связи с этим большое значение приобретает обеспечение надежности, стабильности и безопасности технологических операций с сорбентами. За период работы радиохимических производств, произошёл ряд аварий в сорбционных системах с использованием анионитов [1,2,3], которые привели к выходу радиоактивных веществ в окружающую среду и значительным материальным затратам на ликвидацию последствий. Анализ этих аварий показывает, что причиной разрушения сорбционных колонн и выброса их содержимого являлись экзотермические процессы взаимодействия анионита с азотнокислыми окислителями, сопровождающиеся значительным тепло- и газовыделением.

В данной работе сделана попытка создать модель термического окисления анионита, на примере АВ-17×8 в нитратной форме, с целью дальнейшего использования полученных результатов для сравнительной оценки безопасности технологических процессов с перспективными марками сорбентов. Для получения исходных калориметрических данных использовали совмещенный метод дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК-ТГ) с применением синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter (производства фирмы NETZSCH).

До эксперимента ионит предварительно переводили в нитратную форму и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Навеску вещества помещали в корундовый тигель с крышкой, в качестве образца сравнения использовали оксид алюминия. Для получения исходных калориметрических данных тепловыделения от температуры был использован динамический режим нагрева со скоростью 1,2 и 4 К/мин от комнатной температуры до 800 °С в воздушной атмосфере и атмосфере азота. Для расчета суммарного теплового эффекта были получены экспериментальные базовые линии.

На рисунке 1 представлены кривые зависимости скорости тепловыделения и потери массы от температуры для АВ-17×8 в нитратной форме. На кривой тепловыделения различается несколько пиков, свидетельствующих о протекании реакций окисления. Наиболее интересным для дальнейшего детального рассмотрения для нас являются реакции, протекающие в области температур до 400 °С.

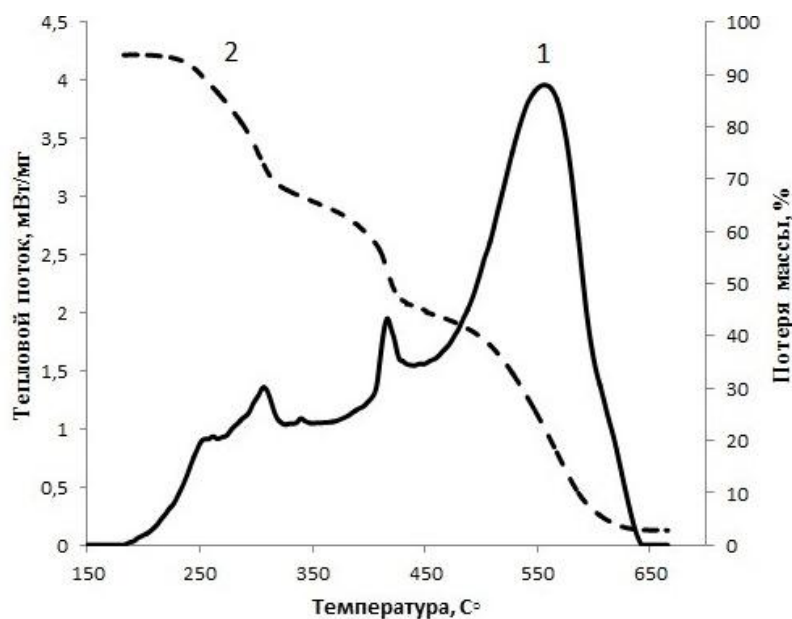


Рис. 1. Зависимость теплового потока (1) и изменения массы (2) от температуры для сорбента АВ-17*8

На основании анализа результатов ДСК-ТГ экспериментов были предложены кинетические уравнения процессов, протекающих в температурных диапазонах 170-250°C (1 стадия), 250-300°C(2 стадия):

1 стадия (реакция n_1 -порядка):

$$w_1 = k_{01} * \exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right) * (1 - \alpha)^{n_1}$$

2 стадия (реакция n_2 -порядка):

$$w_2 = k_{02} * \exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right) * (1 - \alpha)^{n_2}$$

где w_i – скорость реакции (тепловыделения), c^{-1} ;

T – температура, К; k_0 – предэкспоненциальный множитель, $1/c$; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль К);

a – глубина превращения по данной стадии;

Ea_i –энергия активации, кДж/моль; n_i – порядок реакции.

Дополнительные ДСК-ТГ эксперименты в условиях инертной атмосферы (азот), показали, что присутствующий кислород воздуха действует как катализатор разложения нитратной формы АВ-17×8 и увеличивает суммарный тепловой эффект второй стадии процесса, при этом на экзотермический эффект первой стадии процесса состав атмосферы не влияет.

Эксперименты в условиях инертной атмосферы позволили уточнить кинетические параметры второго экзотермического эффекта, которые составили $\ln k_0 = 35,4 \pm 1,4 \ln(1/c)$; $Ea = 185,2 \pm 5,2$ кДж/моль; $n = 1 \pm 0,09$; $Q = 660 \pm 45$ кДж/кг. Расчеты, проведенные с использованием уточненных параметров показывают, что значение критической температуры для анионита АВ-17×8 в нитратной форме в условиях эксперимента находится в диапазоне 247-252 °С. При температуре термостата 255 °С тепловой взрыв прогнозируется через ~2300 сек. Проведенный эксперимент показал, что воспламенение анионита произошло через ~2600 сек, что, с учетом ряда неопределенностей исходных параметров системы может считаться вполне приемлемой оценкой. При температурах 220 и 235 °С как модель, так и эксперимент показывают отсутствие теплового взрыва.

Таким образом, разработанная модель с использованием результатов ДСК-ТГ экспериментов на образцах анионита АВ-17×8 небольшой массы (около 10 мг) позволяет описывать процессы с использованием граммовых количеств сорбента и может быть применена для оценки безопасности при проведении различных технологических процессов с использованием анионита АВ-17×8 в нитратной форме.

Литература

1. Milest F.W. «Ion-Exchange-Resin System Failures in Processing Actinides», *Isotopes and Radiation Technology* (1969) **6**, 428.
2. Calmon C. «Explosion hazards of using nitric acid in ion-exchange equipment», *Chemical engineering*, 1980, №23, 271 p.
3. Глаголенко Ю.В. «Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода» ПО «МАЯК», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИАтоминформ, 1996

ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И РЕСПИРАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ 3.

Талипова М.В., Лянз А.В.

talipova@sorbent.su; avl@sorbent.su
АО “Сорбент”, 614042, Россия, г. Пермь, ул. Гальперина, 6

Вследствие развития техники и интенсивного роста промышленности ужесточаются требования к средствам индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), в том числе к фильтрам для противогазов и респираторов.

Ранее нами было показано, что в связи с улучшением условий и охраны труда работающих возникает необходимость в малогабаритных лёгких фильтрах (МЛФ) СИЗОД, обладающих низким сопротивлением дыханию, высокой эффективностью защиты от аэрозолей, а также эффективной защитой от газов и паров при их невысокой концентрации до 3 предельно-допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005-88. Создание такого фильтра(ов) с единым противогазоаэрозольным элементом (ПГЭ) с низким сопротивлением потоку воздуха при дыхании является актуальной задачей [1].

Анализ практики применения адсорбентов и их исследования показали, что (ПГЭ) может быть в плоском или гофрированном виде и получен из использованного совместно с адсорбентом фильтрующего материала (ФМ) для защиты от аэрозолей или адсорбента в виде единого фильтрующе-сорбирующего материала (ФСМ) на основе ФМ. Как правило, в качестве частиц адсорбента используется микропористый активный уголь на основе скорлупы кокоса с различной активностью и размером частиц [2].

Установлено, что среди ассортимента адсорбентов для совместного применения с ФМ наиболее перспективным, на наш взгляд, является объемный материал, заключенный между двумя неткаными подложками, в виде напыленных частицами активного угля полимерных волокон, позволяющий достигать достаточно высокого уровня по времени защитного действия (ВЗД), за

счет, предположительно, создания локальных зон высокой турбулентности вокруг частиц активного угля.

Поставлен экспериментальный ряд исследований на основе использования ФСМ с различным адсорбентами, полученными нанесением химических ингредиентов на поверхность пор активного угля. Проведены сравнительные испытания ФСМ, моделирующие условия испытаний МЛФ. По анализу результатов исследований определены оптимальные ФСМ.

В результате исследований:

1 В МЛФ опробовано и оценено сочетание ФМ с активным углем, импрегнированным химическими добавками. Определены необходимые физико-химические и сорбционные параметры адсорбентов: активного угля и активного угля, импрегнированного химическими добавками.

2 Выявлено, что сочетание ФМ и адсорбентов с малой высотой слоя дает аналогичные действия в сравнении с используемым в промышленности противогазовыми и комбинированными фильтрами противогазов и респираторов, снаряженными адсорбентами с большой высотой слоя шихты. А именно, МЛФ с необходимой повышенной степенью универсальности действия возможны при использовании принципа многофункциональной двухслойной шихты с несмешивающимися слоями, один из которых представляет собой поликомпонентный поглотитель, полученный с использованием принципа химической индифферентности или импрегнирующих солей кислого и основного характера, а выбор второго слоя обусловлен требованиями к степени универсальности МЛФ (поглотитель аммиака, активный уголь и др.). Принцип химической индифферентности выполняется в случае применения в качестве импрегнирующих добавок солей с одноименными анионами. Либо в многофункциональной шихте используется два поликомпонентных поглотителя: один с использованием принципа химической индифферентности, другой – с использованием солей кислого и основного характера [3].

3 Выявлено, что в выборе сочетания ФМ и адсорбента в МЛФ в противоаэрозольных СИЗОД по достижению наиболее высокого ВЗД

определяющим фактором является степень свободы зерен адсорбента от связующего и повышенная интенсивность их взаимодействия с газопаровоздушным потоком предположительно за счет создания локальной турбулентности в слое.

В целом систематизированы и изучены способы сочетания ФМ и адсорбентов как предпосылка для создания нового класса облегченных противоаэрозольных СИЗОД – противогазов и респираторов с дополнительной защитой от газов и паров с последующей стандартизацией требований к таким СИЗОД и фильтрам к ним.

С практической точки зрения разработка ФСМ, полученных разными способами, с нанесенными химическими ингредиентами на поверхность пор активного угля позволит расширить ассортимент облегченных СИЗОД с улучшенными эргономическими свойствами и позволит подбирать МЛФ под защиту от различных вредных химических веществ и их сочетаний. У персонала промышленных предприятий, работающего на участках с высокими концентрациями аэрозолей и низкими концентрациями вредных химических веществ в воздухе, появится дополнительная возможность сохранять здоровье и жизнь.

Литература

1. Талипова М.В., Лянг А.В. Сочетание фильтрующего материала с сорбентами для очистки воздуха в средствах индивидуальной защиты органов дыхания: Материалы 5 международной научно-технической конференции, посвященной памяти профессора В.И. Комарова, 11-14 сентября 2019 г. / М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Федер. гос. автоном. образоват. учреждение высш. образования «Сев. (Аркт.) федер. Ун-т им. М.В. Ломоносова». – Архангельск: 2019.-368 с.
2. Талипова М.В., Лянг А.В. Практика применения адсорбентов для формирования ассортимента современных фильтров для противогазов и респираторов. Сообщение 1: Материалы интернет-симпозиума. - Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов:

всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. 19 октября-15 ноября, 2020, Москва, Россия / Министерство науки и высшего образования России, Российская академия наук «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН». – Москва: ИФХЭ РАН, 2020.-328с.

3. Лянг А.В. Практика применения адсорбентов для формирования ассортимента современных фильтров для противогозов и респираторов. Сообщение 2: Материалы интернет-симпозиума. - Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. 19 октября-15 ноября, 2020, Москва, Россия / Министерство науки и высшего образования России, Российская академия наук «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН». – Москва: ИФХЭ РАН, 2020.-328с.

RECORDING OF SINGLE AND MULTI-COMPONENT ISOTHERMS USING DYNAMIC METHODS

Ehrling S.¹, Eschrich R.¹, Möller A.¹, Blum C.¹

Sebastian.ehrling@3P-instruments.com

¹*3P Instruments GmbH, Odelzhausen, Germany*

The climate change is a widely discussed topic, and therefore, both scientific and industrial researchers are working in this field. Carbon dioxide plays a crucial role within this challenge since CO₂ is mainly responsible for the blanket, trapping the heat in the atmosphere.

Simple literature research reveals that in the last 4 years, around 18,000 different papers were published dealing with the topic of CO₂ adsorption. Often new materials are discussed, highlighting the strong interest [1].

For the characterization or the suitability testing of new materials, single-component isotherms are classically recorded. With the help of common adsorption models, such as the Ideal Adsorbed Solution (IAS) theory, the ideal separation behavior is then calculated [2]. The IAS theory is only applicable to "ideal adsorption processes", since the original theory is based on hypotheses, e.g., that the framework is thermodynamically inert [3]. Therefore, this theory has limitations for materials such as zeolites [4], MOFs [5], or carbon-based materials, which mostly result in an over-evaluation of the material. A prediction of real competitive adsorption behavior based on only pure component isotherms is hard to realize but highly desirable [6]. The alternative way for experimental characterization is to include co-adsorption processes. However, this process can be very complicated since numerous parameters such as temperature, total pressure, and the composition of the gases, and thus the partial pressure, must be taken into account.

With the mixSorb S and the mixSorb SHP devices from 3P Instruments, it is now possible to record both single-component isotherms up to a pressure of 8 bar (mixSorb S) / 50 bar (mixSorb SHP) and multi-component isotherms on one instrument.

In this study, different approaches are compared to prove the robustness of this method. For this purpose, isotherms of CO₂ and CH₄ were recorded using dynamic

manometry, classical gravimetric adsorption, and so-called step breakthroughs on a mixSorb SHP.

References

1. R. Ben-Mansour, M.A. Habib, O.E. Bamidele, M. Basha, N.A.A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui and Majid Ali "Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review." *Applied Energy* 161 (2016): 225-255.
2. K. S. Walton and David S. Sholl. "Predicting multicomponent adsorption: 50 years of the ideal adsorbed solution theory." *AIChE Journal* 61.9 (2015): 2757-2762.
3. A. L. Myers and John M. Prausnitz. "Thermodynamics of mixed-gas adsorption." *AIChE journal* 11.1 (1965): 121-127.
4. R. Krishna and J. M. van Baten. "Investigating the non-idealities in adsorption of CO₂-bearing mixtures in cation-exchanged zeolites." *Separation and Purification Technology* 206 (2018): 208-217.
5. G. Fraux, A. Boutin, A.H. Fuchs and F-X. Coudert "On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior." *Adsorption* 24.3 (2018): 233-241.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.

ivanpic4586@gmail.com

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, г. Москва, Ленинский пр-кт, 31, к. 4.*

Масс-спектрометрия поверхности – это группа масс-спектрометрических методов, применяющая различные способы для ионизации соединений с различных поверхностей. Чаще всего для ионизации используют разогнанные атомы (fast atom bombardment, FAB), ускоренные полем ионы тяжёлых элементов (secondary ions mass spectrometry, SIMS) или высокоэнергетические фотоны, генерируемые лазерами различных видов (surface assisted laser desorption/ionization, SALDI). В отличие от других методов исследования поверхности, SALDI обладает значительно более простым устройством, набором множества методов пробоподготовки в зависимости от поставленной задачи и большим набором параметров для регуляции условий ионизации.

Обычно метод применяется для исследования закристаллизованных на поверхности образцов или тонких плёнок в режиме масс-спектрометрической визуализации (imaging mass spectrometry, IMS). В этом режиме возможен поиск целевых соединений на поверхности тонких плёнок и построение диаграмм их распределения по поверхностям. Авторами показано, что применение такого метода не ограничивается только тонкими плёнками и при небольшой модификации оборудования возможно исследование поверхностей любой толщины.

Показано, что модифицированный метод может использоваться для оценки загрязнения поверхностей конструкционных материалов из нержавеющей стали, оцинкованных, медных, бронзовых, латуниевых и других. Метод отлично определяет органические примеси, неорганические соединения, оксиды основных металлов сплава, что даёт возможность оценить повреждение поверхности при эксплуатации материала. При этом возможно также

качественное определение примесей других металлов, влияющих на эксплуатационные характеристики материала.

Помимо этого, показана принципиальная возможность исследования полимерных соединений большой толщины. В таком случае возможно определение не только примесей (солей, побочных продуктов синтеза, пластификаторов и других), но также степени полимеризации и типа полимера в одном эксперименте при сочетании поверхностной и матричной ионизации.

Особо следует отметить возможности метода для исследования морфологии поверхности различных материалов. Для этого на исследуемую поверхность наносят вещество-маркер (ароматическое или гетероциклическое соединение или кластерообразующие неорганические соли), по распределению которого на поверхности можно обнаруживать микроскопические повреждения поверхности или химические неоднородности. Метод незаменим сам по себе в качестве экспрессного контроля эксплуатируемых поверхностей, а также в сочетании с хроматографией, рентгеноскопией и термодесорбционной масс-спектрометрией для получения информации о воздействии компонентов окружающей среды на различные материалы и разработке физикохимических основ этих процессов.

РЕШЕНИЯ ANTON PAAR QUANTATEC ДЛЯ АНАЛИЗА ПОРИСТОСТИ, ОБЪЕМА И РАЗМЕРА ПОР, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ, ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ

Федосов С.А.

paar@avrora-lab.com

¹ ООО «АВРОРА», 119071, Москва, Россия


Для исследования таких характеристик нанопористых материалов как удельная поверхность, объем и размер микро- и мезопор используются анализаторы газовой сорбции от Anton Paar Quantatec (ранее Quantachrome Instruments), работающие в динамическом (поточном) режиме: Autoflow, и в статическом (вольюмометрическом) режиме NovaTouch, Autosorb iQ, Quadrasorb. Ключевой момент при статической вольюмометрии - это определение количества адсорбированного газа вычитанием количества непоглощенного газа из количества поданного газа в ячейку, на что влияет глубина погружения ячейки в криоген. В анализаторах Anton Paar Quantatec поддерживается минимальная холодная зона ячейки с помощью датчика уровня и автоматического подъема сосуда Дьюара по мере выкипания криогена. Второй отличительной особенностью приборов Quantatec является встроенный модуль дегазации для большинства моделей для экономии пространства.

Для измерения площади удельной поверхности используется азот, аргон или криптон (для очень малых размеров удельной поверхности). Для анализа мезопор применяется преимущественно азот. Для анализа микропор IUPAC рекомендует аргон (при 87К) или CO₂ при 0°C для углеродных материалов [1]

Дополнительный вопрос возникает при анализе удельной поверхности микропористых материалов, когда применение стандартного диапазона относительного давления 0.05-0.3 может не иметь физического смысла и приводить к неправильным результатам. В оборудовании от Anton Paar Quantatec на программном уровне подбирается диапазон относительного давления в соответствие с рекомендациями IUPAC по критериям Rouquerol. [2]

Для количественного и качественного анализа химических свойств нанопористых материалов используются анализаторы хемосорбции Autosorb iQ-C (статический и динамический режим) и ChemBet (динамический), которые также позволяют проводить анализ физической сорбции в полном или усеченном объеме (ChemBet).

Таблица 1. Функциональные и метрологические характеристики анализаторов газовой сорбции Anton Paar Quantatec

	Площадь уд. поверхности	Размер пор	Метод	Кол-во Станций	Дегазация	Хемосорбция и доп. опции
 AutoFlow	От 0.5 м ² /г >1.0 м ²	Нет	Динамический	1, 2 или 3	Встроенная 3 порта	-
 NOVA touch NOVA	От 0.01 м ² /г	2-500 нм (с N ₂) от 0.35 нм (с CO ₂ на углеродных материалах)	Статический			-
 Autosorb iQ, iQ-C	От 0.01 м ² /г (с азотом) от 0,0005 м ² /г (криптоном)	0.35 -500 нм (с N ₂ , Ar)	Статический (физ. Сорбция) Статический и динамический (хемосорбция)	1,2 или 3 (доустановка в тот же корпус)	Встроенная 4 порта.	Статическая и динамическая хемосорбция TPR, TRD, TPO Импульсное титрование Количественно е определение активных, кислотных/основных центров Сорбция паров
 Quadratorb	От 0.01 м ² /г (с азотом) от 0,0005 м ² /г (криптоном)	0.35 -500 нм	Статический (физ. сорбция)	4 незави- симых	Внешняя станция	
 Chem-Bet Pulsar	0.1 – 280 м ²	Нет	Динамический	1	Встроенная, 1 порт	динамическая хемосорбция TPR, TRD, TPO Импульсное титрование Количественно е определение активных, кислотных/основных центров

Истинная плотность нанопористых материалов определяется методом газовой пикнометрии, основанный на расширении газа из измерительной ячейки с образцом в референсную камеру или наоборот. Наивысшая точность достигается, когда объем пустого пространства в ячейке для образца такой же, как и в референсной камере. Серия UltraPyc включает несколько референсных камер в одном приборе (технология TruPyc), которые автоматически подключаются в зависимости от выбранного объема измерительной ячейки. В результате на одном приборе можно измерить более широкий диапазон количества проб. [3]

При измерении мелкодисперсных порошков - газовые пикнометры несут риск увлечения порошка вовнутрь прибора. Приборы UltraPyc 5000 осуществляют расширение газа как в прямом направлении, так и в обратном (из референсной камеры в измерительную - режим PowderProtect)

Линейка газовых пикнометров UltraPyc 5000/3000 представлена 4-мя моделями с цветным 7-дюймовым сенсорным экраном с интуитивно понятным пользовательским интерфейсом для информирования о температуре, давлении, состоянии клапана и предварительных результатах.

Таблица 2. Функциональные и метрологические характеристики газовых пикнометров серии UltraPyc 3000/500

	UltraPyc 3000	UltraPyc 5000	UltraPyc 5000 Foam	UltraPyc 5000 Micro
Объем измерительных ячеек	10, 50, 135 cm ³ Точность: 0.02-0.03%			0.25, 1.8, 4.5 cm ³ Точность: 0.1%-1%
TruPyc технология	+	+	+	+
PowderProtect режим	-	+	+	+
Термостатирование Пельте 15-50°C	-	+	+	+
Режим подготовки	Проточный, Импульсный	Проточный, Импульсный, вакуумный		

Литература

1. Micropore Size Analysis of Porous Carbons Using CO₂ Adsorption. Application Report Anton Paar QuantaTec 2018, p 1-4

2. Characteriza BET area of a Microporous Materials. Application Report Anton Paar QuantaTec 2018, p 1-4
3. Enhancing the Accuracy of Gas Pycnometry Measurements with the Ultrapyc Series. Report Anton Paar QuantaTec 2020, p 1-4
4. Titanium Dioxide Nanopowder – Skeletal Density Ultrapyc. Report Anton Paar QuantaTec 2020, p 1-4

РЕШЕНИЯ ANTON PAAR ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧАСТИЦ И ПОВЕРХНОСТЕЙ. АНАЛИЗ РАЗМЕРА И ДЗЕТА ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В СУСПЕНЗИЯХ И ЭМУЛЬСИЯХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ФОРМ И РАЗМЕРОВ. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

Зимин Д.В.

zimin@avrora-lab.com

¹ ООО «АВРОРА», 119071, Москва, Россия

Проблема анализа свойств поверхностей разнообразных материалов стоит перед многими исследователями и испытателями. Всё дополнительно осложняется тем, что далеко не все интересующие нас характеристики поверхности могут быть определены непосредственно, то есть на реальных образцах без применения сложных моделей или дополнительных исследований [1].

Для решения данной проблемы компанией Anton Paar был разработан уникальный прибор SurPASS 3, предназначенный для определения дзета-потенциала поверхностей твердых материалов практически любой формы и размеров, включая пленки, пластины, волокна, мембраны, трубки, керны, гранулы и порошки. Дзета-потенциал, в свою очередь, позволяет охарактеризовать поверхности по целому ряду показателей, включая полярность, смачиваемость и даже биосовместимость [2–4]. Благодаря обширному ассортименту измерительных ячеек для образцов различных форм и встроенному титратору, SurPASS 3 позволяет проводить измерения с минимальным участием оператора.

Помимо этого, данный прибор способен проводить серии экспериментов по определению кинетики адсорбции компонентов жидкой фазы на изучаемую поверхность с построением соответствующих графиков и изотермы адсорбции.

Производитель аналитического и лабораторного оборудования Anton Paar также имеет в своем ассортименте ряд анализаторов, необходимых для точного и емкого анализа наночастиц и дисперсных систем.



Рис. 1. Анализатор дзета-потенциала поверхности Anton Paar SurPASS 3

Анализатор частиц Litesizer 500 позволяет определять размер и дзета потенциал частиц в жидких дисперсиях, среднюю молекулярную массу частиц, показатель преломления растворителей и коэффициент пропускания образца.

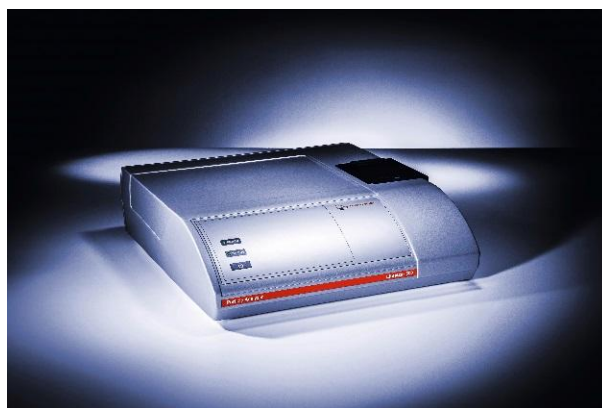


Рис. 2. Анализатор частиц Anton Paar Litesizer 500

Диапазон измерения размера частиц составляет от 0,3 нм до 10 мкм, дзета потенциала – от -1000 мВ до +1000 мВ, молекулярной массы – от 980 Да до 20 МДа. Прибор оснащен тремя углами детектирования, что позволяет исследовать мутные и окрашенные образцы в широком диапазоне концентраций от 0.1 мг/мл до 50%, а функция автоматического выбора угла измерения поможет получить точные и достоверные данные даже при анализе образцов, свойства и характеристики которых неизвестны даже в нулевом приближении.

Litesizer 500 позволяет изучать широкий спектр наночастиц и наносистем как в водных, так и в органических средах с получением данных об:

- гидродинамическом радиусе частиц, индексе полидисперсности системы,

распределении частиц по размерам (взвешенное по интенсивности, объемной или численной доли)

- среднем дзета-потенциале, электропроводности, электрофоретической подвижности и распределению частиц по дзета-потенциалам
- средней молекулярной массе частиц и втором вириальном коэффициенте

Линейка лазерных дифрактометров Anton Paar PSA обеспечивает возможность определения размера частиц как сухих материалов (порошков, гранул), так и дисперсных систем (эмульсий, суспензий, гелей, паст и т.д.) в диапазоне от 40 нм до 2,5 мм. Доступно проведение анализа как в модуле жидкостного, так и в модуле воздушного диспергирования, а использование в качестве источников излучения твердотельных лазерных диодов позволяет тратить минимум времени (<1 минуты) на стабилизацию излучения. Современная программа для управления анализатором позволяет обрабатывать данные по теориям Фраунгофера и Ми с определением среднего размера частиц и распределения их по размерам.



Рисунок 3. Лазерный дифрактометр Anton Paar PSA 1190 LD.

Литература

1. T. Luxbacher. The ZETA Guide – Principles of the streaming potential technique. Anton Paar GmbH, 2014.

2. K. Grundke. Characterization of polymer surfaces by wetting and electrokinetic measurements – Contact angle, interfacial tension, zeta potential. In: M. Stamm (ed.). Polymer surfaces and interfaces. Springer Berlin, Heidelberg (2008) 103-138
3. K. Grundke, A. Augsburg. On the determination of the surface energetics of porous polymer materials. J. Adhesion Sci. Technol. 14 (5) (2000) 765-775
4. C. Werner, U. König, A. Augsburg, C. Arnhold, H. Körber, R. Zimmermann, H.-J. Jacobasch. Electrokinetic surface characterization of biomedical polymers – A survey. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 159 (2-3) (1999) 519-529

КЛАССИФИЦИРУЮЩАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ SEM- и AFM- МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА, КОНСОЛИДАЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ

Тюрин Д.Н., Котенев В.А.

denis@nanoproject.ru

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Российской Академии наук, 119071, Москва, Россия*

Работа посвящена разработке и применения интеллектуальной информационной технологии (ИИТ), предназначенных для обработки информации, базирующихся на применении методов искусственного интеллекта. Рассмотрены методические основы использования нейронных сетей для цифровой обработки электронно-микроскопических и атомно-силовых изображений, основанного на обучающей информации, полученной на основе сетевого поиска релевантной в заданной исследователем предметной области информации. Актуальность исследований в этом направлении подтверждается различными применениями нейронных сетей.

Цель работы – разработка классифицирующей ИИТ распознавания образов в SEM- и AFM- микроскопии с использованием самообучающихся нейросетевых алгоритмов и возможность создать ИИТ автоматизированного прогнозирования свойств новых консолидированных металл-оксидных наноматериалов, обладающих выраженными функциональными свойствами. Формируя изображение зондируемого микроучастка поверхности металла и измеряя распределение интенсивности измерительного сигнала по полю изображения данного микроучастка, можно в реальном времени получать 3-мерное (3D) изображение зародышей новой фазы и металл-оксидных нанообъектов (ансамблей наночастиц, вискеров, нанолистьев и др) по данному участку металла. Далее морфология выбранного нанообъекта фиксируется в виде стандартного набора данных I (размеры по 3 осям, преимущественная ориентация, площадь покрытия, степень шероховатости и сплошности

нанообъекта и др.). Разработанная ИИТ сравнивает I измеряемого нанообъекта с обучающими I , полученными сетевым поиском для различных типов морфологии (наночастиц, вискеров, нанолистьев и др.) и далее выбирает морфологию, наиболее близкую к изучаемому нанообъекту, т.е. классифицирует объект.

Разработанная ИИТ применялась для контроля низкотемпературного окисления и консолидации ансамблей наночастиц металлов. Методами атомно-силовой микроскопии исследовано изменение морфологии ансамблей наночастиц, полученных вакуумным испарением железа при 10^{-6} Торр и последующим низкотемпературным окислением в воздушной атмосфере при различных температурах. При цифровой обработке изображений с использованием разработанной ИИТ показано, что при медленном распылении формируется (растет) 2-мерный плотно-упакованный ансамбль наночастиц железа с одномодальным распределением по размерам. При дальнейшем окислении при росте температуры окисления от 50 до 200°C ИИТ-классифицирован процесс трансформации одномодального распределения наночастиц в двух-модальное и далее трех-модальное, что сопоставлялось с консолидацией наночастиц и формированием "core-shell" наночастичных ансамблей, представляющих собой ансамбли спекшихся наночастиц железа, окруженных общей оксидной оболочкой. При этом "строительными блоками" консолидированного окисленного слоя термически напыленного железа являются наночастицы, а также четырех- и шестнадцати-частичные окисленные "core-shell" конгломераты ансамблей наночастиц железа. Такая структура может объяснить важные для практического использования функциональные свойства подобных наноструктур и покрытий на их основе.

Литература

1. L. Dong, Z. Gao, N. Lin, Prog. Surf. Sci. (2016) **91**, 101.
2. Y. Geng, P. Li, J. Li, X. Zhang, Q. Zeng, C. Wang, Coord. Chem. Rev. (2017) **337**, 145.
3. R. Sakamoto, K. Takada, T. Pal, H. Maeda, T. Kambe, H. Nishihara, Chem.

- Commun. (2017) **53**, 5781.
4. S. Xing, Z. Zhang, X. Fei, W. Zhao, R. Zhang, T. Lin, D. Zhao, H. Ju, H. Xu, J. Fan, J. Zhu, Y. Ma, Z. Shi, Nat Commun. (2019) **10**, 70.
 5. T. Lin, Q. Wu, J. Liu, Z. Shi, P.N. Liu, N. Lin, J. Chem. Phys. (2015) **142**, 101909.
 6. T. Lin, X.S. Shang, P.N. Liu, N. Lin, J. Phys. Chem. C. (2013) **117**, 23027.
 7. D. Nieckarz, P. Szabelski, J. Phys. Chem. C. (2013) **117**, 11229.
 8. A.I. Fadeeva, V.A. Gorbunov, P.V. Stishenko, A.V. Myshlyavtsev, J. Phys. Chem. C. (2019) **123**, 17265.
 9. A.I. Fadeeva, V.A. Gorbunov, O.S. Solovyeva, P.V. Stishenko, A.V. Myshlyavtsev, J. Phys. Chem. C. (2020) **124**, 11506.
 10. A.I. Fadeeva, V.A. Gorbunov, P.V. Stishenko, S.S. Akimenko, A.V. Myshlyavtsev, Appl. Surf. Sci. (2021) **545**, 148989

АВТОРСКИЙ РАЗДЕЛ

Абдрашитов Я.М.	163	Везенцев А.И.	180
Авраменко Н.В.	57	Возняковский А.П.	143
Алехина М.Б.	149,157	Войкина Н.В.	267
Андриянцева С.А.	91	Волков Д.С.	57
Аникеева И.В.	270	Воловичева Н.А.	180
Артамонова С.Д.	145	Вольфович Ю.М.	43,107
Афинеевский А.В.	54,236	Гаврилов В.Ю.	245
Бабкин А.В.	110	Гайдамовичюте В.В.	26,29
Бакланова О.Н.	85	Гариева Г.Ф.	163
Батанов А.А.	229	Гаркушина И.С.	258,261,264
Бельская О.Б.	270	Гладаренко В.А.	32
Белов А.А.	195	Гончаров И.Ю.	241
Белова Е.В.	284	Горбунова О.В.	85
Бельчинская Л.И.	177	Горбунов В.А.	203
Березанин А.А.	145	Гордеева Л.Г.	211
Богданович Н.И.	143,175,201	Гордиенко П.С.	187,191,195
Бограчев Д.А.	43	Гренев И.В.	211,245
Бондарева Л.П.	279	Гринченко А.Е.	205
Бондаренко А.В.	155	Гуляева Т.И.	85
Бондаренко В.В.	155	Гусев А.А.	110
Боровикова Л.Н.	264	Гутников С.И.	95,100
Бураков А.Е.	131	Гутникова М.А.	95,100
Буланова С.Б.	195	Дацко Т.Я.	183
Буравлев И.Ю.	195	Дмитриенкова А.Г.	49
Буракова И.В.	131	Дубинина Л.А.	119,155
Буряк А.К.	294	Дубовый В.К.	175
Варнавская А.Д.	149	Дударев В.И.	62
Вахрушев Н.Е.	254	Дударев Д.И.	62
		Жабин А.В.	177
		Жужукин К.В.	177

Заев Д.А.	252	Кудряшов С.Ю.	32
Зайцев Д.С.	133	Кульбицкая Л.В.	226
Зайцева Е.С.	12,18	Кузнецова Е.С.	294
Запевалова Е.С.	270	Кузнецова Т.Ф.	226,257
Зеленин А.Д.	110	Купреенко С.Ю.	139
Зеленцов В.И.	183		
Зимин Д.В.	300	Лавренов А.В.	68,85
		Ларин А.В.	46,49
Ибрагимова Р.И.	104	Лебедева О.Е.	238,241
Игнат М.	226	Леонтьева Н.Н.	68
Иванец А.И.	226,248	Лимонов Н.В.	79,97
Ильичёва А.А.	254	Лупова И.А.	91
		Лянг А.В.	288
Калика Е.Б.	137		
Калистратова В.В.	284	Маслов М.М.	137
Канарский А.В.	201	Меметов Н.Р.	110,131
Карманов А.П.	143,201	Меметова А.Е.	110,131
Катин К.П.	137	Меньщиков И.Е.	26,29,51,76,82, 87,116,128,145
Кировская И.А.	214,218	Мильман Б.М.	104
Китикова Н.В.	248	Милютин В.В.,	248,276,284
Климушина М.М.	232	Михаленко И.И.	252,254
Клыкова О.А.	91	Михалин А.А.	107
Князева М.К.	205,208	Михеев И.В.	57
Кобрин М.Р.	199	Моргун Н.П.	172
Корнеева А.О.	91	Мурдмаа К.О.	122,125
Коробов М.В.	57	Мухин В.М.	74,95,100,102
Королев Н.В.	74		
Кочева Л.С.	143,201	Некрасова Н.А.	248
Котенев В.А.	304	Нескоромная Е.А.	110
Красникова Е.М.	91	Нестройная О.В.	238,241
Красильников В.Н.	234	Нгуен Ч.Т.	273
Криницын Н.А.	175	Нифталиев С.И.	267,279
Кряжев Ю.Г.	270		

Нистратов А.В.	113	Рыльцова И.Г.	238
Новикова Л.А.	177	Рычагов А.Ю.	107
Новиков А.К.	199	Рябина А.В.	234
Осадчая Т.Ю.	54	Савилов С.В.	139
Осипенко А.А.	272	Самонин В.В.	65
Павлова И.Н.	163	Саука Ю.Д.	226
Панасенко А.Е.	187,191	Седанова А.В.	68
Парфенова А.М.	57	Сенявин В.М.	57
Паротькина Ю.А.	187,191	Симонов В.Н.	59
Папынов Е.К.	195	Смирнов А.Е.	175
Перегудов Ю.С.	267,279	Смирнов Д.В.	236
Першин Е.А.	79,97	Смолянский А.С.	183
Петухова Г.А.	119,155,199	Соловцова О.В.	87
Пискунова М.Ю.	116	Соловьева М.В.	211
Плотникова С.Е.	267	Сомова С.Н.	187,191
Подвязников М.Л.	65	Сосенкин В.Е.	107
Подзорова Л.И.	254	Спиридонов Ю.Я.	102
Пожидаев Ю.Н.	169	Спиридонова Е.А.	65,172
Попов И.В.	21	Столяров Р.А.	110
Прибылов А.А.	122,125	Стриженов Е.М.	128
Прозоров Д.А.	54,236	Строкова Н.Е.	139
Пулин А.Л.	145,205	Суслов Г.А.	175
Пьянова Л.Г.	68	Талипова М.В.	288
Пыцкий И.С.	294	Тарасенко Е.А.	238
Рачкова Н.Г.	143	Твардовский А.В.	133
Ребрикова А.Т.	57	Тиньгаева Е.А.	79
Романенко Ю.Е.	232	Титова В.Н.	199
Рубин Е.М.	113	Ткачев А.Г.	110,131
Руэлло М.Л.	155	Товбин Ю.К.	12, 18
Румянцев Р.Н.	229,232	Тюрин Д.Н.	304

Убаськина Ю.А.	157	Ширяев А.А.	76
Усольцева Л.О.	57	Шичалин О.О.	195
Фадеева А.И.	203	Школин А.В.	26,29,51,59,76, 82,87,113,133, 145,205,208
Фарберова Е.А.	79,97	Шубин А.А.	211
Федосеев Д.В.	116	Яковлева А.А.	273
Федосов С.А.	296	Явич А.А.	199
Фидченко М.М.	149	Япрынцев М.Н.	238
Филатова Е.Г.	62,169	Ярусова С.Б.	187,191,195
Фомкин А.А.	5,26,29,51,59, 76,82,87,133, 205,208	AUTHOR INDEX	
Фридман А.Я.	199	Amiridze Z.S.	160
Ходосова Н.А.	177	Arroyo-Gómez J.J.	39
Хозина Е.В.	87	Ayupov A.B.	37
Хохлачев С.П.	152	Barrera D.	39
Ходяшев Н.Б.	97	Blum C.	292
Хрылова Е.Д.	65	Cleeton C.	23
Цветнов М.А.	172	Ehrling S.	37,292
Цивадзе А.Ю.	199	Eschrich R.	292
Цуканова А.Н.	97	Doan H.V.	165
Цымбалист И.Н.	229	Dolaberidze N.M.	160
Чапаксов Н.А.	110	Farmahini A.	23
Чугаев С.С.	76,128	Filippov A.N.	281
Чугреев А.Л.	21	Ginsari I.	71
Чугунов А.Д.	169	Gor G.Y.	25
Шашкова И.Л.	248		
Шевченко В.Г.	234		
Шемченко С.В.	226		

Harabagiu V.	222	Sartbaeva A.	165
Ignat M.	222	Scutaru I.	71
Ivanets A.I.	222	Ting V.P.	165
Ivanov V.I.	281	Tsitsishvili V.G.	160
Kaneko K.	8	Villarroel-Rocha J.	39
Kaya S.	137		
Kononenko N.A.	281		
Kouznetsova T.F.	222		
Leung K.M.	165		
Loza N.V.	281		
Lucena S.	11		
Lupascu T.	71		
Mahu E.	222		
Mel'gunov M.S.	35		
Mirdzveli N.A.	160		
Möller A.	292		
Nastas R.	71		
Neimark A.V.	10		
Nijaradze M.O.	160		
Panayotova M.I.	160		
Petrova D.A.	281		
Petuhov O.	71		
Pomazkina O.I.	166		
Samoila P.	222		
Sapag K.	39		
Sarkisov L.	23		

СОДЕРЖАНИЕ

1	Фомкин А.А. К 120-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА М.М. ДУБИНИНА	5
2	Капеко К. CONCERTED STRUCTURE AND DYNAMICS OF MOLECULES ON CARBON NANOSTRUCTURES	8
3	Neimark A.V. THERMODYNAMICS OF ADSORPTION DEFORMATION OF MICROPOROUS CARBONS	10
4	Lucena S. RECENT DEVELOPMENTS IN CARBONACEOUS MATERIAL CHARACTERIZATION	11
5	Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. ТРИ ВИДА ДВУХФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАТЯЖЕНИЙ АДСОРБАТА В МЕЗОПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ И СПОСОБЫ ИХ РАСЧЕТА	12
6	Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ РАССЛАИВАЮЩЕГОСЯ АДСОРБАТА ВНУТРИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОР	18
7	Попов И.В., Чугреев А.Л. РАЗРАБОТКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ	21
8	Cleeton C., Farmahini A., Sarkisov L. ERROR PROPAGATION IN MULTISCALE SIMULATIONS OF PRESSURE-SWING ADSORPTION PROCESSES FOR CARBON CAPTURE	23
9	Gor G.Y. COMPRESSIBILITY OF ADSORBED WATER FROM MOLECULAR SIMULATIONS	25
10	Школин А.В., Гайдамавичюте В.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СМЕСИ МЕТАН-ЭТАНОВОЙ СМЕСИ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	26
11	Гайдамавичюте В.В., Школин А.А., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. Н-ПЕНТАНА АДСОРБИРОВАННОЙ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МОДЕЛЬНЫХ ПОРАХ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	29
12	Кудряшов С.Ю., Гладаренко В.А. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРОВ НА ГРАФИТЕ МЕТОДОМ МОНТЕ- КАРЛО	32

13	<i>Mel'gunov M.S.</i> MACHINE LEARNING EXERCISE FOR THE ADSORPTION- DESORPTION HYSTERESIS LOOP RECOGNITION	35
14	<i>Ayupov A.B., Ehrling S.</i> HIGH-RESOLUTION ADSORPTION ISOTHERMS WITH PRECISE TEMPERATURE CONTROL AS A TOOL FOR INSIGHT TO THE ADSORPTION THERMODYNAMICS AND MODELS	37
15	<i>Villarroel-Rocha J., Arroyo-Gómez J.J., Barrera D., Sapag K.</i> A METHODOLOGY TO OBTAIN MICROPORE VOLUME IN NANOPOROUS SOLIDS BASED ON THE DUBININ METHODS	39
16	<i>Бограчев Д.А., Вольфкович Ю.М.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ ЦВА КРИВЫХ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	43
17	<i>Ларин А.В.</i> ДИСКРЕТНЫЕ МОДЕЛИ В ЛИНЕЙНОЙ ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ	46
18	<i>Дмитриенкова А.Г., Ларин А.В.</i> МИНИМИЗАЦИЯ ИНТЕРВАЛОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ В МЕТОДЕ МОМЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОРМИРОВАННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ	49
19	<i>Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.</i> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРЕЦИЗИОННОГО МИКРОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ	51
20	<i>Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю., Прозоров Д.А.</i> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ГИДРИРУЕМЫМ СОЕДИНЕНИЕМ	54
21	<i>Авраменко Н.В., Парфенова А.М., Ребрикова А.Т., Усольцева Л.О., Михеев И.В., Волков Д.С., Сенявин В.М., Коробов М.В.</i> СОРБЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕЖПЛОСКОСТНОГО РАССТОЯНИЯ – ДВЕ СТАДИИ НАБУХАНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	57
22	<i>Симонов В.Н. Фомкин А.А., Школин А.В.</i> МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В АДСОРБЕНТЕ	59
23	<i>Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударев Д.И.</i> СПЕЦИФИКА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ИСКОПАЕМЫХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ	62
24	<i>Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Хрылова Е.Д., Подвязников М.Л.</i> УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	65

25	<i>Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Седанова А.В.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	68
26	<i>Petuhov O., Lupascu T., Nastas R., Ginsari I., Scutaru</i> NEW TECHNOLOGIES FOR OBTAINING OF ACTIVATED CARBONS AND THEIR USE FOR THE POTABILISATION OF NATURAL WATERS	71
27	<i>Мухин В.М., Королев Н.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С ВЫСОКОЙ ОБЪЕМНОЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ	74
28	<i>Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Ширяев А.А., Чугаев С.С.</i> СИНТЕЗ БИПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СИСТЕМ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СПГ	76
29	<i>Фарберова Е.А., Першин Е.А., Лимонов Н.В., Тиньгаева Е.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ	79
30	<i>Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.</i> УГЛЕРОДНЫЙ КСЕРОГЕЛЬ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАРОВ МЕТАНА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ СПГ	82
31	<i>Горбунова О.В., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И., Лавренов А.В.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ НЕФТЯНОГО АСФАЛЬТА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	85
32	<i>Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А., Хозина Е.В.</i> ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	87
33	<i>Андрянцева С.А., Красникова Е.М., Корнеева А.О., Лупова И.А., Клыкова О.А.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	91
34	<i>Мухин В.М., Гутникова М.А., Гутников С.И.</i> КУПРАМИТЫ – ОСОБЫЙ КЛАСС СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	95
35	<i>Цуканова А.Н., Фарберова Е.А., Першин Е.А., Лимонов Н.В., Ходяшев Н.Б.</i> ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОГЛОТИТЕЛЯ «КУПРАМИТ»	97
36	<i>Мухин В.М., Гутникова М.А., ²Гутников С.И.</i> СОРБЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА	100

37	<i>Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я.</i> СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИДОТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	102
38	<i>Ибрагимова Р.И., Мильман Б.М.</i> НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РУД	104
39	<i>Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е.</i> АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ КАК НАНОПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОННО - ИОНООБМЕННИКИ С ГИДРОФИЛЬНО- ГИДРОФОБНЫМИ И СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ	107
40	<i>Меметова А.Е., Нескоромная Е.А., Зеленин А.Д., Меметов Н.Р., Бабкин А.В., Столяров Р.А., Чапаксов Н.А., Гусев А.А., Ткачев А.Г.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ МЕТАНА	110
41	<i>Рубин Е.М., Нистратов А.В., Школин А.В.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ ГАЗОВ ПИРОЛИЗА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ЛЮБЕРЕЦКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ	113
42	<i>Пискунова М.Ю., Нистратов А.В., Федосеев Д.В., Меньщиков И.Е.</i> ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ САНТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	116
43	<i>Петухова Г.А., Дубинина Л.А.</i> ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ФРЕОНА 114В2 АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	119
44	<i>Мурдмаа К.О., Прибылов А.А.</i> АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКАНОВ В УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ В ОБЛАСТИ ДО – И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР	122
45	<i>Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.</i> АДСОРБЦИЯ МЕТАНА В УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ S-1	125
46	<i>Чугаев С.С., Стриженев Е.М., А.В. Школин, И.Е. Меньщиков</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОРЕГУЛЯЦИИ ПРИ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ЗАПРАВКЕ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИРОДНОГО ГАЗА	128
47	<i>Меметова А.Е., Бураков А.Е., Буракова И.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.</i> ЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ ТОЛУОЛА И БЕНЗОЛА НА КОКОСОВОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: КИНЕТИКА, ИЗОТЕРМЫ, ТЕРМОДИНАМИКА	131

48	<i>Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А., Школин А.В.</i> АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ	133
49	<i>Калика Е.Б., Катин К.П., Кауа S., Маслов М.М.</i> ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПРЕПАРАТАМИ ОТ COVID-19	137
50	<i>Купреенко С.Ю., Строчкова Н.Е., Савилов С.В.</i> ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МОДЕЛЬНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ	139
51	<i>Карманов А.П., Возняковский А.П., Кочева Л.С., Рачкова Н.Г., Богданович Н.И.</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ- ДЕСОРБЦИИ РАДИЯ 226 НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ	143
52	<i>Пулин А.Л., Артамонова С.Д., Фомкин А.А., Березанин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</i> О СЕЛЕКТИВНОСТИ АДСОРБЦИИ КСЕНОНА ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ	145
53	<i>Алехина М.Б., Фидченко М.М., Варнаевская А.Д.</i> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО- МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ	149
54	<i>Хохлачев С.П., Спиридонова Е.А.</i> КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖИ И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ	152
55	<i>Бондаренко А.В., Руэлло М.Л., Бондаренко В.В., Петухова Г.А., Дубинина Л.А.</i> ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО КАОЛИНИТА	155
56	<i>Убаськина Ю.А., Алёхина М.Б.</i> ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ДИАТОМИТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	157
57	<i>Tsitsishvili V.G., Panayotova M.I, Dolaberidze N.M., Mirdzveli N.A., Nijaradze M.O., Amiridze Z.S.</i> BACTERICIDAL ZEOLITE ADSORBENTS: SYNERGISTIC EFFECTS	160

58	<i>Гариева Г.Ф., Павлова И.Н., Абдрашитов Я.М.</i> СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ LSX ВЫСОКОЙ ФАЗОВОЙ ЧИСТОТЫ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ	163
59	<i>Doan H.V., Leung K.M., Sartbaeva A., and Ting V.P.</i> EFFECT OF MONO- AND DIVALENT EXTRA-FRAMEWORK CATIONS ON THE STRUCTURE AND ACCESSIBILITY OF POROSITY OF CHABAZITE ZEOLITES	165
60	<i>Pomazkina O.I.</i> PURIFICATION OF WASTEWATER OF GALVANIC PRODUCTION BY MODIFIED ZEOLITES	166
61	<i>Чугунов А.Д., Филатова Е.Г., Пожсидаев Ю.Н.</i> АДсорбЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ	169
62	<i>Цветнов М.А., Моргун Н.П.</i> ДИНАМИКА И КИНЕТИКА АДсорбЦИИ О-КСИЛОЛА СМЕШАНЫМ СОРБЕНТОМ	172
63	<i>Смирнов А.Е., Дубовый В.К., Суслов Г.А., Креницын Н.А., Богданович Н.И.</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУМАГОПОДОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОЛОКОН И ЦЕОЛИТОВ	175
64	<i>Бельчинская Л.И., Жужукин К.В., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Жабин А.В.</i> СОрбЦИОННЫЙ ОТКЛИК ПРИРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СЛОИСТЫХ ГЛИН НА ОБРАБОТКУ ЭМП СВЧ, СИМП И ПРИ ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ЧЕРЕДОВАНИИ	177
65	<i>Везенцев А.И., Воловичева Н.А.</i> ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОПОДОБНОЙ ГЛИНЫ БЕЛГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ	180
66	<i>Зеленцов В.И., Дацко Т.Я., Смолянский А.С.</i> КИНЕТИКА СОрбЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА ДИАТОМИТЕ И ДВУОКСИ ТИТАНА	183
67	<i>Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Сомова С.Н., Гордиенко П.С., Паротькина Ю.А.</i> СИЛИКАТНЫЙ СОрбЕНТ ИЗ РИСОВОЙ СОЛОМЫ	187
68	<i>Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Сомова С.Н., Паротькина Ю.А.</i> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ БАРИЙСОДЕРЖАЩИЙ СИЛИКАТНЫЙ СОрбЕНТ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	191

69	<i>Шичалин О.О., Ярусова С.Б., Папынов Е.К., Гордиенко П.С., Буравлев И.Ю., Буланова С.Б., Белов А.А.</i>	195
	КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ КОБАЛЬТА-60	
70	<i>Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Новиков А.К., Петухова Г.А., Кобрин М.Р., Титова В.Н., Явич А.А.</i>	199
	СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ АЭРОСИЛА С ПРИВИТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ, ХИМИЧЕСКИ КАПСУЛИРУЮЩИМИ ВОЛОКНА ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ	
71	<i>Кочева Л.С., Канарский А.В., Карманов А.П., Богданович Н.И.</i>	201
	ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ МИКОТОКСИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЛИГНИНОВ	
72	<i>Горбунов В.А., Фадеева А.И.</i>	203
	ПРЕДИКТИВНЫЕ РЕШЁТОЧНЫЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР	
73	<i>Гринченко А.Е., Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л.</i>	205
	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Ce-BTC	
74	<i>Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В.</i>	208
	АДСОРБЦИЯ CO ₂ НА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ Al-BTC	
75	<i>Гренев И.В., Шубин А.А., Соловьева М.В., Гордеева Л.Г.</i>	211
	ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ И СТРУКТУРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА АДСОРБЦИЮ ВОДЫ В CAU-10-H	
76	<i>Кировская И.А.</i>	214
	ПОЛУЧЕНИЕ И ОБЪЕМНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InSb-ZnS	
77	<i>Кировская И.А.</i>	218
	ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ АДСОРБЕНТОВ (InSb) _x (ZnS) _{1-x}	
78	<i>Ignat M., Samoila P., Mahu E., Kouznetsova T.F., Ivanets A.I., Harabagiu V.</i>	222
	DEVELOPMENT OF SUBSTITUTED ZINC FERRITE NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION	
79	<i>Кузнецова Т.Ф., Саука Ю.Д., Шемченко С.В., Кульбицкая Л.В., Игнат М., Иванец А.И.</i>	226
	ЭФФЕКТ РЕОРГАНИЗОВАННОГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕМПЛАТА В СИНТЕЗЕ ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА	

80	<i>Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Батанов А.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ CuO–ZnO–Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА	229
81	<i>Романенко Ю.Е., Климушина М.М., Румянцев Р.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	232
82	<i>Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н.</i> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА НА ПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МЕДИ	234
83	<i>Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В.</i> АДСОРБЦИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ	236
84	<i>Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Нестройная О.В., Япрынцев М.Н., Лебедева О.Е.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ	238
85	<i>Нестройная О.В., Гончаров И.Ю., Лебедева О.Е.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДОВ СИНТЕЗА MgCo/AlFe-СДГ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ	241
86	<i>Грнев И.В., Гаврилов В.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Si В СТРУКТУРЕ SAPO- 11: КОМБИНИРОВАНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ	245
87	<i>Иванец А.И., Китикова Н.В., Шашкова И.Л., Милютин В.В., Некрасова Н.А.</i> СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ¹³⁷ Cs И ⁹⁰ Sr ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ ФОСФАТАМИ Zr- Ca-Mg	248
88	<i>Михаленко И.И., Заев Д.А.</i> УФ-ДЕКОЛОРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ НИТРОФЕНОЛА И МЕТИЛОРАНЖА С ДИОКСИДОМ ТИТАНА, ДОПИРОВАННЫМИ ИОНАМИ Co, Rh, Ir	252
89	<i>Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Подзорова Л.И.</i> ВЛИЯНИЕ СВЧ ОБРАБОТКИ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ AlZr(Yb) С ПОЛИМЕРОМ	254
90	<i>Гаркушина И.С.</i> ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ	258

91	<i>Осипенко А.А., Гаркушина И.С.</i> ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА	261
92	<i>Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С.</i> СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ	264
93	<i>Плотникова С.Е., Перегудов Ю.С., Войкина Н.В., Нифталиев С.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АММИАКА ИЗ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ НА ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II)	267
94	<i>Запелова Е.С., Бельская О.Б., Анисеева И.В., Ю.Г. Кряжев</i> ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛЕНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ХЛОРИДНЫМ КОМПЛЕКСАМ Pd(II) ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ	270
95	<i>Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т.</i> О РАЗНООБРАЗИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ В УСЛОВИЯХ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРИБРЕЖНЫЕ ПЕСКИ СЕВЕРНОГО И ЦЕНТРАЛЬНОГО ВЬЕТНАМА	273
96	<i>Милютин В.В.</i> СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	276
97	<i>Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Нифталиев С.И.</i> ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ВОЛОКНИСТЫМ ИОНООБМЕННИКОМ	279
98	<i>Filipov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Ivanov V.I., Petrova D.A.</i> NOVEL MF-4SC/PTMSP BILAYER MEMBRANES, ASYMMETRY OF THEIR TRANSPORT PROPERTIES AND MODELING	281
99	<i>Калистратова В.В., Милютин В.В., Белова Е.В.</i> КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНИОНИТОВ НА ПРИМЕРЕ АВ-17×8 В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ	284
100	<i>Талипова М.В., Лянз А.В.</i> ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ АССОРТИМЕНТА СОВРЕМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ПРОТИВОГАЗОВ И РЕСПИРАТОРОВ. СООБЩЕНИЕ 3.	288

101	<i>Ehrling S., Eschrich R., Möller A., Blum C.</i> RECORDING OF SINGLE AND MULTI-COMPONENT ISOTHERMS USING DYNAMIC METHODS	292
102	<i>Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.</i> МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ	294
103	<i>Федосов С.А.</i> РЕШЕНИЯ ANTON PAAR QUANTATES ДЛЯ АНАЛИЗА ПОРИСТОСТИ, ОБЪЕМА И РАЗМЕРА ПОР, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ, ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ	296
104	<i>Зимин Д.В.</i> РЕШЕНИЯ ANTON PAAR ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЧАСТИЦ И ПОВЕРХНОСТЕЙ. АНАЛИЗ РАЗМЕРА И ДЗЕТА ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В СУСПЕНЗИЯХ И ЭМУЛЬСИЯХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ФОРМ И РАЗМЕРОВ. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ.	300
105	<i>Тюрин Д.Н., Котенев В.А.</i> КЛАССИФИЦИРУЮЩАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ SEM- и AFM- МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ РОСТА, КОНСОЛИДАЦИИ И ОКИСЛЕНИЯ	304
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	307
	СОДЕРЖАНИЕ	312

Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина), 18 – 22 октября, 2021, Москва, Россия. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – 322с. ISBN 978-5-4465-3407-4

ISBN 978-5-4465-3407-4



Подписано в печать 12.10.2021
Формат 60x84/16

Усл. печ. л. 18,37. Тираж 100 экз.
Заказ № 17

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук