

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 3

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVIII,
№ 3 (282). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 138с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам теории адсорбции, применения адсорбционных процессов в разных областях науки и технологий, а также кинетики и динамики адсорбции.

Материалы сборника представлены для обсуждения на симпозиуме "Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке", посвященного памяти профессора Ю.И. Шумяцкого, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов технических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке

Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Меронюк К.И., Усачев В.Б.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ
ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ЦЕОЛИТЕ НАХ И АКТИВНОМ УГЛЕ10**

Бенхуд Ихлас, Бен Мансур Лассаад

**УДАЛЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПУТЕМ
АДСОРБЦИИ НА РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ОТБЕЛИВАЮЩЕЙ МАССЕ13**

Бервено А.В., Бервено В.П.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ УГЛЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ АКТИВИРОВАННЫХ
УГЛЕЙ.....16**

Бутырская Е.В., Ле Динь Туан

**АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЭНАНТИОМЕРОВ ГИСТИДИНА С
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ19**

Бутырская Е.В.

**ГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОДНОСЛОЙНОЙ
КЛАСТЕРНОЙ АДСОРБЦИИ22**

Бутырская Е.В., Ле Динь Туан

**УЧЕТ СОРБАТ-СОРБАТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИЗОТЕРМАХ АДСОРБЦИИ
ЭНАНТИОМЕРОВ ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ25**

Габрин В.А., Никифорова Т.Е.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД
ГИДРОГЕЛЕВЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА28**

Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Шелякин И.Д., Чугаев С.С., Соловцова О.В., Школин А.В.,
Фомкин А.А.

**ПРИМЕНЕНИЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ
ХРАНЕНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА.....31**

Гришин И.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА
КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА34**

Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Стулов Д.А.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ
ПОМОЩИ АДСОРБЦИИ ЦЕОЛИТОМ.....37**

Дударев В.И., Филатова Е.Г., Чупин Р.В.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ40

Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ОЦЕНКА ВЫХОДА И СОСТАВА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ И АКТИВАЦИИ ЕГО НАУГЛЕРОЖЕННОГО ОСТАТКА ВОДЯНЫМ ПАРОМ43

Маркова Д.В., Феоктистов К.А., Шайдуллин С.М., Козлов П.В, Милютин В.В. Егорин А.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....47

Мельник О.Е., Школин А.В., Гринченко А.Е.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ И БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА50

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПОЛНОРАЗМЕРНЫХ АДсорбционных аккумуляторов метана с активным ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЕМ.....53

Митрошина А.А., Алехина М.Б., Убаськина Ю.А.

АДСОРБЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ГРАНУЛИРОВАННОМ ДИАТОМИТЕ55

Вахрушев Н.Е., Волков С., Михаленко И.И., Ильичева А.А., Подзорова Л.И.

ПОРОШКОВЫЕ СИСТЕМЫ $Al_2O_3 - [ZrYb(Sm)]O_2$ КАК АДСОРБЕНТЫ ДИХРОМАТ-ИОНОВ.....58

Мухин В.М.

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ61

Нистратов А.В., Курилкин А.А., Клушин В.Н., Мухин В.М.

МЕТОДИКА КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ64

Новикова Л.А. Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жукова Е.А., Дорошенко А.В.

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ФЕРРИТЫ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫ67

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л.

АДСОРБЦИЯ β -КАРОТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА ПИЛЛАРНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА.....70

Осадчая Т.Ю., Афинецкий А.В., Меледин А.Ю., Никитин К.А., Романенко Ю.Е.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРВОНА НА Pd/Al_2O_3 , Pd/CeO_2 , Pd/C 73

Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Филатова Н.В. АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА КАК КРИТЕРИЙ ПОДБОРА ПОДЛОЖЕК КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ.....	76
Прядко А.В., Тюпина Е.А. СОРБЦИЯ ИОДИД-ИОНОВ НА БЕНТОНИТАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЛОРИДОМ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ	79
Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Боева О.А. АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ 1-Б ГРУППЫ	82
Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Делягина М.С., Лавренев А.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	84
Иванец А.И., Разумовская Д.В., Прозорович В.Г., Кузнецова Т.Ф. ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Fe^{3+} НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ ШПИНЕЛИ	87
Смирнова А.А., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Папулова Э.Л., Морохова Е.С. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ОСАЖДЕННЫХ $CuO/ZnO/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ	90
Сахарова Ю.Н., Кунин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	93
Севергина Е.С., Каманова Т.А., Кравчук Д.А., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ НАТРИЯ	96
Сое Хейн Тху, Аунг Чжо Сан, Со Вин Мьинт, Найнг Линн Сое, Клушин Д.В., Клушин В.Н. РАЦИОНАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ ОРЕХОВ МАКАДАМИИ ПРИ ЕЁ ПЕРЕРАБОТКЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ	99
Везенцев А.И., Ярош А.Л., Буханов В.Д., Тилинин М.С. ВЫЯСНЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ФИКСАЖНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, НА КУЛЬТУРУ <i>ESCHERICHIA COLI</i>	102
Трошкина И.Д., Солодовников М.А., Тарганов И.Е., Майборода А.П. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕЕНИЯ ИМПРЕГНАТАМИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ	105
Труфанов Д.А., Везенцев А.И., Чернобровенко О.Д., Шайдорова Г.М. АКТИВАЦИЯ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ В ПАСТЕ	108

Усов Н.О., Гапоненко Я.И., Михаленко И.И., Подзорова Л.И. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНИНА И РУТИНА ИЗ ВОДНОГО И ВОДНО-СПИРТОВОГО РАСТВОРОВ ДОПИРОВАННЫМИ НАНОПОРОШКАМИ $Al_2O_3-ZrO_2$.....	110
Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Хренов Д.В., Артюшин А.С. СВОЙСТВА МАГНЕЗИОХРОМИТА, ПОЛУЧЕННОГО СООСАЖДЕНИЕМ	113
Фомкин А.А., Школин А.В. АДСОРБЦИЯ И СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В МИКРОПОРАХ	116
Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Баранова П.Е. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БИОУГЛЕЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ	119
Чуднова Т.А. СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ	122
Школин А.В., Фомкин А.А., Хозина Е.В., Соловцова О.В., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е. ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОРОГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА Uio-66, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ МЕТАНА	126
Силушкина Э.А., Яковлева А.А. АДСОРБЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ	129
Григорьева Л.В., Далидович В.В., Рыкалова Т.А. КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ	132
Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н. АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ МАРКИ АСД АКТИВИРОВАННОГО ГИДРОГЕЛЕМ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ.....	135

Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке

К 90 – летию профессора Российского химико-технологического университета
Юрия Исааковича ШУМЯЦКОГО



Шумяцкий Юрий Исаакович
04.07.1934 – 01.12.2019

Профессор Шумяцкий Юрий Исаакович – крупный ученый и инженер, талантливый педагог.

Шумяцкий Ю.И. окончил МХТИ им. Менделеева в 1957 г., инженер технолог по специальности технология неорганических веществ; 1961-1964 г.г. – аспирант МХТИ. Тема кандидатской диссертации (защита в июне 1965 г.): «Адсорбция низших олефиновых углеводородов на синтетических цеолитах», научный руководитель – Н.В. Кельцев.

С 1964 г. работал в МХТИ на кафедре технологии неорганических веществ: младший научный сотрудник, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, главный научный сотрудник и профессор кафедры технологии неорганических веществ, а также профессор кафедры мембранной технологии.

В 1976 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование некоторых циклических процессов». В 1993 г. получил звание профессора по специальности «Технология неорганических веществ».

Юрий Исаакович Шумяцкий – член Научного совета РАН по адсорбции с момента его создания.

Профессор Шумяцкий Ю.И. внес существенный вклад в науку о сорбционных процессах. Благодаря ему многие новые прогрессивные адсорбционные процессы были внедрены в химическую, нефтехимическую, газовую и другие отрасли промышленности. Его заслугам принадлежат разработка общей теории циклических адсорбционных процессов, разработка процессов короткоциклового адсорбции (КЦА): процесса осушки воздуха и других газов, процессов разделения воздуха с получением кислорода или азота, процесса выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей, разработка процессов получения контролируемых атмосфер, работы по исследованию электрофизических свойств активных углей для их применения в процессах с прямой электрорегенерацией адсорбента.

Шумяцкий Ю.И. в течение многих лет активно и талантливо участвовал в подготовке квалифицированных инженерных кадров. Под его руководством защищено 28 кандидатских и одна докторская диссертация.

Юрий Исаакович Шумяцкий заслуженный химик России. Более 160 опубликованных работ, 32 авторских свидетельств на изобретения и патентов, 9 книг и учебных пособий.

Ю.И. Шумяцкий создал дисциплину «Промышленные адсорбционные процессы», к которой им были написаны учебное пособие «Адсорбционные процессы» и учебник «Промышленные адсорбционные процессы» - М.: КолосС, 2009. 183 с. Дисциплина читается в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов и кафедре мембранной технологии.

Доктор химических наук М.Б. Алехина,
доктор технических наук Г.Г. Каграманов
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

УДК 004.942, 544.723.232

Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Меронюк К.И., Усачев В.Б.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КОМПОНЕНТОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ЦЕОЛИТЕ NaX И АКТИВНОМ УГЛЕ

Дворецкий Дмитрий Станиславович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, dvoretsky@yahoo.com;

Дворецкий Станислав Иванович, д.т.н., профессор, профессор кафедры;

Акулинин Евгений Игоревич, д.т.н., доцент, доцент кафедры;

Меронюк Кирилл Иванович, аспирант кафедры;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, пом. 2.

Усачев Владимир Борисович, директор, pro@sialuch.ru;

Акционерное общество "Научно-исследовательский институт научно – производственное объединение "Луч", Протвинский филиал, 142281, Московская область, г. Протвино, ул. Железнодорожная, д.5.

С использованием экспериментальных изотерм CO_2 , CH_4 решается обратная задача сорбционного равновесия с целью определения коэффициентов уравнения изотермы Дубинина-Астахова и построения моделирующих аппроксимирующих зависимостей, позволяющих рассчитывать непрерывное поле значений равновесной концентрации компонентов адсорбтива при разделении водородсодержащей газовой смеси в рабочем диапазоне 293-333 К изменения температуры и давления $(1-20) \times 10^5$ Па. Получены оценки влияния точности описания адсорбционного равновесия моделирующей зависимостью в рабочем диапазоне температур и давлений на цеолите NaX и активном угле SKT-4 на скорость процесса сорбции CO_2 , CH_4 и H_2 при разделении бинарных смесей.

Ключевые слова: водородсодержащая газовая смесь, адсорбционный метод разделения, изотерма адсорбции, уравнение Дубинина-Астахова, цеолит, активный уголь, среднеквадратичная погрешность, время защитного действия.

MODELING OF HYDROGEN MIXTURE COMPONENTS ADSORPTION ON NaX ZEOLITE AND ACTIVATED CARBONDvoretzky D.S.¹, Dvoretzky S.I.¹, Akulinin E.I.¹, Meronyuk K.I.¹, Usachev V.B.²¹ Tambov State Technical University, 392000, Tambov, Russia.² Joint-Stock Company "Scientific Research Institute Scientific and production Association "Luch", Protvinsky branch, 142281, Moscow region, Protvino, Russia.

Using CO_2 , CH_4 experimental isotherms, the inverse problem of sorption equilibrium is solved. It was determine the Dubinin-Astakhov isotherm equation coefficients and construct modeling approximating dependencies that allow calculating a continuous field equilibrium components concentration values in the temperature range of 293-333 K and pressures $(1-20) \times 10^5$ Pa of the hydrogen gas mixture separation process. It was estimated the description accuracy of the adsorption equilibrium by a Dubinin-Astakhov isotherm equation modeling dependence in the operating temperature and pressure range on NaX zeolite and SKT-4 activated carbon on the binary mixtures CO_2 , CH_4 and H_2 adsorption process efficiency.

Key words. Hydrogen mixture, adsorption separation, adsorption isotherm, Dubinin-Astakhov equation, zeolite, activated carbon, standard error, protective time.

Для очистки и разделения газовых смесей в химической, газовой, нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, металлургической и других отраслях промышленности широко применяются циклические адсорбционные процессы, не предполагающие наличия внешнего источника тепла (в русскоязычной литературе – короткоцикловая адсорбция (КЦА), в англоязычной – Pressure Swing Adsorption (PSA)). Метод КЦА, предложенный Чарльзом Скарстромом [1-3] и основанный на смещении адсорбционного равновесия путем изменения текущего давления в слое адсорбента, активно развивается и совершенствуется. Устойчивый интерес к процессам КЦА обусловлен тем, что КЦА-установки компактны, автономны, мобильны, надежны и являются экономически целесообразными для производства водорода с

низким углеродным следом на базе технологий паровой конверсии метана с последующим концентрированием водорода по способу КЦА.

При моделировании процессов сорбции в установках КЦА важнейшим этапом является выбор уравнений изотерм для адекватного описания адсорбционного равновесия в системе «адсорбент-адсорбтив» [1, 4]. Рекомендуются в литературе уравнения Ленгмюра-Фрейндлиха, Дубинина-Астахова и другие, а также методики определения коэффициентов этих уравнений часто не обеспечивают удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных изотерм сорбции компонентов адсорбтива (CO_2 , CH_4) при разделении компонентов водородсодержащей газовой смеси. При этом имеется ряд ограничений по их применению при моделировании процесса адсорбционного

газоразделения с использованием промышленных адсорбентов [5,6].

Целью работы является разработка методики определения коэффициентов математического описания адсорбционного равновесия на основе уравнения Дубинина-Астахова [6] с учетом оценки влияния точности описания на скорость процесса адсорбции CO , CH_4 (на цеолите NaX и активном угле СКТ-4) при разделении бинарных водородсодержащих газовых смесей.

Для использования уравнения Дубинина-Астахова (ДА) необходимо знание коэффициентов W_0 , E_0 , β_i , n_i , α_i . Значения W_0 и E_0 определялись по экспериментальной изотерме сорбции азота N_2 при температуре 77,3 К на адсорбентах (цеолит NaX тип А производства KNT group Ишимбайские сорбенты [7], активный уголь СКТ-4 производства ЗАО «Экспериментальный химический завод» [8]) с использованием анализатора Autosorb IQ Nova 1200e в соответствии с методикой [6]. Экспериментальные изотермы сорбции CO_2 , CH_4 при температурах $T=293$, 313, 333 К на адсорбентах NaX, активный уголь СКТ-4 в диапазоне $(1-20) \times 10^5$ Па были получены с использованием анализатора газовой сорбции ISorb HP1.

Определение значений коэффициентов β_i , n_i , α_i из интервалов $\beta_i \in [0,8-4]$, $n_i \in [1-6]$, $\alpha_i \in [0,2\alpha_{i,\text{расч}}-1,5\alpha_{i,\text{расч}}]$ осуществлялось в ходе решения регуляризованной обратной задачи по экспериментальным изотермам в рабочем диапазоне температуры $T \in [293-333]$ К. Критерием при решении обратной задачи являлась среднеквадратическая ошибка (СКО) δ между экспериментальным значением величины адсорбции $a_i^{\text{э}}$ и расчетным (по уравнению ДА) значением a_i .

С целью оценки возможности сокращения количества необходимых экспериментальных изотерм для расчета коэффициентов уравнения ДА, усредненные значения коэффициентов β_i , n_i , α_i рассчитывались на основе: трех значений температур, $T=293$, 313, 333 К (вариант 1); температур на границах интервала, $T=293$, 333 К (вариант 2); средней температуры $T=313$ К (вариант 3).

Оценка влияния точности описания адсорбционного равновесия на эффективность процесса адсорбции осуществлялась с использованием математической модели [9]. При этом моделировался процесс адсорбции бинарных смесей газов (H_2+CH_4 , H_2+CO_2) в слое адсорбента с высотой 0,5 м и диаметром 0,08 м при давлении 15×10^5 Па, расходе газовой смеси $0,25 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ с концентрацией 50 об. % соответствующего компонента (CH_4 , CO_2) в смеси газов с H_2 . Влияние точности описания адсорбционного равновесия изотерм газов (CH_4 , CO_2) зависимостями на основе уравнения ДА в рабочем диапазоне температур (293-333 К) и давлений $(1-20) \times 10^5$ Па на цеолите NaX и активном угле СКТ-4 на эффективность процесса адсорбции оценивалось на основе расчета величины рассогласования $\Delta t_{\text{зд}}$ времени защитного действия, рассчитанного по экспериментальным $a^{*,\text{э}}$ и расчетным a^* значениям величины адсорбции. Результаты оценки для CO_2 , CH_4 представлены в табл. 1,2.

Целесообразность использования одного из вариантов определяется влиянием точности описания адсорбционного равновесия на эффективность процесса сорбции газов CH_4 , CO . Наибольшая точность (δ не превышает 5,39%) достигается для CH_4 , наименьшая (δ не превышает 8,3%) – для CO_2 .

Полученные значения β_i близки к данным [5] для CH_4 на NaX (1,34) и СКТ-4 (1,52); к [10] для CO_2 на СКТ-4 (1,40); к [11] для CH_4 на NaX (1,22), CH_4 на СКТ-4 (1,22). Для CO_2 на NaX наблюдается существенное отличие рекомендуемого диапазона значений $\beta_{\text{CO}_2} = [3,74-4,00]$ от наиболее близкого (2,31), приведенного в [5]. Однако, использование рекомендованного значения $\beta_{\text{CO}_2} = 2,31$ приводит к величинам $\delta = 121\%$ и $\Delta t_{\text{зд}} = 96\%$ в лучшем случае (при $n_{\text{CO}_2} = 3,0$, $T = 313$ К) против 8,3% для рекомендованных значений в наихудшем случае (вариант 3, табл. 2). Найденные в результате решения обратной задачи значения коэффициентов β_i , n_i , α_i (табл. 1,2) обеспечивают существенно меньшие значения относительной СКО и $\Delta t_{\text{зд}}$ по сравнению с рекомендуемыми в литературе (~15-30%) [5,6,10,11].

Таблица 1. Оценка влияния точности описания адсорбционного равновесия уравнением ДА на эффективность адсорбции для смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2$ на NaX и СКТ-4

T, K	β_i		n_i		$\alpha \times 10^3$		СКО*, %		$\Delta t_{зд}, \%$	
	NaX	СКТ-4	NaX	СКТ-4	NaX	СКТ-4	NaX	СКТ-4	NaX	СКТ-4
Вариант 1										
293	1,17	1,36	3,01	1,88	2,30	1,70	0,61	0,89	0,12	0,20
313							0,90	0,50	0,60	0,12
333							1,76	0,48	1,22	0,23
Вариант 2										
293	1,16	1,35	2,96	1,88	2,20	1,70	0,10	0,60	0,05	0,20
313							2,54	0,34	4,55	0,16
333							0,56	0,72	0,45	0,54
Вариант 3										
293	1,21	1,37	3,12	1,89	2,50	1,80	3,96	0,21	1,16	0,12
313							0,14	0,03	0,05	0,02
333							5,39	1,33	3,2	0,86

Таблица 2. Оценка влияния точности описания адсорбционного равновесия уравнениями ДА на эффективность адсорбции для смеси $\text{CO}_2\text{-H}_2$ на NaX и СКТ-4

T, K	β_i		n_i		$\alpha \times 10^3$		CKO*, %		$\Delta t_{3д}, \%$	
	NaX	CKT-4	NaX	CKT-4	NaX	CKT-4	NaX	CKT-4	NaX	CKT-4
Вариант 1										
293	3,82	1,43	3,30	1,70	-0,50	-2,60	3,4	5,8	1,8	4,8
313							2,2	0,1	1,8	<0,1
333							2,4	2,4	2,5	1,7
Вариант 2										
293	3,74	1,42	3,24	1,69	-0,50	-2,70	4,0	4,8	3,0	3,7
313							1,5	0,6	0,9	0,2
333							2,7	1,8	2,6	1,7
Вариант 3										
293	4,00	1,46	3,33	1,73	-0,60	-2,50	5,2	6,8	5,2	5,6
313							0,8	0,1	0,8	<0,1
333							8,3	2,4	8,3	1,7

Использование одной изотермы при средней температуре $T=313\text{K}$ из рабочего интервала (вариант 3, табл. 1,2) для идентификации коэффициентов уравнения ДА обеспечивает $\Delta t_{\text{зд}}$ не более: 3,2% на цеолите NaX, 0,9% на активированном угле СКТ-4 для CH_4 ; 8,3% на цеолите NaX, 5,8% на активированном угле СКТ-4 для CO_2 (табл. 1,2). Сокращение количества экспериментальных изотерм, необходимых для расчета значений коэффициентов β_i , n_i , α_i , до двух (рассчитанных для температур на границах интервала $T=293, 333\text{K}$, вариант 2, табл. 1-3), обеспечивает сопоставимую точность расчетов по величине $\Delta t_{\text{зд}}$ для CH_4 – 3%; CO_2 – 1%.

Заключение

Сокращение количества экспериментальных изотерм, на основе которых рассчитываются коэффициенты уравнения Дубинина–Астахова, с трех до двух приводит к снижению точности расчета времени защитного действия слоя адсорбента не более чем на 3%. При использовании одной изотермы (полученной для средней температуры из рабочего интервала) вместо трех точность расчета уменьшается не более чем на 4%. Расчет коэффициентов уравнения Дубинина–Астахова для CH_4 , CO_2 на цеолитовом адсорбенте NaX и активном угле СКТ-4 возможен по одному из представленных вариантов в зависимости от требований, предъявляемым к точности расчета процесса разделения водородсодержащей газовой смеси и концентрирования водорода. Для обеспечения приемлемой точности расчета процесса разделения водородсодержащей газовой смеси необходимо наличие хотя бы одной экспериментальной изотермы, полученной в рабочем диапазоне температур и давлений.

Список литературы

1. Шумяцкий, Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 183 с.
2. Пат. 2944627 США, МКИ2. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption / C. W. Skarstrom / - № 714780; заяв. 12.12.58; опубл. 12.07.60, Бюл. №2. – 23с.
3. Шумяцкий, Ю.И. Адсорбционные процессы. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 266 с.
4. Акулинин Е.И., Голубятников О.О., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И. Оптимальное проектирование циклических адсорбционных процессов и установок разделения газовых смесей в условиях неопределенности// Вестник Технологического университета - 2019. – Т. 22. – № 3. – С. 89-94.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
6. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость: учебное пособие / М. М. Дубинин. – М.: ВАХЗ, 1972. – 124 с.
7. Kntgroup.ru [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.kntgroup.ru/ru/main.html>. – Текст: электронный.
8. ЗАО «Экспериментальный химический завод» [Электронный ресурс]. – URL: <https://лидеркарбон.рф.html> (дата обращения: 15.04.2023). – Текст: электронный
9. Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Акулинин Е.И., Усачев В.Б., Беляев В.А.//Моделирование динамики сорбции в циклических адсорбционных процессах разделения газовых смесей. Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2023. – Т. 29. – № 3. – С. 425-443.
10. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справ. пособие. Под ред. Б. И. Соколова. - 3-е изд. - Л.: Химия, 1982г. - 592с., 1977г.
11. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справ. изд. — 2-е изд. — М.: Металлургия, 1993. — С. 114—119.

УДК 621.039.75

Бенхуд Ихлас, Бен Мансур Лассаад

УДАЛЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ПУТЕМ АДСОРБЦИИ НА РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ОТБЕЛИВАЮЩЕЙ МАССЕ

Бен Мансур Лассаад – доктор наук, профессор, lassaadbenmansour@yahoo.fr;

Бенхуд Ихлас – научный сотрудник;

Лаборатория прикладной механики жидкости и газа — разработка технологических процессов и защита окружающей среды факультета естественных наук Сфакского университета, Тунис, Сфакс Б.П. 1171 300 Сфакс–Тунис

Целью исследования является изучение альтернативной оценки стоимости отработанного отбеливающего грунта, отработанный отбеливающий грунт является твердыми отходами, отбраковываемыми при переработке растительного масла, в настоящее время он выбрасывается на свалки без какой-либо соответствующей обработки и создает серьезную экологическую проблему, его хранение на открытом воздухе может привести к самовозгоранию. Эти твердые отходы состоят из отбеливающей земли, содержащей примеси, красители и большое количество масла, которые попадают на стадию отбеливания, реализуемую с использованием активированной глины, называемой свежей коммерческой отбеливающей землей. Отработанную отбеливающую массу сначала очищали от загрязнений экстракцией гексаном с последующей термической обработкой в муфельной печи при температуре 400°C в течение 1 часа. Для удаления метиленового синего красителя из водных растворов использовались два вида отбеливателя: свежий товарный и регенерированный отработанный. Краситель метиленовый синий широко используется в различных отраслях промышленности и может оказывать вредное воздействие на окружающую среду. В данном исследовании изучается эффективность регенерированной отработанной отбеливающей земли в качестве адсорбента для удаления метиленового синего из водных растворов. Эксперименты по адсорбции проводились путем изменения pH среды. Было установлено, что процесс адсорбции сильно зависит от pH, при этом оптимальное удаление достигается при pH, равном 5,5. Для определения характеристик простых отбеливающих грунтов в данном исследовании было проведено несколько анализов. Был представлен анализ BET и изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции показали, что процесс адсорбции подчиняется модели изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха с максимальной адсорбционной способностью 48,51 мг/г для свежего промышленного отбеливателя и 51,09 мг/г для регенерированного отработанного отбеливателя.

Ключевые слова: Отработанный отбеливающий грунт, адсорбция, метиленовый синий, изотермы.

REMOVAL OF TEXTILE DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION ON REGENERATED BLEACHING EARTH

Benkhoud Ik., Ben Mansour L.

Laboratory of Applied Fluid Mechanics—Process Engineering and Environment

Faculty of Sciences of Sfax University of Sfax, Tunisia

Faculty of Sciences – Sfax B.P 1171 300 Sfax- Tunisia

The aim of the study is to explore an alternative valorization of spent bleaching earth, the spent bleaching earth is a solid waste rejected during the refining of vegetable oil, currently it's disposed in landfills without any appropriate treatment and causes severe environmental problem, its storage in the open air could cause spontaneous combustion. This solid waste consists of bleaching earth loaded with impurities, colorants, and a large amount of oil entrained during the bleaching step realized by using an activated clay named as Fresh Commercial Bleaching earth as witness. The spent bleaching earth was initially deoiled by extraction with hexane followed by thermal processing in a muffle furnace at 400°C during 1 h. The two simples Fresh Commercial Bleaching earth and Regenerated Spent Bleaching Earth have been used to remove methylene blue dye from aqueous solutions. Methylene blue dye is used widespread in various industries and has potential harmful effects on the environment. This study investigates the efficacy of regenerated spent bleaching earth as an adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions. The adsorption experiments were conducted by varying the pH of the medium. The adsorption process was found to be highly dependent on pH, with optimum removal achieved at pH equal 5.5. For characterization of Bleaching earth simples several analyses were performed, in this study. BET analysis was presented and adsorption isotherms. The adsorption isotherms revealed that the adsorption process obeys Langmuir-Freundlich isotherm model with the maximum adsorption capacity of 48.51 mg/g for Fresh Commercial Bleaching earth and 51.09 mg/g for Regenerated Spent Bleaching Earth.

Keywords: Spent bleaching earth, adsorption, methylene blue, isotherms

Background: The vegetable oil refining industries produces [1] a massive solid waste, which poses considerable environmental threats[2]. The quantities of SBE in Tunisia are estimated at 1000 tons per year. Methylene blue (MB) is a cationic dye extensively used in various industries[3]. However, its discharge into water

bodies can pose severe environmental risks due to its toxicity. Adsorption has emerged as an effective and efficient application for the removal of dyes from aqueous solutions [4].

Aim: Evaluation of MB adsorption capacity on the regenerated bleaching earth

Method: Spent bleaching earth (SBE) used in this study was collected from a vegetable oil refinery size in Sfax, Tunisia. Oil and other adsorbed organic compounds in SBE were extracted with hexane. Then, the deoiled SBE was treated at 400 °C during 60 min. A series of MB adsorption experiments were conducted according to the batch method using Fresh Commercial Bleaching earth (FCBE) as witness and Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBEH) as adsorbents. For this, an appropriate amount of each adsorbent (0.1 g) was dispersed into 100 mL of MB solution with initial concentrations ranging between 1 and 50 mg/L. The resulting suspensions were shaken at a constant stirring rate 200 tr/min for 3 h to reach equilibrium with a different pH value. Adsorption isotherms were conducted at optimum conditions. Various isotherm models have been established to describe the adsorption phenomenon at adsorbent surface and to measure the maximum adsorption capacity of the adsorbent. The measured data were fitted to well-known models, namely Freundlich, Langmuir and Langmuir-Freundlich [5] models with well-established physical concept were used to investigate the MB adsorption[6].

$$\text{Langmuir } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich } Q_e = K_f C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (2)$$

$$\text{Langmuir-Freundlich } Q_e = \frac{Q_m K_{LF} C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}}{1 + K_{LF} C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)}} \quad (3)$$

where Q_e is the sorption capacity at equilibrium (mg/g), C_e is the solute concentration at equilibrium (mg/L) and Q_m is the maximum langmuir adsorption (mg/g), K_L is the Langmuir constant (L/mg), K_f is the Freundlich adsorption capacity (mg/g), K_{LF} is the Langmuir-Freundlich constant (L/mg) and $(1/n)$ is the constant. The concordance between the experimental and predicted adsorbed amounts by the three used models was determined as follows.

$$APE = \frac{\sum_{i=1}^N |q_{t,exp} - q_{t,theo}|}{N} * 100 \quad (4)$$

where $q_{e,exp}$ and $q_{e,theo}$ (mg/g) are the measured and the theoretical adsorbed dyes quantities at equilibrium.

Results & Discussion:

Results obtained from MB adsorption at different pH values (Fig. 1) revealed that the pH of the solution significantly influenced the adsorption process, with optimal removal observed at pH= 5.5

The measured data as well as the theoretical ones calculated by Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models are given in Figure2. The calculated constants of these three models are given in Table 1.

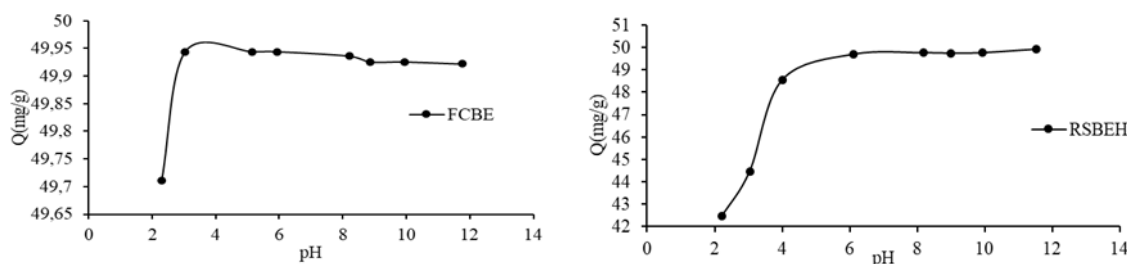


Fig. 1. Effect of pH on MB adsorption on the FCBE and RSBEH at 25 °C ($C_0 = 50$ mg/L, $m=0.1$ g , contact time=3h)

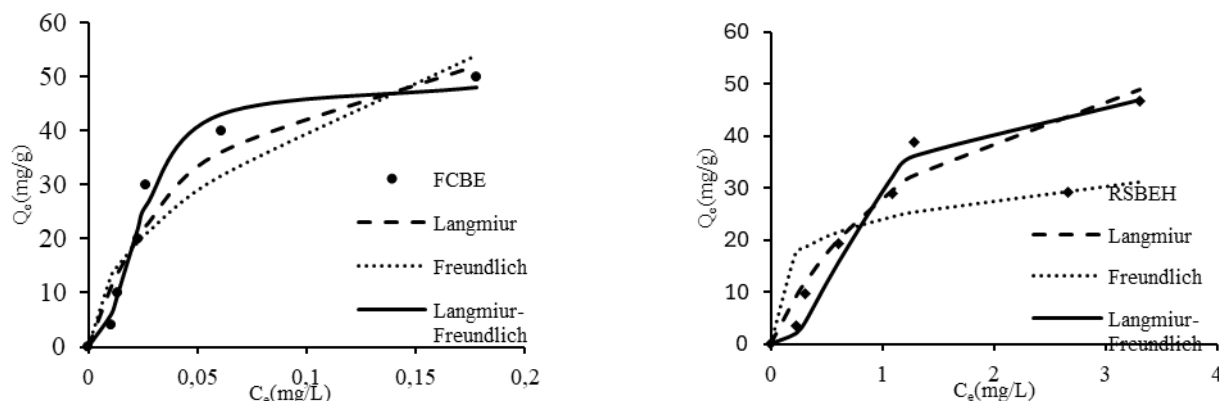


Fig.2. Langmuir-Freundlich isotherm plot for MB adsorption; FCBE and RSBEH (pH 5.5, $m = 0.1$ g, and $t = 240$ min)

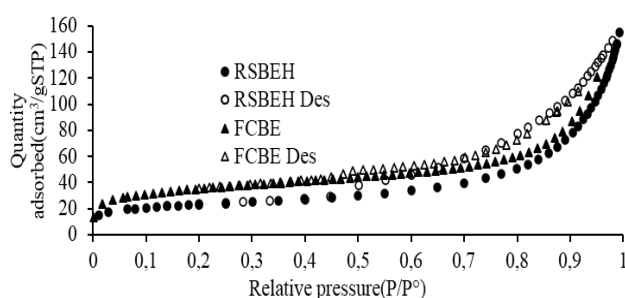
Table 1. Calculated parameters of the isotherms

Model	Parameter	FCBE	RSBEH
Langmiur	$K_L(\text{L/mg})$	20.14	0.63
	$Q_m(\text{mg/g})$	66.51	72.26
	R^2	0.934	0.959
	APE (%)	42.89	32.22
Freundlich	$K_F(\text{mg/g})$	122.97	25.62
	n	2.08	1.75
	R^2	0.87	0.91
	APE (%)	57.14	98.82
Langmiur-Freundlich	K_{LF}	4786.6	1.45
	$Q_m(\text{mg/g})$	48.51	51.09
	n	0.43	0.57
	R^2	0.98	0.98
	APE (%)	15.52	23.76

According to the isotherms classifications represented by Giles and Smith, Fig. 2 is an ‘L curve’, with a long plateau. This means that the MB molecules oriented vertically and adsorbed flat on the surface. This new created surface has attraction for furthered MB molecules of the solution. Therefore, it is called monolayer adsorption, which means that on the adsorbent surface there are limited active adsorption sites.

According to Table 1 and Fig. 2, the confrontation of the experimental data to the three used isotherm models showed that the Langmuir-Freundlich model was the most suitable one with relatively high correlation coefficients and lower APE.

The isotherms of adsorption-desorption using N₂ according to the BET method for the two materials (FCBE and RSBEH) are shown in Figure 3. They show a structural synergy between the micropores and the mesopores.

Fig.3. BET analysis-N₂ adsorption-desorption isotherms of the samples

Conclusion: The utilization of Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBEH) as an adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions offers a sustainable and cost-effective approach to wastewater treatment.

This work was supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research, Tunisia.

References

1. A. Belhaine, M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, K. Tayebi, A. Ghomari, and A. Addou, "Removal of methylene blue dye from water by a spent bleaching earth biosorbent," *Water Science and Technology*, vol. 74, no. 11, pp. 2534–2540, Dec. 2016, doi: 10.2166/wst.2016.407.
2. D. Aberkane, C. Meziti, S. Ihaddaden, A. Boukerroui, and B. Cagnon, "Calcium alginate-regenerated spent bleaching earth composite beads for efficient removal of methylene blue," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 100, no. 5, pp. 1001–1012, May 2022, doi: 10.1002/cjce.24217.
3. A. Merikhy, A. Heydari, H. Eskandari, and A. Nematollahzadeh, "Revalorization of Spent Bleaching Earth a Waste from Vegetable Oil Refinery Plant by an Efficient Solvent Extraction System," *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, no. 10, pp. 3045–3055, Oct. 2019, doi: 10.1007/s12649-018-0311-0.
4. A. Yulikasari, E. Nurhayati, W. Utama, and I. Warmadewanthi, "Characterization of Spent Bleaching Earth as an Adsorbent Material for Dye Removal," *Journal of Ecological Engineering*, vol. 23, no. 4, pp. 96–104, 2022, doi: 10.12911/22998993/146353.
5. S. Guiza, L. Franck, and M. Bagané, "Adsorption of dyes from aqueous solution under batch mode using cellulosic orange peel waste," *Desalination Water Treat*, vol. 113, pp. 262–269, May 2018, doi: 10.5004/dwt.2018.22258.
6. L. Mouni et al., "Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies," *Appl Clay Sci*, vol. 153, pp. 38–45, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.11.034.

УДК 541.183; 661.183.122

Бервено А.В., Бервено В.П.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ УГЛЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Бервено Александр Викторович – заместитель директора;

Бервено Виктор Петрович – к.х.н., директор, carbnanof@bk.ru;

ООО «Сорбенты Кузбасса», Россия, Кемерово, 650003, пр. Ленинградский, 30 - 417

В статье представлены данные о кинетике окисления каменноугольного пека, волокна из него, и антрацена в низкотемпературной кислородной плазме при 50 °С, об изменении их свойств по данным спектроскопии, энерго-дисперсионного, квантово-химического анализа. Изученные материалы окисляются в три ступени, две первые (до 33 и 66% выгорания) – по реакции нулевого, третья – первого порядка. В антрацене при выгорании трети массы обнаружено около 10% сорбированного кислорода. При этом разрываются электронообменные взаимодействия между молекулами: образовались поры. Причиной выгорания первой центральной молекулы в трёхмолекулярных ассоциатах молекул антрацена, затем – второй в ассоциате двух молекул является смещение на атомы углерода в положении 9, 10 избыточной электронной плотности в сравнении с одиночной молекулой.

Ключевые слова: антрацен, окисление, кинетика, формирование пор, смещение электронной плотности.

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF THE REACTIVITY OF AROMATIC COAL MOLECULES IN THE SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBONS

Berveno A.V., Berveno V.P.;

LLC "Kuzbass Sorbents", Russia, Kemerovo, 650003, Leningradsky Ave., 30 - 417.

The article presents data on the oxidation kinetics of coal tar pitch, its fibers, and anthracene in low-temperature oxygen plasma at 50°C, as well as the changes in their properties based on spectroscopy, energy-dispersive, and quantum chemical analysis. The studied materials oxidize in three stages: the first two stages (up to 33% and 66% burnout) follow zero-order reactions, and the third stage follows a first-order reaction. In anthracene, about 10% of adsorbed oxygen was detected after one-third of the mass had burned out. At this point, electron-exchange interactions between molecules are disrupted, resulting in pore formation. The reason for the burnout of the first central molecule in the three-molecule associates of anthracene, followed by the second in the two-molecule associate, is the shift of excess electron density to the carbon atoms at positions 9 and 10 compared to the single molecule.

Keywords: anthracene, oxidation, pore formation, kinetics, electron density concentration.

При получении активированных углей (АУ) из карбонизованных углеродных материалов путём окисления – кислородом воздуха, или углекислым газом, или водой, в кинетической области при выгорании плоских полициклических молекул аренов последовательно формируются сначала преимущественно молекулярные поры с шириной, равной толщине бывшей молекулы. Затем, при последующем выгорании таких же молекул образуются поры, в 2 раза шире, далее – более широкие – мезо- и макропоры. Высказанные ранее предположения об этом Дубининым М. М. были подтверждены данными рентгено-дифракционного анализа, позже – электронной микроскопии [1, 2]. Какими свойствами исходных углеродных материалов определяется такая последовательность выгорания молекул аренов в их трёхмолекулярных текстурных фрагментах? Мы не нашли ответа в литературе.

Для уточнения кинетики процесса окисления углеродных материалов мы использовали в качестве реагента кислород в состоянии низкотемпературной плазмы (НТКП), при температуре материала от 50 до 90 °С. В качестве модельных углеродных материалов мы использовали наши высокотемпературный волокнообразующий каменноугольный пек (температура размягчения – 240 °С), пековое волокно (ПВ) из него, и антрацен. Пек, ПВ с диаметром около 33

мкм и антрацен измельчали до фракции 0,063-0,05 мм. Пек и волокно из него состоят из пакетов аренов. В пеке пакеты молекул разориентированы. В волокне пакеты молекул ориентированы вдоль его оси. Окисляли материал в НТКП во вращающемся реакторе, с мешалкой, исключая таким образом диффузионные затруднения [3,4]. Скоростью подачи кислорода обеспечивали окисление в кинетической области. Степень превращения материала контролировали по изменению его массы. Антрацен анализировали для оценки роли широкого распределения молекул пека по молекулярной массе в кинетике окисления. Чтобы выяснить, не окисляются ли сначала малые молекулы, а потом большие. Установили - все материалы окисляются в НТКП аналогичным образом – в три ступени, две первые – по реакции нулевого, третья – первого порядка (рис. 1). Причём первый линейный участок с максимальной скоростью потери массы заканчивается при выгорании около трети материала, второй – с несколько меньшей скоростью - около 66% массы (рис. 1). При этом скорость выгорания всех образцов на одинаковых участках различается незначительно. По данным микроскопии, диаметр ПВ при окислении с выгоранием до около двух третей массы – не изменяется. Это однозначно свидетельствует о внутреннем его выгорании, с формированием пор.

Таким образом, на характер кинетики окисления не влияет различие в ширине распределения окисляющихся молекул по размерам – все анализируемые образцы окисляются в три ступени. Нарботанные образцы антрацена с разной степенью обгара изучали с помощью спектроскопии – инфракрасной (ИК), комбинационного рассеяния (СКР), энерго-дисперсионной (ЭДС), флуоресцентной, растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным ЭДС, в составе антрацена с выгоранием до трети массы оказалось около 10 % кислорода. С дальнейшим увеличением обгара, до двух третей массы, его концентрация несколько снизилась. Затем, стала быстро уменьшаться (рис. 2).

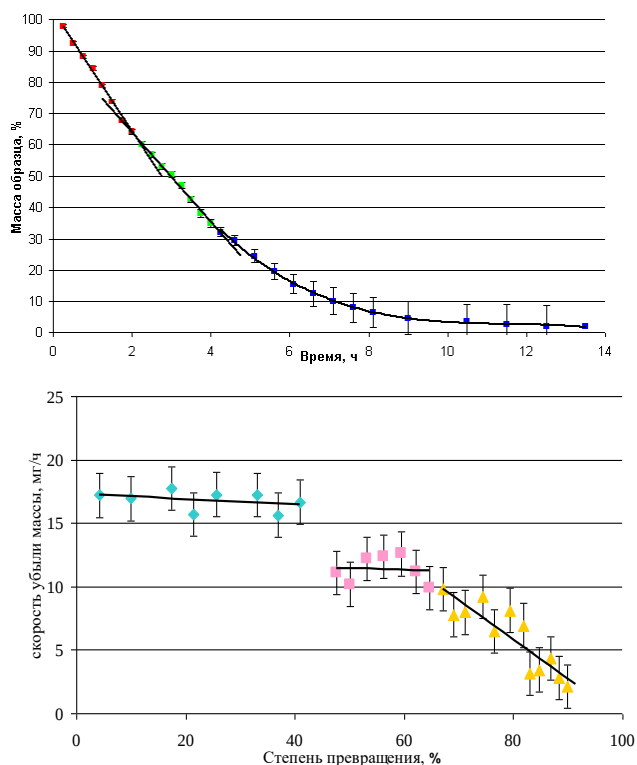


Рис. 1. Изменение массы образца волокнообразующего пека (верх) и изменение скорости убыли массы образца стабилизированного пекового волокна при окислении в НТКП при 50°C.

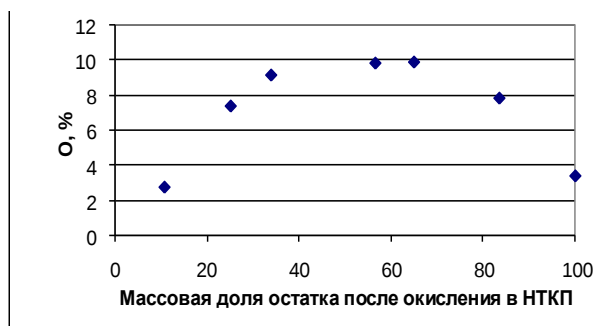


Рис. 2. Изменение концентрации кислорода в образцах антрацена при окислении в НТКП.

По данным спектроскопии ИК и КР кислорода в функциональных группах в окисленных образцах не

обнаружено, состав антрацена постоянен и не изменяется в процессе его обгара. Следовательно, кислород в форме плазмы взаимодействует с антраценом до образования газообразных продуктов, без его функционализации. В камере электронного микроскопа с энерго-дисперсионным анализатором вакуум около 0,001 Па, под действием электронного луча образец подогревается. Но кислород в образце антрацена остаётся. Следовательно, он жёстко хемосорбирован в объёме образовавшихся пор. Попытались определить адсорбционную ёмкость обработанных в НТКП образцов антрацена по воде – выдержали их в эксикаторе при 20°C до 24 ч. Поглощения воды нет. Вероятно, образовавшиеся при выгорании поры в антрацене заняты хемосорбированным в плазменной ячейке кислородом.

Изменение состояния антрацена анализировали также по данным флуоресцентной спектроскопии. Установили, что линии спектра образцов с разной степенью превращения в НТКП не смещаются, что также подтверждает отсутствие образования в них кислородсодержащих функциональных групп. Но при этом в спектре образца с выгоранием 40% интенсивность линии около 420 нм увеличилась больше, чем в 1,5 раза, проявилась линия около 407 нм. В целом спектр принял форму, характерную для антрацена в растворе с высокой степенью разбавления, с обособленными его молекулами. При этом обменные взаимодействия пи-электронов областей полисопряжения антрацена, обеспечивающих уширение линий спектра в твёрдых образцах, исключаются. Таким образом, наблюдаемое изменение спектра антрацена однозначно свидетельствует о разобщении его молекул в образце с выгоранием до 40 % и более. И подтверждает появление в нём пространства для 10 % захваченного кислорода. И – ещё один важный результат – молекулы антрацена объединены в твёрдой фазе за счёт обменного взаимодействия пи-электронов в ассоциаты по три молекулы. И выжигание центральной из них достаточно для разобщения их взаимодействия. А захваченный между молекулами кислород стабилизирует сохранение этого разобщения. Следовательно, антрацен в НТКП окисляется по механизму, установленному А. Oberline [2] для углеродных материалов – в элементарном текстурном фрагменте из трёх молекул выгорает сначала центральная, затем одна из боковых. Мы не нашли в доступной литературе объяснения причины установленной разницы в реакционной способности молекул в ассоциате. Для её выявления нами было определено распределение электронной плотности (ЭП) на С- и Н-атомах в одиночной и ассоциированных молекулах антрацена по данным квантовохимического моделирования с помощью полуэмпирического метода (PM-3) в Win Морас (оболочка Chem Office). Как видно из рис. 3, объединение двух и трёх молекул в пакеты обуславливает перераспределение электронной плотности.

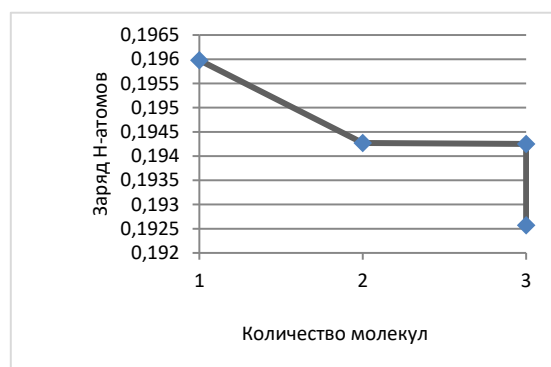
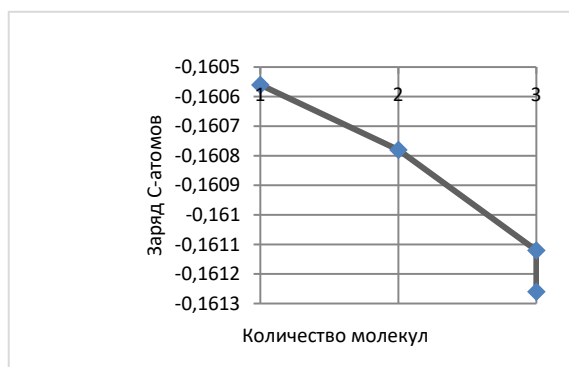


Рис.3. Зависимость изменения зарядов Н и С-атомов в молекулах антрацена (одиночной и в ассоциатах) в положении 9, 10 от их количества в ассоциате.

При этом максимальное её повышение наблюдается на атомах углерода и водорода в положении 9, 10 центральной молекулы трёхмолекулярного ассоциата. Это и определяет высокую реакционную способность центральной молекулы в 3-х молекулярном ассоциате, а также молекул в 2-х молекулярном в сравнении с одиночной, выгорающей в НТКП последней.

Список литературы

1. Касаточкин В.И., Ларина Н. К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра. - 1975. 159 с.

2. Huttepaine M, Oberline A. Microtexture of nongrafitizing carbons and TEM studies of some activated samples//Carbon. - 1990. - v. 28. - p. 103.

3. Фенелонов В. Б. Пористый углерод: Новосибирск: Институт катализа. - 1995. 518 с.

4. Щукин Л.И., Безниско С.И., Вартапетян Р.Ш., Король Н.А., Щукин Е.Л. Корниевич М.В. Взаимодействие активированных углей с низкотемпературной кислородной плазмой//ХТТ. - 2002.- №2. - С. 23-29.

УДК541.12

Бутырская Е.В., Ле Динь Туан

АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЭНАНТИОМЕРОВ ГИСТИДИНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Бутырская Елена Васильевна – д.х.н., профессор кафедры;

ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет», Россия, Воронеж, 394018, Университетская площадь, дом 1.

Ле Динь Туан – кандидат химических наук; Ханойский педагогический университет 2, Ханой, Вьетнам.

Для исследования сорбционных взаимодействий энантиомеров гистидина с модельной правовращающей углеродной нанотрубкой использованы методы квантовой химии. Выполнено моделирование структуры мономеров и димеров биполярных ионов оптических изомеров на боковой поверхности трубки. Рассчитаны энергии адсорбции, расстояния от атомов O и N аминокислоты до нанотрубки и исследован механизм взаимодействия сорбент - сорбат.

Ключевые слова: правовращающая углеродная нанотрубка, гистидин, квантовая химия, адсорбция.

ANALYSIS OF SORPTION INTERACTIONS OF HISTIDINE ENANTIOMERS WITH CARBON NANOTUBESButyrskaya E.V.¹, Le D.T.²¹Voronezh State University, Voronezh, Russia²Hanoi Pedagogical University 2, Hanoi, Vietnam

Quantum chemical methods were used to study the sorption interactions of histidine enantiomers with a model dextrorotatory carbon nanotube. The structure of monomers and dimers of bipolar ions of optical isomers on the side surface of the tube was simulated. Adsorption energies, distances from the O and N atoms of the amino acid to the nanotube were calculated, and the mechanism of sorbent-sorbate interaction was investigated.

Keywords: dextrorotatory carbon nanotube, histidine, quantum chemistry, adsorption energy.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – новый тип материалов, имеющих большой потенциал применения в нанотехнологии, биомедицине и др. областях. Вследствие свойства хиральности, УНТ являются перспективными сорбентами для энантиоразделения [1,2], что является актуальным для фармакологии, пищевой и агрохимической промышленности, поскольку L- и D-изомеры по-разному взаимодействуют с живыми организмами, и поступающие в них вещества должны быть хирально чистыми. Теория разделения энантиомеров на УНТ до конца не разработана, в научной литературе результаты квантово-химических расчетов по взаимодействию энантиомеров с УНТ представлены недостаточно. В данной работе методами квантовой химии изучен элементарный акт адсорбции мономеров и димеров L- и D- гистидина на модельной правовращающей УНТ из водного раствора, исследованы механизм хиральных взаимодействий адсорбент-сорбат и причины различного сродства хиральных УНТ к оптическим изомерам.

Компьютерный эксперимент

Структуры УНТ – оптический изомер гистидина оптимизированы с использованием программы GAUSSIAN 09 методом B3LYP/6-31G(d,p)GD3. Для учета влияния водной среды использована модель поляризационного континуума Томаси (PCM). Все расчеты проведены на модельной одностенной правовращающей УНТ хиральности (7,6) длиной 16 Å.

Известно, что УНТ характеризуются достаточно большим аспектным отношением (отношение длины УНТ к диаметру ~ 1000 для реальных УНТ), внутри УНТ аминокислота не проникает, поскольку реальные УНТ имеют, как правило, закрытые концы, а концентрация дефектов достаточно мала и их размеры недостаточны для проникновения аминокислоты внутрь. Поэтому адсорбция концами и внутренней поверхностью трубки на данном этапе не исследовалась. Сорбционные взаимодействия аминокислоты и нанотрубки исследованы для расположения аминокислоты на внешней боковой поверхности трубки.

Обсуждение результатов

Оптимизированная структура мономеров биполярных ионов гистидина на УНТ показана на рис. 1. Результаты расчета представлены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что энергия адсорбции индивидуального цвиттер-иона на УНТ несколько выше, чем у L-изомера, за счет большего расстояния L-изомера от поверхности УНТ по сравнению с D-изомером (расстояние R между центрами масс адсорбента и адсорбата R = 7,91 Å (L) и R = 7,69 Å (D)). Из 5 точечных контактов атомов азота и кислорода с УНТ (табл.1), D- изомер имеет 4 близких контакта с УНТ, а L- изомер только один.

Согласно расчетам, расстояния от атомов O и N энантиомеров до атома углерода УНТ превышают 3,2 Å (табл. 1), что значительно превышает длину ковалентной связи C - O (1,43 Å) и C-N (1,47 Å) в химических соединениях. Это позволяет сделать вывод об отсутствии ковалентной связи адсорбат-адсорбент.

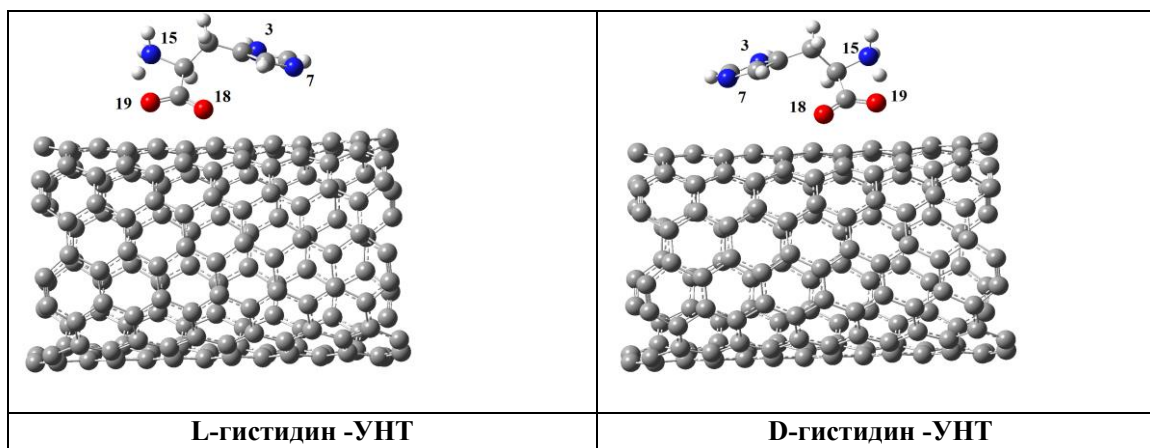


Рис. 1. Оптимизированные структуры индивидуальных биполярных ионов гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6)

Суммарный заряд на атомах по Малликену на аминокислоте и УНТ в оптимизированных структурах сорбционных комплексов близка к нулю, что свидетельствует об отсутствии переноса заряда от адсорбата к адсорбенту, то есть не происходит электростатических взаимодействий. Следовательно, наиболее вероятным механизмом закрепления аминокислот на УНТ являются силы Ван-дер-Ваальса и стэкинг (π - π -взаимодействие между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой).

В работах [3 - 5] установлено, что L- и D- гистидин сорбируется на УНТ в виде биполярных ионов и кластеров различных размеров. Первым этапом образования кластеров является адсорбция димеров аминокислот. Поэтому было проведено моделирование систем модельная нанотрубка - димер гистидина. Расчеты показывают, что на поверхности УНТ возможно формирование 4-х различных димеров

L-аминокислоты, обозначим их как 2L1, 2L2, 2L3, 2L4. Аналогично, на УНТ могут быть сформированы четыре различных димера D- аминокислоты, обозначим их как 2D1; 2D2; 2D3; 2D4.

Энергия адсорбции этих димеров на хиральной поверхности УНТ (7.6), а также соответствующее расстояние между центром масс АК и УНТ (R) представлены в таблице 2.

Результаты расчета показали, что различие в энергиях адсорбции соответствующих димеров L- и D-гистидина существенно увеличивается по сравнению с мономером (таблица 1). Это является результатом увеличения числа точечных контактов атомов O и N аминокислоты с УНТ. Из таблицы 2 следует, что наибольшую энергию адсорбции на УНТ имеют димеры 2L4 и 2D4. Оптимизированные структуры систем 2L4 (2D4) - УНТ представлены на рис.2.

Таблица 1. Энергетические и структурные характеристики оптимизированной системы биполярный ион аминокислоты - модельная УНТ

№	Энергия адсорбции, $E_{адс}$ кДж /моль	R_{CO18}, R_{CO19} , Å, Расстояния от атомов O (АК) до ближайшего атома C (УНТ)	$R_{CN3}, R_{CN7}, R_{CN15}$, Å, Расстояния от атомов N (АК) до ближайшего атома C (УНТ)	Расстояние между центрами масс АК и УНТ R, Å	Дипольный момент, d, D
1	2	3	4	5	6
L изомер					
1.	60.12	3.24 3.31	3.75 3.29 3.97	7.91	24.99
D изомер					
2.	60.29	3.22 3.41	3.69 3.23 3.80	7.69	15.06

Таблица 2. Энергия адсорбции димеров ($E_{адс}$) и расстояние между центрами масс АК и УНТ (R)

Димер	2L1	2L2	2L3	2L4	2D1	2D2	2D3	2D4
$E_{адс}$ (кДж/моль)	83.43	68.07	44.69	98.53	89.49	69.33	52.13	113.38
R (Å)	9.49	9.54	10.30	8.96	9.35	9.52	9.91	8.86

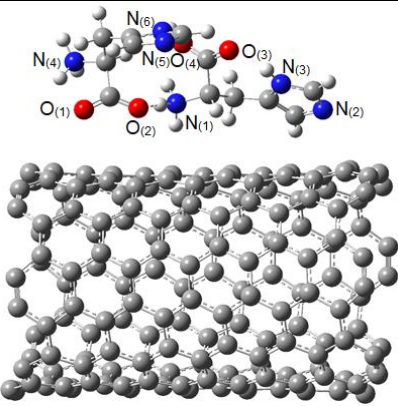
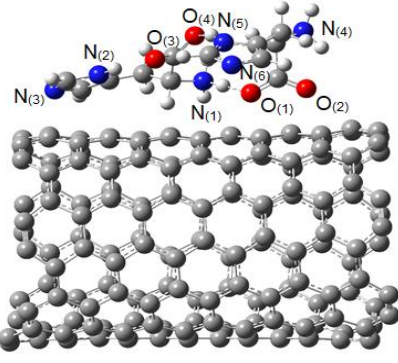
L- гистидин $R_{O(1)C} = 3.11 \text{ \AA}; R_{O(2)C} = 3.14 \text{ \AA};$ $R_{O(3)C} = 5.15 \text{ \AA}; R_{O(4)C} = 5.56 \text{ \AA};$ $R_{N(1)C} = 3.37 \text{ \AA}; R_{N(2)C} = 3.24 \text{ \AA};$ $R_{N(3)C} = 3.94 \text{ \AA}; R_{N(4)C} = 4.68 \text{ \AA};$ $R_{N(5)C} = 6.20 \text{ \AA}; R_{N(6)C} = 6.19 \text{ \AA};$	
D- гистидин $R_{O(1)C} = 2.98 \text{ \AA}; R_{O(2)C} = 3.20 \text{ \AA};$ $R_{O(3)C} = 3.61 \text{ \AA}; R_{O(4)C} = 5.02 \text{ \AA};$ $R_{N(1)C} = 4.04 \text{ \AA}; R_{N(2)C} = 3.54 \text{ \AA};$ $R_{N(3)C} = 3.35 \text{ \AA}; R_{N(4)C} = 5.55 \text{ \AA};$ $R_{N(5)C} = 4.13 \text{ \AA}; R_{N(6)C} = 3.11 \text{ \AA};$	

Рис. 2. Оптимизированные структуры систем 2L4 - и 2D4 - УНТ хиральности (7,6)

В оптимизированной структуре 2L4/2D4-УНТ атомы О и N димера 2D4 имеют 6 близких точечных контактов с УНТ, что больше, чем димера 2L4 (4). Это является причиной большей комплементарности УНТ к D- изомеру и согласуется с теорией "трехточечного взаимодействия". За счет увеличения числа точечных контактов димеров с УНТ по сравнению с мономерами, энергия взаимодействия в системе 2D4 – УНТ существенно больше, чем у 2L4 – УНТ. Таким образом, процесс энантиоразделения при адсорбции кластеров будет более эффективным, чем при адсорбции мономеров. Анализ оптимизированных структур димер L- и D-гистидина - УНТ приводит к выводу, что димеры адсорбируются на УНТ за счет сил Ван-дер-Ваальса и стэкинг-взаимодействий ($\pi - \pi$) между имидазольным кольцом гистидина и УНТ.

Заключение

В работе представлены результаты квантово-химического моделирования взаимодействий адсорбции энантиомеров гистидина на поверхности правовращающей УНТ с индексами хиральности (7,6). Анализ оптимизированных структур систем мономер и димер L- (D-) гистидина - УНТ показывает, что атомы N и O D- изомера имеют большее число точечных взаимодействий с правовращающей УНТ, что обуславливает большую величину энергии адсорбции мономера и димера D- гистидина на УНТ по сравнению L- изомером. Показано, что гистидины закрепляются на нанотрубках, в основном, силами

Ван-дер-Ваальса и π - π -взаимодействиями между имидазольным кольцом гистидина и УНТ.

Список литературы

1. Yang F., Wang M., Zhang D., et al. Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization [Электронный ресурс] // Chem. Rev. - 2020. - №120(5). - p. 2693-2758. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00835>.
2. Guillaume Y.C., Andre C., Fast enantioseparation by hplc on a modified carbon nanotube monolithic stationary phase with a pyrenyl aminoglycoside derivative [Электронный ресурс]//Talanta. - 2013. № 115. - p. 418-421. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.073>.
3. Le D.T., Butyrskaya E.V., Eliseeva T.V., Cluster Adsorption of L-Histidine on Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions at Different Temperatures // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2022. - №96(8). - p.1719–1723. DOI: 10.31857/S004445372208012X.
4. Le D. T., Butyrskaya E. V., Eliseeva T. V. Sorption Interaction between Carbon Nanotubes and Histidine Enantiomers in Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2021. № 95(11). p. 2280–2286. DOI: 10.1134/S003602442111011X.
5. Le D.T., Butyrskaya E.V., Volkov A.A., Gneushev A.S. Study of adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes in aqueous solution based on different adsorption models// Sorptionsionnye i khromatograficheskie protsessy. - 2022. № 22(3). - p. 235-242. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9330>.

УДК 541.18

Бутырская Е.В.

ГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ОДНОСЛОЙНОЙ КЛАСТЕРНОЙ АДсорбции

Бутырская Елена Васильевна – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,

Россия 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1; bev5105@yandex.ru

В статье рассмотрена модель однослойной кластерной адсорбции, учитывающая сорбат-сорбатные взаимодействия между молекулами первого слоя. Представляемая модель является обобщением модели Ленгмюра в случае наличия межмолекулярных взаимодействий между молекулами сорбата первого слоя, приводящих к формированию кластеров сорбата. Записано уравнение изотермы, предложен графический способ определения его параметров, который применен к нахождению структуры кластеров сорбата и параметров изотермы углекислого газа на металл-органических каркасах.

Ключевые слова: адсорбция, сорбат-сорбатные взаимодействия, уравнение изотермы, структура кластеров сорбата.

GRAPHICAL METHOD FOR DETERMINING PARAMETERS OF MONOLAYER CLUSTER ADSORPTION

Butyrskaya E.V.

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

The article considers a model of monolayer cluster adsorption that takes into account sorbate-sorbate interactions between the molecules of the first layer. The presented model is a generalization of the Langmuir model for the case of the presence of intermolecular interactions between sorbate molecules of the first layer, leading to the formation of sorbate clusters. The isotherm equation is written down, a graphical method is proposed for determining its parameters, which is applied to finding the structure of sorbate clusters and the parameters of the carbon dioxide isotherm on metal-organic substrates.

Key words: adsorption, sorbate-sorbate interactions, isotherm equation, structure of sorbate clusters.

Введение

Однослойная кластерная адсорбция является наиболее энергетически выгодным сорбционным процессом при физической адсорбции, если площадь сорбента достаточна для однослойного покрытия. Это обусловлено большей энергией адсорбции кластера из n молекул по сравнению с энергией адсорбции одиночных молекул вследствие дополнительного вклада в понижение энергии системы межмолекулярных взаимодействий в кластере. Фиксация одиночных молекул на поверхности осуществляется только за счет взаимодействий сорбент-сорбат, кластер же фиксируется как вследствие взаимодействия с сорбентом, так и вследствие сорбат-сорбатных связей. Концепция однослойной кластерной адсорбции разработана в работе [1-3].

Модель однослойной кластерной адсорбции

Уравнение изотермы однослойной кластерной адсорбции описывает фиксацию мономеров, димеров, ... кластеров из n молекул в первом слое сорбента в соответствии с уравнениями:

$$\begin{cases} S + 2A = SA \\ \dots \\ S + iA = SA_i \\ \dots \\ S + nA = SA_n \end{cases} \quad (1)$$

Соответствующее уравнение изотермы однослойной адсорбции получено аналитически и имеет вид [1-3]:

$$q = q_m \frac{K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n}, \quad (2)$$

q_m - емкость монослоя, P - равновесное давление, K_i - коэффициенты равновесия реакций (1), $i=1,2,\dots,n$ - число мономеров в кластерах сорбата (размер кластера), n - максимальный размер кластера ($n > 1$). Фиксация сорбата в виде ассоциатов отражает более широкую картину монослойной адсорбции по сравнению с моделью Ленгмюра. При $n=1$ уравнение (2) переходит в уравнение Ленгмюра.

Применение уравнения (2) к интерпретации конкретных изотерм показало, что часто хорошим приближением является упрощенное уравнение изотермы:

$$q = q_m \frac{K_1 P + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} = q_1 + q_n \quad (3)$$

$$q_1 = q_m \frac{K_1 P}{1 + K_1 P + K_n P^n}; \quad q_n = q_m \frac{K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n}. \quad (4)$$

где q_1, q_n - вклад в адсорбцию мономеров и кластеров, соответственно, что следует из аналитического вывода уравнений (2) и (3) [1-3].

Уравнение (3) описывает адсорбцию мономеров (q_1) и кластеров (q_n) из максимально возможного числа молекул, расположенных в 1 слое.

Формирование кластера максимально возможного размера является энергетически предпочтительным, по сравнению с адсорбцией отдельных молекул и кластеров меньших размеров, поскольку в максимальном кластере имеется наибольшее число сорбат-сорбатных связей, что приводит к наибольшему понижению энергии системы при адсорбции. Уравнение (3) может быть записано в линейной форме и его параметры могут быть определены графически. Можно показать, что путем несложных преобразований уравнение (3) может быть записано в виде [1, 2]:

$$\lg \left(\frac{q}{q_m - q} \cdot \frac{1}{P} - \frac{\Gamma}{q_m} \right) = \lg K_n + (n - 1) \lg P, \quad (5)$$

где Γ - постоянная Генри, которая может быть определена из начального участка изотермы. Емкость моно слоя при однослойной адсорбции приближенно может быть определена из области емкостного плато. Функция

$$Y = \lg \left(\frac{q}{q_m - q} \cdot \frac{1}{P} - \frac{\Gamma}{q_m} \right)$$

в левой части уравнения (5) линейно зависит от $\lg P$ и параметры n и K_n изотермы (3) могут быть определены графически (рис.1):

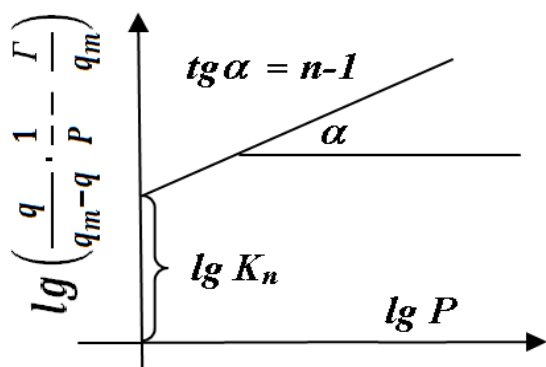


Рис.1. Упрощенное уравнение изотермы однослойной кластерной адсорбции (3) в линейных координатах. При графическом определении параметров надо учесть [1], что:

- $q - q_m \rightarrow 0$, если $q \rightarrow q_m$, однако $q - q_m$ входит в знаменатель левой части (5);
- $\frac{q}{q_m - q} \cdot \frac{1}{P} - \frac{\Gamma}{q_m} \rightarrow 0$ при низких P и $\lg \left(\frac{q}{q_m - q} \cdot \frac{1}{P} - \frac{\Gamma}{q_m} \right) \rightarrow -\infty$;
- значение q_m не может быть очень точно определено по экспериментальной изотерме без дополнительных исследований;
- сорбенты почти всегда имеют наиболее реакционноспособные участки (дефекты, концевые

участки, где нарушены связи, и т.д.), остальная часть поверхности не имеет нарушенных связей и менее реакционноспособна для адсорбции; при низких концентрациях сорбат фиксируется в более реакционноспособных областях, следовательно, адсорбционные свойства поверхности при $P \sim 0$ могут отличаться от свойств всей поверхности.

Следовательно, небольшая погрешность в определении значений q и P в областях $P \sim 0$ и $q \sim q_m$ может привести к существенной погрешности в построении линейной функции (5). Следовательно, при отклонении функции (5) от линейной в областях низкого давления или емкостного плато, эти области следует исключить при графическом определении параметров. Более точным является определение параметров с использованием средней части изотермы.

Результаты и дискуссия

Графический метод применен к нахождению параметров изотермы адсорбции углекислого газа металл-органическими каркасами IRMOF-6 и IRMOF-11 [1]. Площадь поверхности используемых MOF достаточна для однослойной адсорбции CO_2 , поэтому молекулы сорбата будут фиксироваться в первом слое сорбента. Экспериментальные изотермы получены в работе [4], в настоящей работе построение экспериментальных изотерм не проводилось. Параметры исследуемых изотерм, найденные графическим методом, (5) и рис.1, представлены в таблице 1. При этом в качестве q_m взяты значения максимальной экспериментальной загрузки. Близость значений R^2 к 1 и хорошее согласования экспериментальной изотермы с уравнением (3) (рис.2) свидетельствует в пользу применимости графического способа для определения параметров изотермы. Степень, в которую возводится давление в (3) означает количество молекул в кластерах сорбата. Следовательно, на поверхности сорбента присутствуют мономеры, поскольку в (3) входит P , и кластеры, состоящие в среднем из 2-3 молекул CO_2 ($2 < n < 3$, таблица 1), большая часть кластеров содержит по 3 молекулы углекислого газа.

Экспериментальные изотермы [4] представлены на рис.2 точками, где вертикальными прямыми показана средняя область изотермы, использованная для определения параметров. Сплошной линией на рис.2 представлена теоретическая изотерма однослойной кластерной адсорбции (3), параметры которой найдены графическим методом (табл.1).

Таблица 1. Параметры изотерм однослойной кластерной адсорбции углекислого газа на IRMOF-6 IRMOF-11, найденные графическим методом

	$q_m, \text{mmol/g}$	n	K_1	K_n	R^2
IRMOF - 11					
IRMOF-11	14.80	2.782	0.1106	$2.612 \cdot 10^{-3}$	0.9995
IRMOF-6	19.7	2.908	$4.653 \cdot 10^{-2}$	$1.000 \cdot 10^{-3}$	0.9992

Из (3) следует, что мономеры и кластеры вносят одинаковый вклад в адсорбцию при давлении P_0 , которое определяется из условия $q_1(P_0) = q_n(P_0)$:

$$P_0 = \left(\frac{K_1}{K_n}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (6)$$

Значения K_n значительно отличаются от K_1^n для IRMOF-6 (таблица 1). Это означает, что равновесная система формируется в результате совместных взаимодействий, приводящих к синергетическому эффекту. Коэффициенты K_n и K_1^n близки для IRMOF-11.

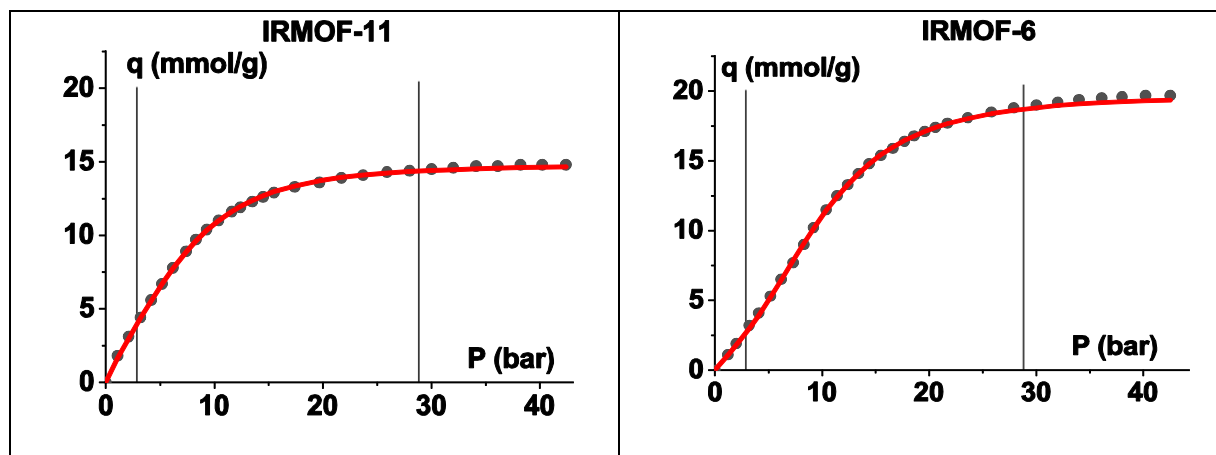


Рис.2. Изотермы адсорбции углекислого газа металл-органическими каркасами IRMOF-6 и IRMOF-11, точки - экспериментальные изотермы [4], линии - теоретические изотермы (3), параметры которых найдены графическим методом, рис.1. Для графического определения параметров использована область изотермы между вертикальными прямыми

Функции $q_1(P)$ и $q_n(P)$ (4) представляют собой вклады в адсорбцию мономеров и кластеров. При этом из (4) следует, что $q_1(P)$ стремится к 0, а $q_n(P)$ стремится к q_m при высоких давлениях. Таким образом, при высоких давлениях, адсорбция сорбата в форме мономеров отсутствует, сорбат фиксируется на поверхности только в форме кластеров из 2-3 молекул.

Заключение

В работе развит графический метод определения параметров изотермы однослойной кластерной адсорбции. Метод применен для нахождения параметров изотермы адсорбции углекислого газа металл-органическими каркасами IRMOF-11 и IRMOF-6. Изотермы с параметрами, найденными графическим методом, воспроизводят экспериментальные данные со значениями R^2 , близкими к 1, что свидетельствует в пользу хорошей точности графического метода.

Список литературы

1. Single-layer cluster adsorption model and its application for the estimation of the CO₂ structure on metal-organic frameworks// Materials Today Communications. - 2022. - № 33. - p. 104327. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104327>
2. Butyrskaya E. V. Understanding the Mechanism of Monolayer Adsorption from isotherm// Adsorption. - 2024. принято в печать. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00512-4>
3. Butyrskaya E. V. Zapryagaev S. A., Izmailova E. A. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes// Carbon - 2019. - №143. - p. 276-287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>
4. Millward A. R., Yaghi O. M. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature// Journal of the American Chemical society. - 2005. - №127. - p. 17998-17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>

УДК 541.12

Бутырская Е.В., Ле Динь Туан

УЧЕТ СОРБАТ-СОРБАТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИЗОТЕРМАХ АДсорбЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Бутырская Е.В. – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии;
 ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
 Россия 394018, Воронеж, Университетская площадь, дом 1; bev5105@yandex.ru
 Ле Динь Туан – кандидат химических наук;
 Ханойский педагогический университет 2, Ханой, Вьетнам.

В статье получены и проинтерпретированы изотермы адсорбции энантиомеров гистидина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT S1 (mkNANO, Канада) из водных растворов в интервале температур 25–80°C. Для обоих изомеров с повышением температуры адсорбционная емкость снижается. Для описания изотерм использована модель кластерной адсорбции. Результаты показывают, что гистидин адсорбируется на нанотрубках в виде мономеров и кластеров разного размера.

Ключевые слова: адсорбция, энантиомеры гистидина, углеродные нанотрубки.

ACCOUNTING FOR SORBATE-SORBATE INTERACTIONS IN THE ADSORPTION ISOTHERMS OF HISTIDINE ENANTIOMERS ON CARBON NANOTUBESButyrskaya E.V.¹, Le D.T.²¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation²Hanoi Pedagogical University 2, Hanoi, Vietnam

The article obtained and interpreted adsorption isotherms of histidine enantiomers by carbon nanotubes MKN-SWCNT S1 (mkNANO, Canada) from aqueous solutions at 25–80°C. For both isomers, the adsorption capacity gradually decreases with increasing temperature. The cluster adsorption model was used to describe the isotherms. The results show that histidine is adsorbed on nanotubes as monomers and clusters of different sizes.

Keywords: adsorption, histidine enantiomers, carbon nanotubes.

Введение

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и разнообразному практическому применению во многих областях, углеродные нанотрубки (УНТ) все больше привлекают внимание ученых [1]. Хиральность и высокая адсорбционная способность УНТ обеспечивают различие в их средстве к энантиомерам. Благодаря наличию в живых организмах значительного количества хиральных молекул оптические изомеры по-разному взаимодействуют с биохимическими системами [1 – 3]. Поэтому изучение взаимодействия энантиомеров с хиральными молекулами является важной и актуальной задачей. Однако такие исследования недостаточно представлены в литературе.

Целью данной работы является изучение хирального взаимодействия изомеров гистидина с углеродными нанотрубками и установление основных закономерностей взаимодействия аминокислота - нанотрубка при различных температурах.

Экспериментальная часть

Получение изотерм адсорбции. В стеклянные пробирки емкостью 50 мл, предварительно заполненные 0,01 г углеродных нанотрубок MKN-SWCNT S1 (mkNANO, Канада), добавляли 20 мл растворов аминокислот различной концентрации. Суспензию диспергировали ультразвуком в течение 3 минут, затем перемешивали на шейкере при температуре 25 - 80°C в течение времени,

определенного кинетическими исследованиями. Далее суспензию вынимали из шейкер-инкубатора и отфильтровывали через складчатый фильтр. Полученные фильтраты центрифугировали и на основании построенного градуировочного графика спектрофотометрически определяли концентрацию аминокислот (С_е) в супернатанте.

Модель кластерной адсорбции. Модель кластерной адсорбции описывает фиксацию на адсорбенте кластеров адсорбата разного размера, образующихся из мономерных молекул адсорбтива. Соответствующее уравнение изотермы получено в [4] и имеет вид:

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \dots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n} \quad (1)$$

здесь q – емкость адсорбции, С_е – равновесная концентрация, K_i – коэффициенты равновесия реакций адсорбции S + iA = SA_i, i = 1, 2, ..., n – число молекул адсорбата; m_i – число молекул адсорбата в первом слое кластеров из i молекул, q_m – емкость монослоя, n – максимальный размер кластеров сорбата.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ изображены на рис.1. В экспериментах относительное стандартное отклонение составило 6%.

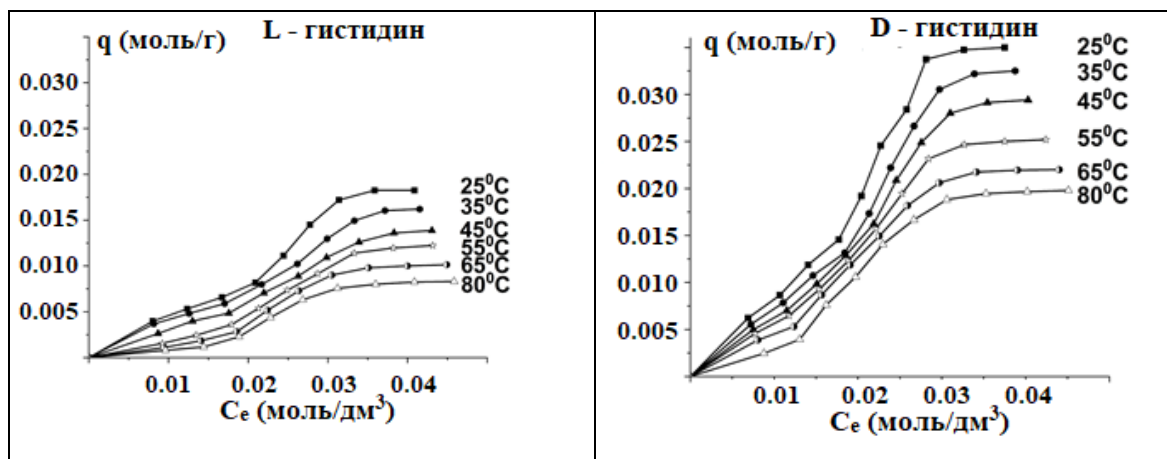


Рис. 1. Изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках SWCNT-S1 при 25°, 35°, 45°, 55°C, 65° и 80°C

Из рис. 1 видно, что с повышением температуры адсорбционная емкость q постепенно снижается для обоих энантиомеров. Это происходит за счет увеличения процесса десорбции вследствие разрушения слабых взаимодействий между УНТ и аминокислотами при повышении температуры. Из сравнения экспериментальных изотерм (рис. 1) можно сделать вывод, что адсорбционная способность D-изомера выше, чем L-изомера, что обусловлено различным взаимодействием энантиомеров с хиральными углеродными нанотрубками.

Для определения параметров уравнения изотермы кластерной адсорбции (1) использован метод наименьших квадратов. Расчеты показывают, что наилучшее согласие эксперимента с теорией достигается, если уравнения изотерм адсорбции (рис. 1) имеют вид

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (2)$$

а параметры определяются таблицей 1

Таблица 1. Параметры уравнения изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ (2)

T, (°C)	Изомер	q_m (моль/г)	K_1 (моль/дм³) ⁻¹	K_n^*	$\frac{n}{m_n}$	R ²
25	L	$1.70 \cdot 10^{-2}$	34.29	$5.03 \cdot 10^{20}$	$\frac{13}{12}$	0.999
	D	$3.50 \cdot 10^{-2}$	35.83	$6.76 \cdot 10^{14}$	$\frac{9}{9}$	0.996
35	L	$1.62 \cdot 10^{-2}$	27.68	$5.40 \cdot 10^{12}$	$\frac{8}{8}$	0.996
	D	$3.32 \cdot 10^{-2}$	28.76	$3.16 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.997
45	L	$1.45 \cdot 10^{-2}$	23.20	$1.23 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.996
	D	$2.99 \cdot 10^{-2}$	26.82	$3.38 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.998
55	L	$1.25 \cdot 10^{-2}$	17.16	$1.66 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.998
	D	$2.56 \cdot 10^{-2}$	25.97	$4.44 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.997
65	L	$1.03 \cdot 10^{-2}$	13.23	$2.36 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.999
	D	$2.24 \cdot 10^{-2}$	25.21	$5.55 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.996
80	L	$0.84 \cdot 10^{-2}$	9.38	$2.67 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.999
	D	$2.00 \cdot 10^{-2}$	24.20	$5.52 \cdot 10^{11}$	$\frac{7}{7}$	0.994

* Размерность коэффициентов K_n соответствует условию, что величина $K_n C_e^n$ является безразмерной.

Уравнение изотермы (2) включает параметры, характеризующие структуру аминокислот на УНТ (n , m_n – таблица 1). Значение n указывает на то, что L-гистидин адсорбируется на УНТ в виде отдельных цвиттер-ионов и кластеров из 13 мономеров (25°C), 8 мономеров (35°C) и 7 мономеров (45, 55, 65, 80°C) и D-гистидин – в виде отдельных цвиттер-ионов и кластеров из 9 мономеров (25°C) и 7 мономеров (35, 45, 55, 65, 80°C). Величина m_n указывает на то, что при 25°C кластер L-гистидина содержит 12 молекул в первом слое и одну молекулу во втором слое, а в остальных случаях все L- и D-кластеры гистидина расположены на поверхности УНТ ($m_n = n$). Уравнения изотермы (2) может быть представлено в виде суммы двух слагаемых

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} = q_1 + q_n \quad (3);$$

где

$$q_n = q_m \cdot \frac{\frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (4)$$

– вклады в адсорбцию индивидуальных биполярных ионов и ассоциатов сорбата из n молекул [4].

Уравнение изотермы (3), описывает вклад в адсорбцию мономеров сорбата (q_1) и их кластеров (q_n), что позволяет разложить изотерму на парциальные вклады путем построения графиков $q(C_e)$, $q_1(C_e)$ и $q_n(C_e)$, как представлено на рис. 2 для $T = 25^\circ\text{C}$.

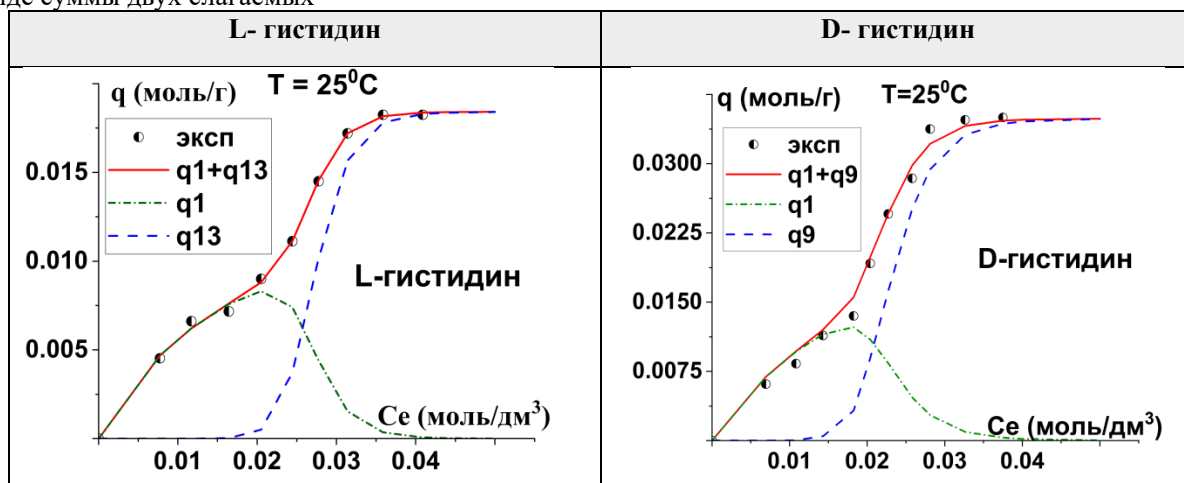


Рис. 2. Изотермы адсорбции L- и D- гистидина на УНТ при 25°C. Символом ● представлены экспериментальные данные, сплошной линией - график изотермы кластерной адсорбции (3), штрих-пунктиром и пунктиром, показаны вклады в адсорбцию индивидуальных цвиттер-ионов(q_1) и кластеров (q_n)

Из графика функции $q_1(C_e)$ следует, что основной вклад в изотерму при низких концентрациях вносит адсорбция в виде индивидуальных цвиттер-ионов. Напротив, при высоких концентрациях адсорбируются только кластеры. Вклад мономеров в адсорбцию, $q_1(C_e)$, имеет вид кривой с максимумом, вклад кластеров, $q_n(C_e)$, имеет форму сигмоиды. Данные разложения сделаны для всех исследованных температур и имеют вид, аналогичный представленному на рис. 2.

Заключение

Проанализирована зависимость адсорбционной способности энантимеров гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNTS1 из водных растворов от температуры. Адсорбционная способность каждого оптического изомера уменьшается с повышением температуры. Емкость адсорбции D-изомера выше, чем L-изомера. Установлено, что L-гистидин адсорбируется на УНТ в виде биполярных ионов и кластеров из 13 (25°C), 8 (35°C) и 7 (45, 55, 65, 80°C) молекул, а D-гистидин – в виде биполярных ионов и кластеров из 9 (25°C) и 7 (35, 45, 55, 65, 80°C) молекул.

Список литературы

1. Yang F., Wang M., Zhang D., et al., Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization// Chem. Rev. – 2020. – №120(5). – p. 2693-2758. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00835>.
2. Guillaume Y.C., Andre C., Fast enantioseparation by hplc on a modified carbon nanotube monolithic stationary phase with a pyrenyl aminoglycoside derivative// Talanta. – 2013. – №115. – p.418-421. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.073>.
3. Kartsova L.A., Ob'edkova E.V., Protasova I.D., Separation of the enantiomers of NSAIDs and β -blockers by high performance thin layer chromatography// Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy. – 2013. – №13(3). – p. 257-265.
4. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A., Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes// Carbon. – 2019. – №143. – p.276-287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>.

УДК 544.723:546.302:547.458.5

Габрин В.А., Никифорова Т.Е.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ГИДРОГЕЛЕВЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Габрин Виктория Александровна – аспирант кафедры Технологии пищевых продуктов и биотехнологии; gabrinvictoria@gmail.com.

Никифорова Татьяна Евгеньевна – д.х.н., профессор кафедры Технологии пищевых продуктов и биотехнологии;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Россия, Иваново, 153000, Шереметевский проспект, дом 7.

Представлены результаты исследования процессов сорбции ионов меди (II) гидрогелевым сорбентом на основе сшитого хитозана из водных растворов в интервале концентраций металла 1570 – 3800 мг/л. Рассчитаны сорбционные емкости, кинетические и диффузионные константы массопереноса при изменении толщины пограничного слоя сорбата.

Ключевые слова: сорбция, хитозан, тяжелые металлы, кинетика сорбции, диффузия

EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS MEDIA USING A HYDROGEL SORBENT BASED ON CHITOSAN

Gabrin V.A., Nikiforova T.E.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

The results of a study of the processes of sorption of copper (II) ions by a hydrogel sorbent based on cross-linked chitosan from aqueous solutions in the metal concentration range of 1570 – 3800 mg/l are presented. The sorption capacities, kinetic and diffusion constants of mass transfer are calculated when the thickness of the sorbate boundary layer changes.

Key words: sorption, chitosan, heavy metals, sorption kinetics, diffusion

Введение

Поиск новых технологий удаления токсичных металлов из сточных вод привлек внимание к биосорбции с использованием хитозана [1]. Хитозан – недорогой возобновляемый природный полимер, имеющий идеальные гидрофильность, биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность, способный сорбировать тяжелые металлы и органические соединения. Амино- и гидроксильные группы в структуре хитозана работают как активные сорбционные центры и определяют способность к адсорбции ионов металлов. Для повышения сорбционной способности сорбентов на основе хитозана, их модифицируют различными методами, среди которых наиболее распространена межмолекулярная сшивка [2]. Гидрогелевые сорбенты особенно полно поддаются подобной модификации, в результате чего сорбционная способность хитозана возрастает в несколько раз [1, 2]. Тем не менее, для эффективного использования данного рода сорбента необходимо выявить особенности взаимодействия на границе раздела «сорбат-сорбент».

Цель работы – изучение кинетики сорбции и диффузионного массопереноса в объеме межфазной поверхности гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана в ходе сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов, на примере ионов меди, из водных растворов с различной исходной концентрацией загрязнителя.

Экспериментальная часть

Методология получения гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана проводилась в

соответствии с описанными ранее этапами [3]. Получаемый сорбент обладал воспроизводимыми физико-химическими и морфологическими свойствами. Кинетические кривые сорбции ионов меди получали согласно методологии, приведенной в работе [4]. Начальные концентрации Cu(II) варьировались в пределах 1570 – 3800 мг/л. В ходе эксперимента определялось время контакта, которое соответствовало времени достижения адсорбционного равновесия. По истечении времени контакта растворы отделяли от сорбентов физически и определяли концентрацию ионов меди (II) с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра 210 VGP. Сорбционную емкость (q_t , мг/г) вычисляли по формуле (1):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

где: C_0 – начальная концентрация ионов меди(II), мг/л; C_t – концентрация ионов меди(II) по истечении заданного времени контакта; m – масса сорбента, г; V – объем раствора, мл.

Обработка кинетических кривых сорбции ионов металлов осуществлялась в рамках моделей первого (2) и второго (3) порядков:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 \tau, \quad (2)$$

$$\frac{\tau}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (3)$$

где: k_1 – константа скорости процесса сорбции по модели первого порядка, мин^{-1} ; k_2 – константа скорости процесса сорбции по модели второго порядка, $\text{мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{г}^{-1}$, q_e и q_t – сорбционная емкость в момент равновесия и в данный момент времени соответственно, мг/г.

Внутренняя диффузия по Веберу-Моррису рассчитана по уравнению (4):

$$q_{\tau} = k_{id} \cdot \sqrt{\tau} + c \quad (4)$$

где: k_{id} – константа скорости внутрипористой диффузии, мг/(г·мин^{1/2}); c – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя.

Влияние концентрации водных растворов сульфата меди (II) на изменение величин сорбции ионов Cu (II) оценено экспериментально как описано выше. Кинетические кривые сорбции ионов меди в интервале концентраций исходных растворов сульфата меди представлены на рис.1.

Константы сорбции и сорбционные емкости, рассчитанные в ходе обработки полученных кинетических кривых в линейных координатах первого и второго порядков, представлены в таблице 1.

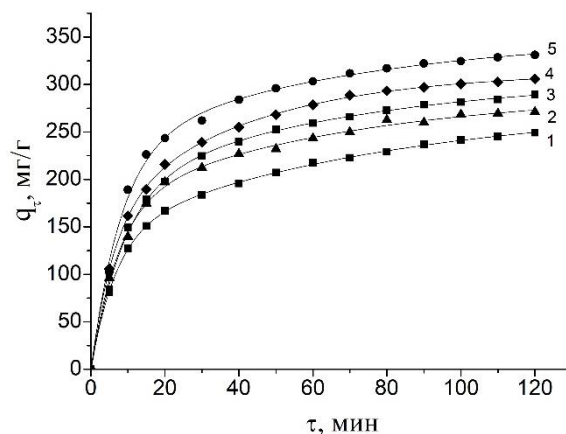


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов меди в интервале концентраций 1-1571, 2-2012, 3-2501.6, 4-3283, 5-3762 мг/л гидрогелевым сорбентом на основе сшитого хитозана.

Таблица 1. Константы скорости процесса сорбции, сорбционные емкости и коэффициенты корреляции, полученные при обработке кинетических кривых сорбции ионов меди (II) в линейных координатах моделей первого и второго порядков.

C ₀ (Cu ²⁺), мг/л	q _т , мг/г	Первый порядок			Второй порядок		
		q _е , мг/г	k ₁ , мин ⁻¹	R ²	q _е , мг/г	k ₂ , мг·мин ⁻¹ ·г ⁻¹	R ²
1571.7	240.4	186.2	0.0136	0.91	271.24	3.1·10 ⁻⁴	0.99
2012	275	222.8	0.0141	0.92	295	3·10 ⁻⁴	0.99
2501.6	289.4	245.5	0.0149	0.93	329	2.51·10 ⁻⁴	0.99
3283	306	282	0.0163	0.93	355	2.37·10 ⁻⁴	0.99
3762	331.2	234	0.0171	0.92	358.42	2.29·10 ⁻⁴	0.99

Сохраняется высокая корреляция к кинетической модели сорбции по второму порядку. Снижение констант скорости по модели второго порядка с ростом исходной концентрации ионов меди в растворе, в первую очередь, может быть связано с вкладом со стороны диффузионного торможения и более быстрым выравниванием градиента концентраций по обе стороны межфазной поверхности «жидкость-твердое». Также за счет этого плато насыщения при исходной концентрации 3762 мг/л проявляется несколько раньше, чем при 1571.7 мг/л. В общем случае, сорбционное равновесие наступает в течении 80 мин.

Далее в работе был изучен процессы диффузии ионов меди из водной фазы в объеме межфазной поверхности гидрогелевого сорбента на основе хитозана (рис.2). Константы диффузии и толщина пограничного слоя рассчитаны в линейных координатах теории Вебера-Морриса и представлены в таблице 2.

Из вида зависимостей следует, что в процессе сорбции можно выделить две последовательные стадии массопереноса ионов меди для всех образцов. Первый линейный участок графика характеризует диффузию Cu (II) из объема раствора через внешний диффузионный слой к поверхности сорбента (внешнедиффузионный массоперенос). Второй линейный участок относится к диффузии ионов Cu (II) внутрь сорбента (внутридиффузионный массоперенос). Исходя из данных видно, что переход во внутридиффузионный режим сопровождается

ростом толщины пограничного слоя и снижением константы диффузии, что в целом соответствует процессу диффузионного торможения, характерному для процессов, протекающих на границе раздела фаз «жидкость-твердое». Следовательно, в процессе сорбции работает именно гидратированный твердый каркас.

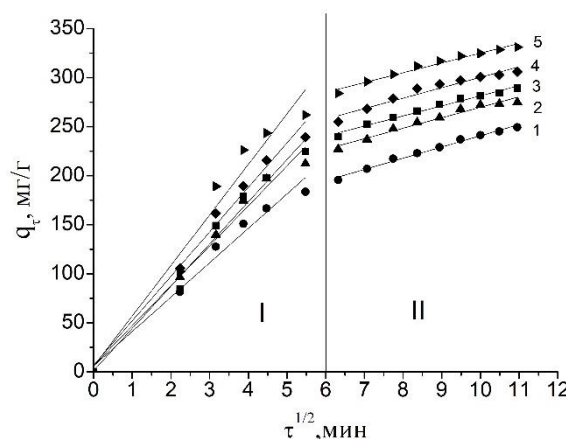


Рис. 2. Процесс внутренней диффузии ионов меди (II) в интервале концентраций 1-1571, 2-2012, 3-2501.6, 4-3283, 5-3762 мг/л по модели Вебера-Морриса.

Таблица 2. Параметры внутренней диффузии ионов Cu (II) по модели Вебера-Морриса для сорбента на основе сшитого хитозана.

$C_0(\text{Cu}^{2+})$, мг/л	Участок	k_{id} , мг/(г·мин ^{1/2})	c , мг/г	R^2
1571.7	I	35.07	6.02	0.94
	II	11.45	126.16	0.95
2012	I	40.75	6.17	0.93
	II	10.68	162.92	0.96
2501.6	I	43.08	6.23	0.97
	II	10.28	178.67	0.99
3283	I	45.36	6.67	0.95
	II	10.66	193.76	0.99
3762	I	51.52	5.46	0.92
	II	9.96	225	0.99

Заключение

В работе изучена кинетика сорбции ионов тяжелых металлов, на примере ионов меди, гидрогелевым сорбентом на основе сшитого хитозана из водных растворов с различной исходной концентрацией загрязнителя. Показано, что сорбция металла описывается кинетической моделью второго порядка, что может, как правило, связано с участием сорбционно-активных групп и формированием донорно-акцепторной связи металла с сорбентом. Концентрирование ионов меди в сорбционном объеме характеризуется лимитированием стадии внутридиффузионного массопереноса за счет вкладов внутридиффузионного торможения. Полученные данные помогут контролировать сорбционный процесс очистки технологических жидкостей от ионов тяжелых металлов с помощью гидрогелевого сорбента на основе сшитого хитозана.

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

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

Список литературы

1. Никифорова, Т.Е. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов биополимерами полисахаридной и полиамидной природы / Т.Е. Никифорова, В.А. Габрин, П.Б. Разговоров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 231-243.
2. Кунин, А.В. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей / А.В. Кунин, А.А. Ильин, Л.Н. Морозов, и др. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – № 7. – С. 132-150.
3. Габрин, В.А. Извлечение ионов меди композиционными сорбентами на основе хитозана из водных растворов в присутствии поверхностно-активного вещества / В.А. Габрин, Т.Е. Никифорова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 364-372.
4. Фуфаева, В.А. Кинетические характеристики извлечения катионов меди(II) из водных сред гидрогелевым сорбентом хитозан-диоксид кремния / В.А. Фуфаева, Т.Е. Никифорова, П.Б. Разговоров, и др. // Экология и промышленность России. – 2022. – Т. 26. – № 12. – С. 22-27.

УДК 541.183

Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Шелякин И.Д., Чугаев С.С., Соловцова О.В., Школин А.В., Фомкин А.А.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

Гринченко Александр Евгеньевич – аспирант, техник 1-й категории;

Меньщиков Илья Евгеньевич – к.х.н, с.н.с.;

Школин Андрей Вячеславович – к.х.н. в.н.с.;

Фомкин Анатолий Алексеевич – д. ф.-м.н., заведующий лабораторией;

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4.

Была предложена концепция повышения эффективности системы адсорбированного сжиженного природного газа (АСПГ), основанная на эффекте капиллярной конденсации в мезопорах микромезопористого адсорбента и использовании различных режимов циклической заправки/выдачи. С этой целью были получены углеродные адсорбенты с развитой микро-мезопористой структурой. Для увеличения объемной емкости системы АСПГ, порошкообразным углеродным адсорбентам придавали форму монолитов. Рабочая объемная емкость прототипа хранилища АСПГ, загруженного монолитным адсорбентом, полученным методом ступенчатого горячего прессования, была исследована при давлении до 3,5 МПа, достигая давления насыщения в докритических условиях.

Ключевые слова: адсорбция, углеродные адсорбенты, адсорбированный природный газ, микропоры, мезопоры.

APPLICATION OF MICRO-MESOPOROUS CARBON ADSORBENTS FOR STORAGE OF LIQUEFIED NATURAL GAS VAPORS

Grinchenko A.A., Men'shchikov I.E., Shelyakin I.D., Chugaev S.S., Solovtsova O.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A.

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Prospect, 31, build. 4, 119071

A concept was proposed to increase the efficiency of the adsorbed liquefied natural gas (LNG) system based on the effect of capillary condensation in the mesopores of a micromesoporous adsorbent and the use of various cyclic refueling/dispensing modes. For this purpose, carbon adsorbents with a developed micro-mesoporous structure were obtained. To increase the volumetric capacity of the ASPG system, powdered carbon adsorbents were shaped into monoliths. The working volume capacity of the ASPG storage prototype loaded with a monolithic adsorbent obtained by stepwise hot pressing was investigated at a pressure of up to 3.5 MPa, reaching saturation pressure under subcritical conditions.

Keywords: adsorption, carbon adsorbents, adsorbed natural gas, micropores, mesopores.

Сжиженный природный газ (СПГ) – один из самых популярных видов топлива в мировом энергетическом балансе. Его хранят при температуре -162°C и атмосферном давлении. Несмотря на преимущества СПГ как энергоносителя, его получение, хранение и транспортировка связаны с определёнными технологическими трудностями [1]. Одна из них – образование отпарного метана в криогенных резервуарах, что приводит к повышению давления в системе. Интенсивное парообразование происходит во время заправки или из-за внешних теплопритоков. Эти процессы зависят от теплоизоляции, объёма резервуара и времени хранения. Чтобы избежать аварийных ситуаций, в системах хранения СПГ предусмотрен клапан сброса избытка газа на факел или свечу. Однако систематическое срабатывание образовавшегося газа приводит к значительным потерям энергоресурса и наносит вред окружающей среде. С целью сохранения полезного энергоресурса могут использоваться системы аккумулирования и регазификации.

Одним из перспективных направлений аккумулирования паров СПГ представляется технология адсорбированного сжиженного природного газа – АСПГ. Метод хранения газов в адсорбированном состоянии имеет существенные технологические преимущества, в частности, повышенную энергоэффективность из-за сниженных давлений и безопасность, в силу нанодиспергированного (НДС) состояния адсорбата в порах, соизмеримых с молекулами сорбируемого вещества [2,3].

Одними из наиболее эффективных сорбентов представляются активные угли различного происхождения, благодаря их высокой стабильности, возможности широкого варьирования параметров пористой структуры и технологичности. В силу того, что хранение СПГ проводится при докритической температуре метана (ниже 190 K), наиболее перспективными для систем АСПГ представляются адсорбенты с развитой мезопористой структурой, так как эффект капиллярной конденсации может значительно повысить емкость данных систем.

В данной работе для систем хранения АСПГ были предложены микро-мезопористые углеродные адсорбенты ES-1M и S-1M, полученные из отходов древесины термохимическим методом. Полученные углеродные адсорбенты в порошкообразном виде имеют достаточно низкие значения насыпной плотности, что приводит к низким значениям объемной емкости [4]. С целью повышения данного показателя было проведено компактирование адсорбентов. В качестве общего метода уплотнения была выбрана технология прямого механического формования в матрице под воздействием давления. Варьируемыми параметрами при формировании исходных порошковых адсорбентов были давление, тип и количество связующего, а также температура и время выдержки [5].

Характеристики пористой структуры адсорбентов определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К. Измерения выполняли на анализаторе пористой структуры Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Изотермы адсорбции азота на исследуемых адсорбентах приведены на рис. 1. Структурные характеристики порошкообразных и компактированных образцов приведены в таблице 1.

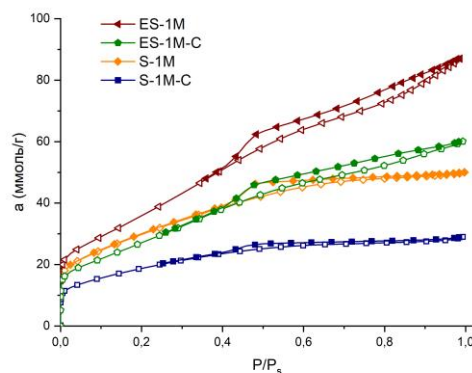


Рис. 1. Изотермы адсорбции стандартного пара азота при 77 К на адсорбентах ES-1M и S-1M.

Адсорбция азота на всех исследуемых образцах характеризуется резким возрастанием до 0,05 P/P_s , что говорит о наличии развитой микропористой структуры. Также на изотермах наблюдается петля капиллярно-конденсационного гистерезиса, что говорит о наличии мезопор в структуре полученных адсорбентов.

Таблица 1. Структурные характеристики полученных адсорбентов.

Адсорбент	Микропоры		БЭТ	Мезопоры			Плотность
	W_0 , см ³ /г	D_0 , нм		W_s , см ³ /г	W_{ME} , см ³ /г	S_{ME} , м ² /г	
ES-1M	1,01	1,46	2860	3,02	2,01	1550	90
ES-1M-C	0,72	1,36	2110	2,05	1,33	1070	370
S-1M	0,82	1,36	2380	1,74	0,92	800	50
S-1M-C	0,51	1,30	1490	1,01	0,47	380	510

Примечание: W_0 – удельный объем микропор; D_0 – диаметр микропор; $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности по БЭТ; W_s – суммарный объем пор; W_{ME} – удельный объем мезопор; S_{ME} – удельная площадь поверхности мезопор. d – насыпная плотность.

Как показано в таблице 1, пористая структура исследуемых адсорбентов представлена как микро, так и мезопорами. При этом мезопоры занимают более 50% свободного объема как для ES-1M, так и для S-1M. Также после стадии компактирования наблюдается деградация пористой структуры, которая отражена в потере объема как микропор, так и мезопор. При этом, стоит отметить, что средний диаметр пор после стадии компактирования практически не изменяется.

Для исследования эффективности применения полученных адсорбентов в системах АСПГ были проведены экспериментальные исследования емкостных характеристик модельного адсорбционного аккумулятора в интервале температур 143–293 К и давлений до 3,5 МПа.

Проведенные исследования показали, что полная объемная емкость системы составляет 430 и 350 м³/м³

для образцов ES-1M-C и S-1M-C при температуре 143 К и давлении 0,75 МПа.

Заключение

В результате работы были получены адсорбенты с развитой микро-мезопористой структурой. Было показано, что проведение компактирования позволяет увеличить насыпную плотность адсорбентов в несколько раз, что в существенной мере сказалось на емкостных характеристиках. Проведенные экспериментальные исследования емкостных характеристик систем АСПГ на основе полученных компактированных адсорбентов показывало, что применение микро-мезопористых адсорбентов для улавливания избыточных паров СПГ может стать эффективной технологией для увеличения срока хранения метана в системах хранения и транспортировки природного газа в сжиженном виде.

Подобные системы обладают большой объемной емкостью вплоть до $430 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, что позволит резко уменьшить или предотвратить потери СПГ при длительном хранении. Однако одним из важнейших преимуществ таких систем все еще является их повышенная безопасность.

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

Список литературы

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ – будущее мировой энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2013. – С. 360.

2. Лавренченко Г.К. Проблемы эффективного производства и использования КПП и СПГ //Технические газы. – 2006. – № 5. – С. 2-17.

3. СП 240.1311500.2015. Хранилища Сжиженного Природного Газа. Требования Пожарной Безопасности. М.: МЧС России, 2015. – С. 29.

4. Solovtsova, O. V., Chugaev, S. S., Men'shchikov, I. E., Pulin, A. L., Shkolin, A. V., & Fomkin, A. A. High-Density Carbon Adsorbents for Natural Gas Storage //Colloid Journal. – 2020. – №82(6). – p.719–726.

5. Lozano-Castello', D.; Cazorla-Amoro's, D.; Linares-Solano, A.; Quinn, D. F. Activated carbon monoliths for methane storage^ influence of binder//Carbon. –2002. – №40. – p.2817–2825.

УДК 544.723.212

Гришин И.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбции ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВАГришин Илья Сергеевич, аспирант, grish.in.03.97@gmail.com;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

В работе с использованием механохимического подхода на основе активированного угля и белой сажи получены кремнийоксиуглеродные композиты различного состава. Посредством термoprogramмируемой десорбции получены значения адсорбционной емкости этих материалов по отношению к диоксиду углерода. Показано, что более выраженными адсорбционными свойствами обладают композиты, синтезированные из смесей с высоким содержанием белой сажи.

Ключевые слова: активированный уголь, оксид кремния, механохимический синтез, композитный материал, адсорбция.

STUDY ON THE PROCESS OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION ON SILICON OXYCARBIDE COMPOSITES OF DIFFERENT COMPOSITION

Grishin I.S.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

In the work silicon oxycarbide composites of different composition were prepared based on activated carbon and white soot using mechanochemical approach. The adsorption capacity for carbon dioxide was assessed using temperature programmed desorption. It was established that composites synthesized from mixtures with a high content of white soot show better adsorption properties.

Key words: activated carbon, silicon dioxide, mechanochemical synthesis, composite material, adsorption.

Диоксид углерода является парниковым газом, выбросы которого вносят значительный вклад в глобальное потепление, приводящее к изменению климата. К основным источникам выбросов CO₂ относят электростанции, работающие на ископаемом топливе, а также нефтегазовые, химические и металлургические предприятия. В связи с ростом спроса на энергию снижение уровня выбросов углекислого газа является актуальной задачей [1]. Кроме того, удаление диоксида углерода необходимо, например, при получении водорода риформингом природного газа.

Для удаления CO₂ могут быть использованы абсорбция, адсорбция, мембранные и криогенные технологии [2]. В настоящее время в промышленности активно применяется абсорбция углекислого газа различными аминами и раствором поташа. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков: высокие энергетические затраты на регенерацию абсорбента, коррозия оборудования и потери абсорбента вследствие химической или термической деградации, особенно в случае использования аминов. По этой причине ведется активное изучение возможности применения других методов для поглощения двуокиси углерода.

Перспективной технологией для улавливания CO₂ является адсорбция. Этот метод обладает значительным потенциалом в связи с высокой энергетической эффективностью вкпе с относительно невысокими затратами на оборудование. Кроме того, в отличие от абсорбции аминами, в процессе адсорбции не происходит выделение токсичных и коррозионноактивных соединений [3]. Установлено, что на эффективность

адсорбции оказывает влияние ряд ключевых факторов: выбор адсорбента, способ его регенерации, а также конфигурация адсорбционной установки [4]. К выбору адсорбента предъявляются особые требования, среди которых селективность и адсорбционная емкость по отношению к CO₂, скорость адсорбции/десорбции, количество энергии на регенерацию, механическая прочность, химическая устойчивость и экономические затраты, связанные с производством, эксплуатацией и утилизацией адсорбента [2].

Для поглощения CO₂ могут быть использованы активированные угли, цеолиты, диоксид кремния, модифицированный аминами, металлоорганические комплексы и т.д. [5, 6]. В современных установках короткоцикловой адсорбции уже применяются активированные угли и цеолиты, производимые в промышленных масштабах. Тем не менее, эти адсорбенты восприимчивы к водяным парам и другим примесям, содержащимся в очищаемой газовой смеси, что приводит к снижению адсорбционной емкости по отношению к CO₂ [7]. В связи с этим ведутся разработки новых адсорбционных систем, которые обладают специфической пористой структурой и химическими свойствами поверхности, обеспечивающих эффективное удаление диоксида углерода.

Новым классом адсорбентов для улавливания CO₂ могут стать кремнийоксиуглеродные композиты. Эти материалы, ключевым компонентом которых являются оксикарбиды кремния, представляют собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. В ней атомы кремния тетраэдрически связаны с атомами кислорода и углерода, формируя

трехмерные ковалентные структуры с общей формулой $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$. Присутствует также фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода, который диспергирован в матрице композита [8]. Благодаря такой структуре кремнийоксиуглеродные композиты обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру. Пористые кремнийоксиуглеродные композиты могут быть использованы в качестве катализаторов и носителей для них, газовых сенсоров, адсорбентов, носителей лекарственных средств [9].

Таким образом, целью данной работы являлось исследование адсорбционной эффективности пористых кремнийоксиуглеродных композитов различного состава в процессе удаления диоксида углерода из газовых смесей.

Кремнийоксиуглеродные композиты получены по следующей методике. Несколько смесей активированного угля и белой сажи с различным массовым соотношением подвергались механической обработке в течение 15 минут в ролико-кольцевой вибромельнице. Для идентификации различных типов химических связей в образцах применялась ИК-спектроскопия. ИК-спектры получены по стандартной методике с прессованием таблеток с KBr, измерения проводили в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Пористую структуру образцов композитных материалов изучали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Удельная поверхность рассчитана по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по данным адсорбционной кривой в области относительных давлений 0,05–0,20. Объем микропор

оценивали с использованием t-метода, а общий объем пор вычисляли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении, равном 0,99. Концентрацию поверхностных функциональных групп определяли посредством потенциометрического титрования. На основе кривых потенциометрического титрования рассчитывали распределение поверхностных функциональных групп по константам кислотной диссоциации (pK_a). Адсорбционную емкость по отношению к CO_2 оценивали посредством термопрограммируемой десорбции на дифференциальном сканирующем калориметре, оснащенный системами измерения и управления расходом газовых смесей, а также цилиндрической печью с программатором температуры. В качестве детектора CO_2 применялся масс-спектрометр. Насыщение образцов углекислым газом осуществлялось смесью $\text{CO}_2\text{--He}$ с парциальным давлением углекислого газа 0,15 бар. Десорбция проводилась нагреванием реактора со скоростью 5 К/мин.

В работе установлено, что кремнийоксиуглеродные композиты, синтезированные механохимически на основе активированного угля и белой сажи, обладают смешанной микро-мезопористой структурой. Причем ее параметры изменяются в зависимости от состава исходной смеси, подвергаемой механической обработке (таблица 1). Так, при небольших концентрациях белой сажи, существенную долю в объеме пор занимают микропоры. При дальнейшем увеличении концентрации белой сажи получаемые композиты становятся в значительной степени мезопористыми.

Таблица 1. Параметры пористой структуры образцов кремнийоксиуглеродных композитов

Параметр	Образец				
	S1	S2	S3	S4	S5
Соотношение АУ:БС	1.00:0.25	1.00:0.50	1.00:0.70	1.00:1.20	1.00:2.00
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	624.8	574.1	505.0	401.2	298.6
Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.423	0.405	0.392	0.335	0.303
Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.199	0.188	0.163	0.118	0.085

В ИК-спектрах образцов кремнийоксиуглеродных композитов четко выражены полосы, соответствующие колебаниям связи О–Н в поверхностных функциональных группах и адсорбированных молекулах воды. Представлены также полосы, отражающие колебания связей углерод–углерод различной степени насыщенности и углерод–кислород. В низкочастотной области спектров проявляются полосы, которые указывают на колебания силоксанов и силанолов. Интерес вызывает полоса при $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

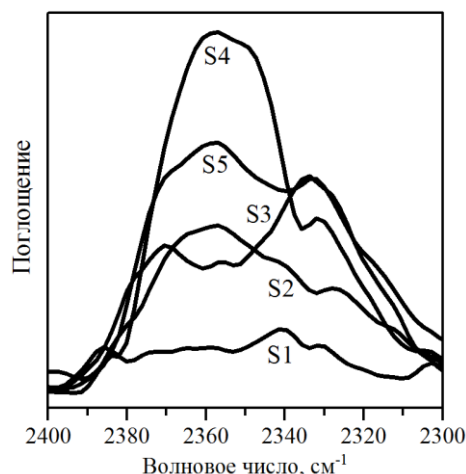


Рис. 1. Детальное изображение ИК полосы в области $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$

Ее интенсивность, которая пропорциональна адсорбционной емкости по CO_2 , возрастает с увеличением концентрации белой сажи в исходной смеси. Причем этот пик имеет сложную форму, что объясняется различным характером взаимодействия CO_2 с поверхностью композитов. Так, колебания физически адсорбированного углекислого газа характеризует полоса при 2335 см^{-1} . А пик в области 2360 см^{-1} характеризует слабое хемосорбционное взаимодействие CO_2 с гидроксильными фрагментами с образованием слабосвязанного аддукта [10]. В связи с этим важным представлялось и изучение химических свойств поверхности кремнийоксиуглеродных композитов.

Посредством потенциометрического титрования выявлено, что химические свойства поверхности кремнийоксиуглеродных композитов определяются главным образом слабокислыми фенольными и силанольными группами. При этом с увеличением содержания белой сажи в исходной смеси возрастает и суммарная концентрация поверхностных групп. Аналогичная тенденция наблюдается и для адсорбционной емкости композитов по отношению к CO_2 , несмотря на деградацию пористой структуры (табл. 2). Это позволяет сделать вывод об определяющей роли химического строения поверхности композитных материалов в процессе адсорбции диоксида углерода.

Таблица 2. Сравнение адсорбционных свойств и суммарной концентрации поверхностных функциональных групп образцов кремнийоксиуглеродных композитов

Параметр	Образец				
	S1	S2	S3	S4	S5
Адсорбционная емкость по CO_2 , мг/г	4.05	5.76	7.29	13.85	11.33
Суммарная концентрация поверхностных функциональных групп, ммоль/г	0.824	0.859	0.863	0.996	0.993

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список литературы

- Jacobson, M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security / M. Z. Jacobson // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – Vol. 2. – P. 148-173.
- Advances in CO_2 capture technology: A patent review / B. Li, Y. Duan, D. Luebke, B. Morreale // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 102. – P. 1439-1447.
- Witoon, T. Polyethyleneimine-loaded bimodal porous silica as low-cost and high-capacity sorbent for CO_2 capture / T. Witoon // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 137. – P. 235-245.
- CO_2 Sorption on Surface-Modified Carbonaceous Support: Probing the Influence of the Carbon Black Microporosity and Surface Polarity / V. Gargiulo, M. Alfè, P. Ammendola [et al] // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 360. – P. 329-337.
- Siegelman, R. L. Porous materials for carbon dioxide separations / R. L. Siegelman, E. J. Kim, J. R. Long // *Nature Materials*. – 2021. – Vol. 20. – P. 1060-1072.
- Lee, S.-Y. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture / S.-Y. Lee, S.-J. Park // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 23. – P. 1-11.
- Raganati, F. CO_2 Capture by Temperature Swing Adsorption: Working Capacity As Affected by Temperature and CO_2 Partial Pressure / F. Raganati, R. Chirone, P. Ammendola // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59. – P. 3593-3605.
- Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications / C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac [et al] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – P. 4817-4856.
- Lu, K. Porous and high surface area silicon oxycarbide-based materials – a review / K. Lu // *Materials Science and Engineering: Reports*. – 2015. – Vol. 97. – P. 23-49.
- Roque-Malherbe, R. Study of the Interaction between Silica Surfaces and the Carbon Dioxide Molecule / R. Roque-Malherbe, R. Polanco-Estrella, F. Marquez-Linares // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 17773-17787.

УДК 502.36 544.723.3

Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Стулов Д.А.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ АДСОРБЦИИ ЦЕОЛИТОМ

Гусев Григорий Игоревич, к.х.н., с.н.с., ст. преп., grisha.gusev.05@mail.ru;

Гущин Андрей Андреевич, д.х.н., проректор по науке и инновациям;

Квиткова Елена Юрьевна, к.х.н., н.с.;

Стулов Даниил Алексеевич, студент;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

В работе изложены результаты исследования процессов очистки сточных вод от красителей (метиленовый синий и кислотный красный 2С) с использованием сорбента марки ЦТР-сорб (цеолит). Показано, что линеаризация экспериментальных данных по адсорбции красителя достигается в линейных координатах изотермы Ленгмюра ($R^2 = 0,99$), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента. При увеличении красителей в растворе, сорбционная емкость ЦТР-Сорб растет, однако эффективность очистки остается на постоянном уровне. Следовательно, адсорбция красителей не является эффективным методом очистки, так как полная очистка не была достигнута, в случае с адсорбцией красителей, максимальная степень очистки составила лишь 52 %.

Ключевые слова: адсорбция, красители, водоочистка, цеолит, сорбционная емкость, кислотный красный, метиленовый синий.

STUDYING THE PROCESS OF PURIFICATION OF AQUEOUS SOLUTIONS FROM DYES USING ADSORPTION WITH ZEOLITE

Gusev G.I., Gushchin A.A., Kvitkova E.Yu., Stulov D.A.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

The paper presents the results of a study of wastewater treatment processes from dyes (methylene blue and acid red 2C) using a sorbent brand CTR-sorb (zeolite). It is shown that linearization of experimental data on dye adsorption is achieved in the linear coordinates of the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.99$), which confirms the occurrence of adsorption in the volume of an energetically homogeneous porous adsorbent. With an increase in dyes in the solution, the sorption capacity of CTR-Sorb increases, but the cleaning efficiency remains at a constant level. Therefore, dye adsorption is not an effective cleaning method because complete purification was not achieved; in the case of dye adsorption, the maximum degree of purification was only 52%.

Key words: adsorption, dyes, water treatment, zeolite, sorption capacity, acid red, methylene blue

Использование синтетических органических красителей в современных текстильных технологиях приводит к интенсивному загрязнению гидросферы. Поэтому удаление красителей из сточных вод становится основной экологической проблемой текстильной промышленности. Однако из-за разнообразия органических соединений, используемых в качестве красителей, нет универсальных химических методов удаления красителя из сточных вод [1].

Цеолит характеризуется высокой поглощательной способностью. В структуре данного природного материала обнаруживаются пустоты, которые заполнены молекулами воды и ионами крупного размера, они беспрепятственно движутся, что приводит к ионному обмену и обратимой дегидратации. Благодаря тому, что в структуре камня есть каналы и пустоты, его можно применять как сорбент. Природные цеолиты приобретают свойства сорбентов после процедуры обезвоживания при помощи нагревания. Удалив жидкость из цеолита, его поры впоследствии можно снова заполнить водой или иным веществом, поэтому цеолиты используются для осушки и разделения веществ [2].

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что благодаря разнообразным физико-химическим свойствам, цеолиты играют все возрастающую роль в техническом прогрессе различных отраслей промышленности. Технологии и способы применения цеолитов дают удовлетворительные в технико-экономическом отношении показатели для предварительной очистки растворов при извлечении компонентов с высоким сродством к сорбенту. С этой точки зрения целесообразной и полезной является оценка возможности применения сорбента цеолита в адсорбционном методе очистки сточных вод [3].

Цель данной работы заключалась в изучении процесса очистки водных растворов, содержащих красители кислотный красный 2С (КК 2С) или метиленовый синий (МС) при помощи адсорбции сорбентом ЦТР-сорб (цеолит).

В качестве модельных загрязняющих веществ использовались водные растворы, содержащие красители (кислотный красный 2С и метиленовый синий). Выбор данных объектов для исследования обусловлен их широким использованием в промышленности и, как следствие, повсеместным

распространением в объектах окружающей среды. Также данные красители являются типовыми для оценки сорбционной способности материалов [4]. Модельный раствор красителей готовится смешиванием навески КК 2С или МС с дистиллированной водой. Начальная концентрация красителей варьировалась в диапазоне – 5 – 100 мг/л. В работе проводились исследования сорбента цеолит марки ЦТР-сорб (SiO_2 (37,2 %), Al_2O_3 (6,2 %), CaO (15,3 %), Fe_2O_3 (19 %), MgO (13,1 %)). Равновесные величины адсорбции обычно измеряют по изменению концентрации одного из компонентов, которая устанавливается при длительном контакте раствора с адсорбентом. Определение сорбционной ёмкости исследуемого образца сорбента проводилось по формуле:

$$j_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} \cdot V, \text{ мг/г} \quad (1)$$

где: j_τ – сорбционная ёмкость сорбента, мг/г, V_0 – объём пробы модельного раствора, пропущенного через сорбент, л; C_0 и C – начальная и конечная концентрации вещества соответственно, мг/л; m – масса образца сорбента, г. Для получения изотермы адсорбции, варьируются параметры начальной концентрации – C_0 , пропускаемого объёма раствора – V_0 и массы сорбента – m . Условия проведения эксперимента по определению адсорбционной ёмкости: начальная концентрация КК 2С и МС (C_0 - 5-100 мг/л), объём раствора (V_0) - 50 мл, масса сорбента (m) – 1 г.

Эксперимент по сорбции красителей проводили в статических условиях из водных растворов красителей, при перемешивании и термостатировании при 298 К. Кинетику сорбции исследовали в условиях ограниченного объёма раствора. Для получения сорбционных характеристик процесса изотермы адсорбции красителей обрабатывали в линейных координатах моделей Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \cdot C + \frac{1}{A_m K_L} \quad (2)$$

$$\ln j_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C \quad (3)$$

где: C и C_τ – равновесная и текущая концентрация красителей соответственно, моль/л, j_τ и j_e – сорбционные ёмкости в текущий момент времени и в момент достижения адсорбционного равновесия соответственно, мг/г, A и A_m – равновесная и максимальная сорбционная ёмкость, моль/кг, $1/n$ – характеристическая константа, определяющая благоприятное течение адсорбции, K_L –

концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность адсорбции, л/моль, K_F – константа Фрейндлиха, (мг/г)(л/мг) $^{1/n}$.

Эффективность очистки (α) растворов, содержащих краситель, оценивали спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра «UNICO, мод. 2804» по поглощению излучения на длине волны 517 нм и 663 нм соответственно для КК 2С и МС.

Определена эффективность применения образцов ЦТР Сорб в процессах сорбции красителей. По изменению значений сорбционной ёмкости во времени (рис.1) установлено, что равновесие в системе «ЦТР-Сорб – краситель» достигается при времени контакта с раствором в интервале 20-120 мин. Значение степеней извлечения составляет 92 % по МС и 52% по КК 2С.

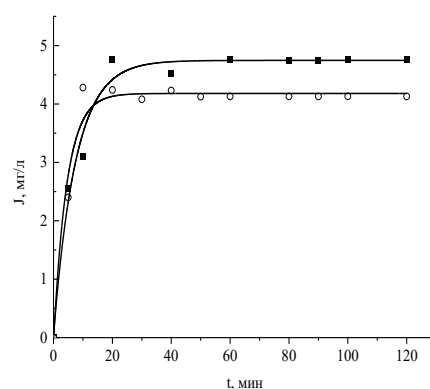


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции красителей (1- КК 2С, 2- МС) на поверхности ЦТР-Сорб

Как видно из графика, при увеличении времени адсорбции от 5 до 120 минут сорбционная ёмкость сорбента меняется незначительно, поэтому оптимальным временем контакта раствора с адсорбентом можно считать 20 минут. Следующим этапом исследований было определение сорбционной ёмкости сорбента ЦТР-Сорб при различных концентрациях КК 2С и МС в интервале от 5-100 мг/л (рис. 2). При увеличении концентрации КК 2С в растворе, сорбционная ёмкость ЦТР-Сорб растет, однако эффективность очистки остается на постоянном уровне (50-52 %). Следовательно, адсорбция красителей не является эффективным методом очистки, т.к. полная очистка не была достигнута, в случае с адсорбцией КК 2С, максимальная степень очистки составила лишь 52 %. Обработку изотерм адсорбции красителей проводили в линейных координатах изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Параметры процессов адсорбции красителей получены графически (рис. 3) и обобщены в таблице 1.

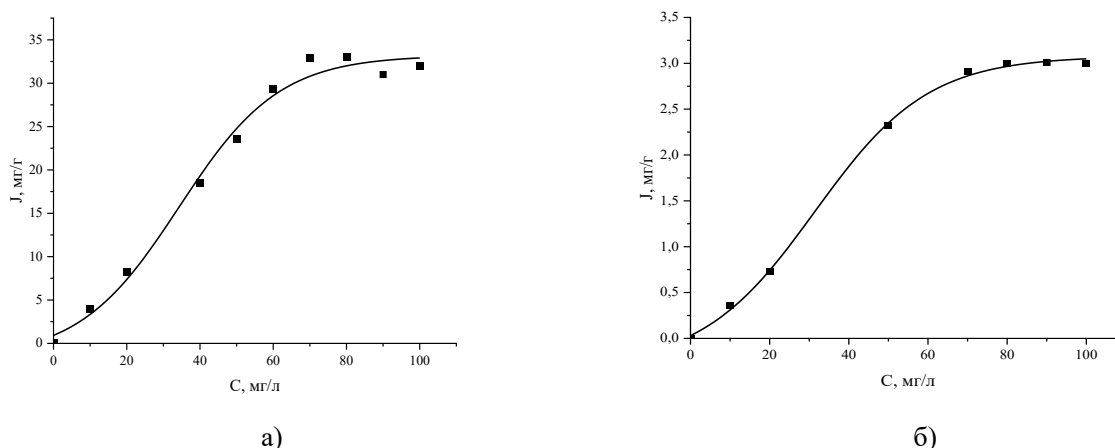


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости цеолита от начальной концентрации красителя (а- кислотный красный 2С, б- метиленовый синий)

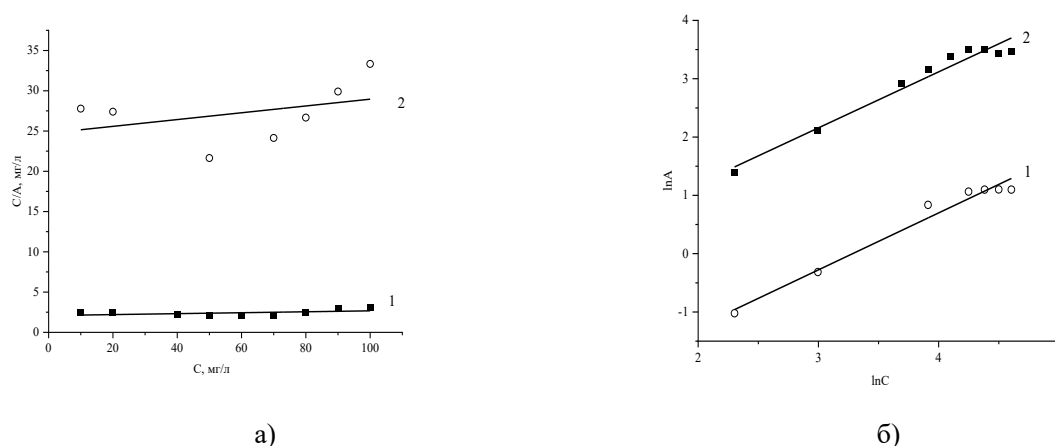


Рис. 3. Линеаризация изотерм адсорбции красителей (КК 2С -1, и МС-2) в координатах изотермы Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)

Таблица 1. Константы процесса адсорбции красителей

№	A_m , моль/кг	Ленгмюр			Фрейндлих		
		A_m , моль/кг	K_L , л/моль	R^2	n	K_F , (мг/г)/(л/мг) $^{1/n}$	R^2
МС	4,76	2,98	798,77	0,99	0,52	1,108	0,88
КК 2С	4,28	4,4	814,64	0,99	0,49	1,427	0,88

Показано, что линеаризация экспериментальных данных по адсорбции красителей достигается в линейных координатах изотермы Ленгмюра ($R^2 = 0.99$), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически однородного пористого адсорбента. В ходе обработки кинетических экспериментов было показано, что имеет место ионообменный характер адсорбции, что также подтверждается полученными значениями характеристической энергии адсорбента E , значения которой находятся в пределах 8-16 кДж/моль.

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

Список литературы

- Huang F. et al. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 162. – №. 1. – P. 250-256.
- Mirzaei N. et al. Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – V. 59. – P. 186-194.
- Ефимов А.Я., Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности / А. Я. Ефимов, И. М. Таварткиладзе, Л. И. Ткаченко; Под общ. ред. А. Я. Ефимова. - К: Техника, 1985. - 231 с.
- Bieñ T., Kołodyńska D., Franus W. Functionalization of Zeolite NaP1 for simultaneous acid red 18 and Cu (II) removal // Materials. – 2021. – V. 14. – №. 24. – P. 7817.

УДК 546.711: 542.67

Дударев В.И., Филатова Е.Г., Чупин Р.В.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Дударев Владимир Иванович – д.т.н., профессор кафедры химии и битехнологии им. В.В.Тутуриной; vdudarev@mail.ru;

Филатова Елена Геннадьевна – к.т.н., доцент кафедры химии и битехнологии им. В.В.Тутуриной;

Чупин Роман Викторович – д.т.н., профессор кафедры городского строительства и хозяйства;

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» Россия, г. Иркутск, 664074, ул. Лермонтова, 83.

В статье рассмотрены особенности использования комбинированного процесса для очистки природных и техногенных водных растворов от марганца. Для этой цели возможно применение электролитически генерированного гидроксида алюминия, образующегося при использовании алюминиевых электродов в электролитической установке при электролитическом воздействии на загрязненные растворы током с плотностью 1,6 мА/см². Через 15 мин и расходе электричества 12 А·ч достигается 90 %-ная очистка стоков от загрязнений. Удаление остаточных количеств ионов металла выполняется углеродными сорбентами. Рассмотренный сорбционный процесс не сопровождается вторичным загрязнением растворов от добавляемых реагентов, происходит обеззараживание воды и улучшаются её органолептические показатели. Ключевые слова: марганец, сорбционное извлечение, углеродные материалы

FEATURES OF SORPTION EXTRACTION OF MANGANESE FROM NATURAL AND MAN-MADE SOLUTIONS

Dudarev V.I., Filatova E.G., Chupin R.V.

The article discusses the features of using a combined process for purification of natural and manganese aqueous solutions. For this purpose, it is possible to use electrolytically generated aluminum hydroxide, which is formed when aluminum electrodes are used in an electrolytic unit under electrolytic action on contaminated solutions with a current with a density of 1.6 mA/cm². After 15 minutes and electricity consumption is 12 A·h 90% purification of wastewater from contaminants is achieved. Removal of residual amounts of metal ions is carried out with carbon sorbents. The considered sorption process is not accompanied by secondary contamination of solutions from the added reagents, water is disinfected and its organoleptic indicators are improved.

Keywords: manganese, sorption recovery, carbon materials

Введение

Сорбционные методы и приемы извлечения металлов из различных растворов имеют широкое применение в химической [1], металлургической [2], строительной [3] и медицинской промышленности [4]. В каждой из используемых технологий имеются свои специфические особенности, ориентированные на повышение эффективности практического выполнения существующих сорбционных процессов. Так, при проведении сорбционного извлечения золота и серебра из пульповых растворов возникает необходимость в сохранении самих сорбентов, подвергающихся интенсивному механическому воздействию [5]. При извлечении тяжелых металлов из сточных вод и прочих техногенных растворов появляется необходимость в большой емкости сорбентов, способах регенерации или утилизации насыщенных материалов [6]. Для селективного или полного выделения металлов из растворов возникают проблемы мешающих и сопутствующих металлов или их соединений [7]. Целью нашей работы является установление особенностей использования сорбционных процессов для очистки водных растворов от марганца.

Экспериментальная часть

Марганец широко распространен в природе, встречаясь как в растворенном состоянии в водоемах, так и земной коре в виде десятков разнообразных минералов [8]. В поверхностных и подземных водах марганец накапливается в результате выщелачивания растворимых руд и минералов. В водных растворах встречаются растворимые комплексы марганца с бикарбонатами, сульфатами, фосфатами, органическими лигандами в гумусовых соединениях. Техногенные соединения марганца поступают в водоёмы со сточными водами марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами [4]. Основная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах - взвеси, состав которых определяется в свою очередь составом пород, дренируемых водами, а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения марганца. Сезонные колебания сказываются на содержании марганца в водоемах. В речных водах содержание марганца колеблется обычно от 1 до 160 мкг/дм³, среднее содержание в морских водах составляет 2 мкг/дм³, в подземных $n \cdot 10^2 \div n \cdot 10^3$ мкг/дм³ [9].

Изучение ионного состояния и поведение ионов марганца в растворах показывает, что в зависимости от степени окисления марганца свойства соединений меняются от восстановительных до окислительных. Согласно диаграмме Пурбе [10] взаимопревращения соединений марганца зависят от кислотности водной среды и равновесных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих пар ионов. На окислении иона марганца (II) до марганца с промежуточными значениями степени окисления (IV) и (III) основан рекомендуемый метод деманганации с помощью перманганата калия. В слабощелочной среде растворимость окисленных форм металла не превышает 0,01 мг/л и их отделяют осаждением [11].

Катион марганца (II) является одним из наиболее устойчивых и распространенных ионов металла. По большей части хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты и роданиды этого иона растворимы в воде. В слабощелочных и нейтральных растворах марганец (II) образует комплексный ион $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В кислой среде возможно существование иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ [8]. Номограмма распределения ассоциированных ионных форм марганца (II), приведенная в работе [12], показывает, что с изменением кислотности водных растворов в сторону щелочной среды происходит наращивание количества гидроксильных лигандов во внутренней координационной сфере металла от $[\text{Mn}(\text{OH})]^{+}$ до $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$. В области кислотности среды 5,6 - 8,0 возможно образования нейтрального ассоциата $[\text{Mn}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ с константой устойчивости 18,5 [8]. Этот факт использован нами для разработки электрофлотокоагуляционного способа очистки водных растворов от загрязнителя [13, 14]. Гидроксид алюминия является одним из наиболее известных и широко используемых материалов, применяемых в промышленной практике [4, 9-10]. Свежегенерируемый гидроксид алюминия образуется при использовании алюминиевых электродов в специальной электролитической установке при электролитическом воздействии на загрязненные растворы током с плотностью 1,6 мА/см². Через 15 мин и расходе электричества 12 А·ч достигается 90 %-ная очистка стоков от загрязнений с проявлением вторичных положительных эффектов обработки. В частности, происходит обеззараживание воды и органолептические показатели изменяются в лучшую сторону [15].

Дифрактометрическое изучение показало, что образующийся сорбент обладает мицеллярным строением, соответствующим гиббситу. Коллоидная частица $\{[m \text{ Al}(\text{OH})_3] n \text{ Al}(\text{OH})_2^{+} (n-x) \text{ OH}^{-}\}^{x+} x \text{ OH}^{-}$ легко снижает заряд в присутствии сульфат-ионов, сжимается двойной электрический слой и происходит концентрационная коагуляция. Образующиеся цепочечные структуры объединяются в укрупненные агрегаты с множеством активных сорбционных центров [15]. Ассоциативный процесс очистки

происходит за счет дисперсионных взаимодействий мгновенного и индуцированного диполей в электрически нейтральных молекулах гиббсита и аквабигидроксомарганца (II) [13]. Максимальная сорбция ионов марганца при этом может достигать 150 мг/г.

Полную очистку загрязненных водных растворов от марганца до требуемых значений ПДК [1] может обеспечить применение сорбционной технологии с использованием углеродных сорбентов [16]. Углеродные сорбенты, обладающие микропористой структурой и удельной поверхностью более 500 м², способны полностью доизвлекать ионы марганца (II) после электрокоагуляционной обработки. Максимальная адсорбционная активность проявляется при pH 7,5, а предельная величина сорбции составляет 1,68 ммоль/г. Кинетические и термодинамические исследования показали, что экзотермический процесс описывается уравнением псевдо-первого порядка. Наиболее вероятный механизм сорбции соответствует ионообменному типу. Такой вывод сделан исходя из выявления на углеродной поверхности разнообразных функционально активных группировок. Обнаруженные изменения в ИК-спектрах изученных систем в области характеристических частот деформационных колебаний связей металл-кислород 570-850 см⁻¹ подтверждают указанное определение. Однако, при этом возможно и донорно-акцепторное взаимодействие вакантных d-орбиталей ионов металла с сопряженными электронными структурами функциональных группировок на углеродной поверхности сорбентов [15]. Экономические расчеты показали, что комбинированный вариант сорбционного извлечения марганца из природных и техногенных растворов с использованием для очистки электролитически генерированного гидроксида алюминия и последующего удаления остаточных количеств ионов металла углеродными сорбентами, достаточно эффективен. Положительным является и тот факт, что процесс не сопровождается вторичным загрязнением растворов от добавляемых реагентов.

Заключение

В водных растворах природного и техногенного происхождения встречаются повышенные концентрации ионов марганца (II), которые обладают канцерогенным воздействием на живые организмы. Целесообразно использовать сорбционные процессы для удаления загрязнителя из загрязненных растворов. Предлагается применять комбинированный вариант извлечения марганца из природных и техногенных растворов с использованием для очистки электролитически генерированного гидроксида алюминия и последующего удаления остаточных количеств ионов металла углеродными сорбентами.

Положительными результатами являются то, что процесс не сопровождается вторичным загрязнением растворов от добавляемых реагентов, происходит обеззараживание воды и улучшаются её органолептические показатели.

Список литературы

1. Ястребов К.Л., Дружинина Т.Я., Надршин В.В., Карлина А.И. Подготовка и очистка природных и сточных вод. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. – 564 с.
2. Краснова Т.А., Беляева Е.Е., Беляева О.В., Гора Н.В., Иванова Л.А. Использование углеродных сорбентов для удаления марганца из водных сред // Водоснабжение и санитарная техника. – 2022. – №7. – С.18-24
3. Янин Е.П., Кузьмич В.Н., Иваницкий О.М. Региональная природная неоднородность химического состава поверхностных вод суши и необходимость ее учета при оценках их экологического состояния и интенсивности техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2016. – № 6. – С. 3–72.
4. Дударев В.И., Минаева Л.А., Филатова Е.Г. Аналитический обзор методов очистки природных и технологических вод от марганца: Монография. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2013. – 120 с.
5. Буравлев В.О., Кондратюк Е.В., Комарова Л.Ф., Булах М.А. Оптимизация процесса водоочистки на новых сорбентах с матрицей из базальтовых микроволокон // «Ползуновский вестник». – 2011. – №4-2. – С. 186–188.
6. Тихонова Л.П., Гоба В.Е., Ковтун М.Ф., Тарасенко Ю.А., Хаврюченко В.Д., Любчик С.Б., Бойко А.Н. Сорбция ионов металлов из многокомпонентных водных растворов активными углями, полученными из отходов // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – С. 1269–1276.
7. Моль Ж. Подготовка питьевой воды в XXI веке // Водоснабжение и санитарная техника. – 1999. – № 1. – С. 14–15.
8. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. – 230 с.
9. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. М.: Высшая школа, 1987. – 479 с.
10. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка. М. : Изд-во АСВ, 2015 г. – 512 с.
11. Апельцин И. Э., Золотова Е. Ф., Макаренко З. Н. Временные рекомендации по применению перманганата калия в условиях водоочистных станций для устранения привкусов и запахов воды. М.: изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1986.
12. Kurdiumov V.R., Timofeev K.L., Maltsev G. I., Lebed A.B. Sorption of nickel (II) and manganese (II) ions from aqueous solutions. // Journal of Mining Institute. – 2020. – Vol. 242. – p. 209-217. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.209
13. Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. Иркутск : ИрГТУ, 2013. – 140 с.
14. Патент RU2519412 C1 , МПК C02F1/463, C02F 101/20 №2012158159/05; Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Е.Г.Филатова, А.А.Соболева, В.И.Дударев, Е.А.Анциферов Патентообладатель(и):ФГБОУ ВПО "ИрГТУ" (RU). Заявлено 28.12.2012; Опубл. 10.06.2014, Бюл. №16.
15. Чугунов А.Д., Филатова Е.Г. Тяжелые металлы: химические вопросы экологической безопасности. Монография. Иркутск Изд-во ИРНТУ, 2024. – 180 с
16. Дударев В.И., Минаева Л.А. Применение углеродных сорбентов для извлечения марганца из растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2024, Т.14. – №1. – С. 35-40. <https://doi.org/10.21285/achb.897>

УДК 662.66 : 662.6

Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ОЦЕНКА ВЫХОДА И СОСТАВА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ И АКТИВАЦИИ ЕГО НАУГЛЕРОЖЕННОГО ОСТАТКА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Зо Е Найнг – к.т.н., докторант, e-mail: zawye7@mail.ru,

Нистратов Алексей Викторович – к.т.н., доцент,

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Изучение рациональных направлений использования ископаемых углей является актуальной задачей для экономики Республики Союз Мьянма. Определенные перспективы применительно к каменноугольному сырью месторождения Тиджит обещает его переработка в углеродные адсорбенты путем пиролиза и парогазовой активации карбонизированного продукта. Реализация данной технологии сопряжена с вопросами обращения с побочными продуктами обоих термических переделов, ряд характеристик которых представлен в настоящем сообщении.

Ключевые слова: ископаемый уголь, пиролиз, активация паром, технические характеристики.

ASSESSMENT OF THE YIELD AND COMPOSITION OF BY-PRODUCTS OF THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON BY STEAM-GAS ACTIVATION FROM FOSSIL COAL OF THE TIGYIT DEPOSIT

Zaw Ye Naing, Alexey Viktorovich Nistratov, Vitaly Nikolaevich Klushin.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The study of rational uses of fossil coals is an urgent task for the economy of the Republic of the Union of Myanmar. Certain prospects in relation to the coal raw materials of the Tigyt deposit promise their processing into carbon adsorbents by pyrolysis and steam-gas activation of the carbonized product. The implementation of this technology involves issues of handling by-products of both thermal processes, a number of characteristics of which are presented in this communication.

Keywords: fossil coal, pyrolysis, activation by steam, technical specifications.

Введение

Республика Союз Мьянма – тропическая страна. Её климат и богатые природные ресурсы вполне способны обеспечить производство достаточно качественных углеродных адсорбентов, используя крупнотоннажное дешевое растительное сырьё в виде, например, отходов разделки и переработки древесины плотных пород, разнообразных растительных остатков возделывания и трансформации в ансамбль целевых продуктов пищевых (кормовых) и технических сельскохозяйственных культур [1]. Наряду с этим страна располагает существенными топливными ресурсами, аккумулированными в ряде еще мало изученных угольных месторождений и углепроявлений. Ископаемые угли по-прежнему остаются исключительно важным видом сырья, несмотря на постоянно возрастающие объёмы добычи нефти, природного и попутного нефтяного газов. Во многих странах мира основную массу потребляемых ископаемых углей используют в качестве энергоносителей и для термической переработки с целью обеспечения реализации крупнотоннажных металлургических производств [2, 3]. Особое значение они имеют и как дешевое сырьё, используемое для получения углеродных адсорбентов, в частности активных углей, – пористых сорбционно активных материалов с развитой поверхностью [4, 5].

Экспериментальная часть

Выполненными исследованиями [6,7] установлены рациональные условия пиролиза ископаемого угля месторождения Тиджит, ориентированного на получение углеродных адсорбентов. Данную операцию сопровождает образование значительных масс побочных продуктов в виде конденсатов выделяющихся парообразных веществ и газов, которые не конденсируются при комнатной температуре. Установление ряда характеристик этих продуктов весьма важно для оценки вероятных направлений их использования при возможной практической реализации предлагаемой технологии углеродных адсорбентов.

В таблице 1 представлен материальный баланс операции пиролиза сырья в названных условиях [6, 7].

Таблица 1. Материальный баланс пиролиза сырья

Приход, % масс.		Расход, % масс.	
Сырьё		Продукты	
Ископаемый уголь	100	Карбонизированный остаток	61,0
		Конденсат	12,7
		Неконденсирующиеся газы	25,2
Итого:	100	Итого:	98,9

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что меньшая часть используемого сырья превращается в конденсат, а вдвое ее большая часть образует

неконденсирующиеся газы. Последние горючи и легко воспламеняются, что позволяет практически полностью компенсировать затраты энергии на процесс пиролиза [1, 8]. Исследованием их состава с использованием газового хроматографа "Цвет-500М" (газ-носитель – азот) установлено наличие водорода, ацетилена, метана, оксидов азота и углерода, содержание которых с повышением температуры

процесса изменяется, как об этом свидетельствует информация рис. 1.

Результаты интерпретации хроматограмм рис. 1 характеризуют данные таблицы 2. Идентификация каждого пика проведена по времени удерживания компонента, а расчет его объемной доли – как отношение высоты пика к сумме высот всех пиков данной пробы.

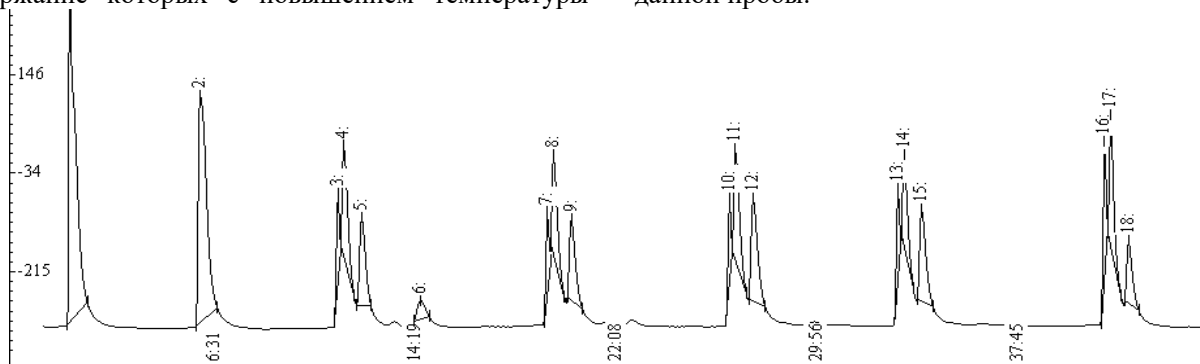


Рис. 1. Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза

Таблица 2. Принадлежность пиков хроматограмм рис. 1 и доли компонентов в газах пиролиза в зависимости от температуры процесса

Температура, °C	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, % об.
400	1	H ₂	997	1
450	2	H ₂	408	1
500	3	H ₂	172	28,7
	4	CO ₂	231	38,5
	5	CH ₄	163	27,2
	6	NO	34	5,7
550	7	H ₂	149	28,8
	8	CO ₂	214	41,3
	9	NO ₂	155	29,9
600	10	H ₂	170	28,9
	11	CO ₂	226	38,4
	12	C ₂ H ₄	193	32,8
650	13	H ₂	169	28,5
	14	CO ₂	197	36,5
	15	C ₂ H ₄	173	32,1
750	16	H ₂	246	38,6
	17	CO ₂	275	42,8
	18	C ₂ H ₄	119	18,6

Согласно таблице 2, выделение водорода начинается в области 400 °C и его содержание составляет 36,2 % по объему, метан появляется в области 500 °C. Начало выделения этилена фиксировано при 600 °C, при дальнейшем нагревании оно ослабевает. В области 500-550 °C появляются оксиды азота.

Конденсат пиролиза по внешнему виду – темно-коричневая непрозрачная жидкость плотностью около 1,2 г/см³, несколько более вязкая по сравнению с водой, имеющая неприятный запах, и не расслаивающаяся даже при длительном хранении. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о весьма высоком потенциале таких конденсатов как источников получения разнообразных продуктов [9, 10].

При нагревании конденсата на песчаной бане происходит имитация кипения в диапазоне температур от ~70 до ~100 °C с выделением неконденсируемых газов. В диапазоне температур ~100-110 °C дальнейшая дистилляция приводит к образованию (в количестве ~60 % от объема взятого конденсата) не имеющего запаха мутного водного раствора коричневого цвета с плотностью ~1,1 г/см³ и значением pH приблизительно 4. В итоге нагревания конденсата образуется не поддающийся дистилляции остаток, составляющий ~40 % от объема конденсата и в горячем состоянии (при 60 °C) представляющий собой горючую и высокоадгезивную жидкость темного цвета плотностью 1,2 г/см³. Изменения температуры в значительной степени влияют на его вязкость, а при охлаждении эта жидкость

превращается в эластичную массу аналогичного цвета, похожую на гудрон.

По итогам анализа конденсат может служить источником углеводородных соединений, а газы – топливом для компенсации энергетических затрат на пиролиз сырья.

Данные, аналогичные таковым, представленным в таблице 1, и связанные с процессом парогазовой активации в рациональных условиях карбонизированного продукта пиролиза ископаемого угля, охарактеризованы в таблице 3. При ее составлении в части неконденсирующихся газов с целью трансформации их объема в соответствующую массу приняты допущения, использованные в работе [8] при выполнении необходимых расчетов.

Как следует из сопоставления данных таблиц 1 и 3, разница в них статей прихода и расхода не превышает 1,1 %, что вполне допустимо при технических расчетах. При этом неконденсирующиеся газы парогазовой активации, в отличие от таких газов пиролиза, представлены средним по массе компонентом в статьях расхода в целом, но преобладают (пиролиз) или уступают

(активация) доле другого побочного продукта – конденсата.

Таблица 3. Материальный баланс операции активации

Приход, % масс.		Расход, % масс.	
Сырье		Продукты	
Карбонизат ископаемого угля	20	Активат	7,2
		Конденсат	58,3
Водяной пар	80	Неконденсирующиеся газы	33
Итого:	100	Итого:	98,5

Наряду с этим неконденсирующиеся газы активации не горючи. Их хроматограммы представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, при относительно низкой температуре 400 °С начинается выделение водорода, которое сокращается до 700 °С. Метан фиксирован в температурной области 550 °С и, возрастая к 650 °С, затем сокращается к 700 °С.

Результаты интерпретации хроматограмм рис. 2 характеризуют данные таблицы 4.

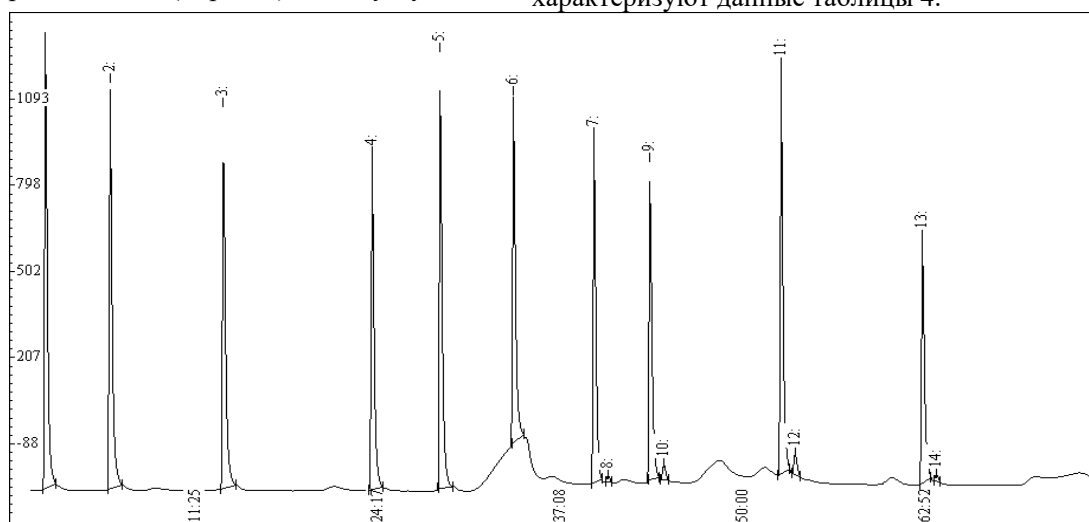


Рис. 2. Хроматограммы неконденсируемых газов парогазовой активации: пик 1-2 (300 °С), пик 3 (350 °С), пик 4-5 (400 °С), пик 6 (500 °С), пик 7-8 (550 °С), пик 9-10 (600 °С), пик 11-12 (650 °С), пик 13-14 (700 °С)

Таблица 4. Принадлежность пиков хроматограмм рис. 2 и трансформация доли компонентов в неконденсируемых газах активации в зависимости от температуры процесса

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, % об.
300	1	H ₂	1668	1
300	2	H ₂	1403	0,84
350	3	H ₂	1317	0,79
400	4	H ₂	1160	0,70
400	5	H ₂	1509	0,90
500	6	H ₂	1194	0,72
550	7	H ₂	1196	24,6
	8	CH ₄	23	2,5
600	9	H ₂	1101	24,3
	10	CH ₄	56	4,7
650	11	H ₂	1407	27,1
	12	CH ₄	77	6,5
700	13	H ₂	844	22,1
	14	CH ₄	27	2,8

Согласно данным таблицы 4, выделение водорода начинается в области 300 °С, где его содержание близко к 1 % по объему, в области 550 °С появляется метан, его содержание характеризует максимум в области 650 °С (~ 6,5 % об). В целом содержание в неконденсирующихся газах активации горючих компонентов меняется в течение процесса.

Конденсат операции активации представляет собой прозрачную жидкость с величиной pH 4 и плотностью 1,03 г/см³, не обладающую запахом и не расслаивающуюся даже при длительном хранении. Его перегонка при ~90-110 °С дает неокрашенную и не имеющую запаха жидкость, представляющую собой в основном воду с показателем pH, примерно равным 4, и плотностью 1,01 г/см³. После перегонки на дне колбы заметны единичные пылевидные частицы черного цвета.

Заключение

Охарактеризованы выход, ряд технических свойств и состав побочных продуктов (конденсатов и неконденсирующихся при комнатной температуре газов) пиролиза ископаемого угля месторождения Тиджит и активации водяным паром науглероженного остатка пиролиза, реализованных в рациональных условиях, как показателей, имеющих существенное значение для практической реализации производства активных углей на названной основе.

Список литературы

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с немец. под ред. Т. Г. Плаченова и С. Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. – 215 с.
2. Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // Int. J. Coal Geol. – 2019. – V. 212 (1 August). – p. 103-251.

3. Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // Int. J. Coal Geol. – 2019. – V. 212 (1 August). – p. 103-251.

4. Мухин В.М. В.В. Чебыкин, Е.А. Галкин и др. Активные угли, эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003 - 280 с.

5. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н., Активные угли России. 2000. – 352 с.

6. Зо Е Найнг., Клушин В.Н. Особенности термического и термоокислительного распада ископаемого угля месторождения Тейчик // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – т. 31. – № 9. – с. 34-36.

7. Зо Е Найнг, А.В. Нистратов, Клушин В.Н. К оценке перспективности использования ископаемого угля месторождения Тиджит в качестве сырья для производства активного угля // II Всероссийская научно-практическая конференция студентов, магистрантов, аспирантов «Современные достижения молодых ученых в биологии, медицине и ветеринарии», г. Астрахань. – 2023. – с. 24 – 25.

8. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

9. Каменный уголь, сухая перегонка [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.chem21.info/info/29134/> (дата обращения: 17.05.2022).

10. Сухая перегонка каменного угля [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://megaobuchalka.ru/4/31339.html> (дата обращения: 17.05.2022).

УДК 621.039.73

Маркова Д.В., Феоктистов К.А., Шайдуллин С.М., Козлов П.В., Милютин В.В. Егорин А.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Маркова Дарья Владимировна, инженер-технолог;

Феоктистов Кирилл Алексеевич, инженер-технолог;

Шайдуллин Сергей Минуллович, начальник группы;

Козлов Павел Васильевич, к.т.н., доцент, начальник лаборатории;

ФГУП Производственное объединение «Маяк», 456784, Челябинская область, г. Озерск, пр. Ленина, д. 31, cpl@po-mayak.ru.

Милютин Виталий Витальевич, д.х.н., заведующий лабораторией;

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

Егорин Андрей Михайлович, к.х.н., начальник лаборатории;

Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159.

В статье приведены результаты экспериментального исследования сорбционного извлечения радионуклидов цезия из реального раствора щелочных высокоактивных отходов. Сорбция велась на неорганическом сорбенте Ферсал и резорцинформальдегидной смоле РФС-и в динамическом режиме. В результате установлено, что сорбент Ферсал обладает лучшими сорбционными характеристиками и позволяет обеспечить очистку щелочных высокоактивных отходов от цезия на 3-4 порядка.

Ключевые слова: сорбция, цезий, высокоактивные отходы, Ферсал, резорцинформальдегидная смола

STUDY OF CESIUM REMOVAL FROM ALKALINE HIGH-LEVEL WASTE USING SORPTIONMarkova D.V.¹, Feoktistov K.A.¹, Shaydullin S.M.¹, Kozlov P.V.¹, Milyutin V.V.², Egorin A.M.³¹Mayak Production Association, Ozyorsk, Chelyabinsk Region, Russia²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia³Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

The article presents the results of an experimental study aimed at removing cesium radionuclides from actual alkaline high-level waste using sorption. An inorganic sorbent of Fersal brand and a RFS-i resorcinol-formaldehyde resin were used for sorption experiments conducted in a dynamic mode. It was found that the Fersal sorbent demonstrated the best sorption characteristics and ensured removal of cesium from alkaline high-level waste by three to four orders of magnitude.

Keywords: sorption, cesium, high-level waste, Fersal, resorcinol-formaldehyde resin

Введение

В емкостях-хранилищах ФГУП «ПО «Маяк» с 1986 года хранится около 14 тыс. м³ щелочных высокоактивных пульп, полученных в результате применения осадительных технологий при переработке облученного топлива ядерных реакторов. Данные высокоактивные отходы представляют двухфазную систему – нерастворимый в щелочи осадок и щелочной сильно засоленный раствор. Существующие планы предприятия предполагают раздельное извлечение осадка и раствора из емкостей-хранилищ с последующей переработкой. Высокоминерализованная щелочная растворная часть отходов имеет среднюю активность $3 \cdot 10^{10}$ Бк/дм³, которая обусловлена преимущественно радионуклидом ¹³⁷Cs. Варианты переработки растворной части высокоактивных отходов (ВАО) предполагают извлечение основного дозобразующего радионуклида. Проведение этой операции позволит резко снизить радиационную нагрузку на персонал на всех дальнейших стадиях переработки, а очищенные растворы перевести в категорию САО и осуществить их иммобилизацию методом цементирования.

Для извлечения цезия из щелочных ВАО перспективным является сорбционный метод. В

лаборатории Саванна Ривер в США для извлечения ¹³⁷Cs из реальных отходов, схожих по составу с отходами ФГУП «ПО «Маяк», используются резорцинформальдегидные сорбенты [1], [2]. Фильтроцикл сорбентов составляет от 200 до 250 к.о. до 50 % проскока цезия.

Для сорбционного извлечения ¹³⁷Cs из радиоактивных отходов на ФГУП «ПО «Маяк» в разные годы рассматривались различные резорцинформальдегидные сорбенты, неорганический сорбент зарубежного производства марки Клевасол, а также новый отечественный неорганический сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля марки Ферсал. Данные последних исследований [3-5], проведенных на модельных растворах, подтверждают применимость разработанных сорбентов для извлечения ¹³⁷Cs из щелочных высокоактивных отходов.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования сорбционного извлечения радионуклидов цезия из реального раствора щелочных высокоактивных отходов. В работе использовались неорганический сорбент Ферсал и резорцинформальдегидная смола РФС-и. Сорбция велась в динамическом режиме с оценкой

устойчивости сорбционных характеристик в повторяющихся циклах «сорбция-десорбция».

Экспериментальная часть

При проведении работы использовали следующие сорбенты:

– Ферсал – неорганический композиционный сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля на силикагелевой матрице. Сорбент представляет собой гранулы неправильной формы зеленого цвета с размером зерен от 0,25 до 3,0 мм. Опытный лабораторный образец синтезирован в ИФХЭ РАН;

– РФС-и – органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. Сорбент представляет собой гранулы неправильной формы черного цвета с размером зерен от 0,25 до 1,0 мм. Опытный лабораторный образец, синтезирован и предоставлен для испытаний ИХ ДВО РАН, г. Владивосток.

Изображения используемых сорбционных материалов, полученных с применением сканирующего электронного микроскопа PhenomXL, представлены на рис. 1.

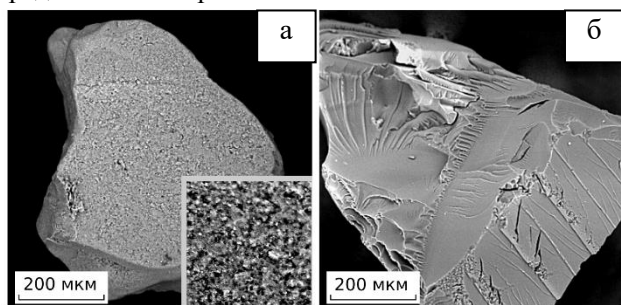
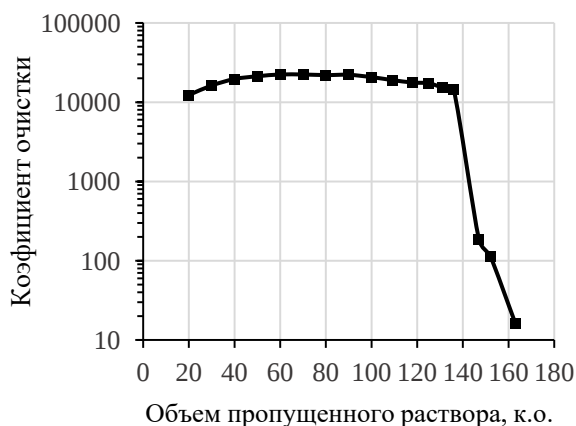


Рис. 1 Изображение используемых сорбционных материалов: а – Ферсал, б – РФС-и



Результаты анализа исходного раствора ВАО после фильтрации от технологических примесей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа исходного раствора ВАО

A_{Cs-137} , Бк/дм ³	A_{Cs-134} , Бк/дм ³	C_{Cs} , мг/дм ³	Сухой остаток, г/дм ³	NaOH, г/дм ³
$2,55 \cdot 10^{10}$	$3,85 \cdot 10^7$	50	336	110

Эксперименты по сорбционному извлечению цезия проводили в динамических условиях. Исследования проводили при температуре окружающей среды, на колонках с соотношением $H:D = 4:1$ и объемом сорбента 1 см³. Скорость фильтрации раствора на стадии сорбции и последующих стадиях промывки, десорбции и регенерации составляла от 3,0 до 4,0 к.о./ч.

Извлечение цезия с сорбента Ферсал проводили десорбирующим раствором с молярной концентрацией азотной кислоты 8 моль/дм³. Извлечение цезия с сорбента РФС-и проводили раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³. Регенерацию сорбента РФС-и между циклами проводили раствором NaOH с молярной концентрацией 1 моль/дм³. Между основными стадиями сорбенты промывали дистиллированной водой в количестве 10 к.о. Активность ¹³⁷Cs в растворах определяли на полупроводниковом спектрометре энергии гамма-излучения СЕГ-1 КП-ИФТП.

Сорбционные кривые извлечения ¹³⁷Cs из щелочных ВАО на сорбенте Ферсал представлены на рис. 2.



Рис. 2 Сорбционные кривые извлечения ¹³⁷Cs из щелочных ВАО на сорбенте Ферсал

Сорбент Ферсал продемонстрировал высокую эффективность работы в режиме однократного использования. Продолжительность фильтроцикла на первом цикле сорбции сорбента Ферсал до наступления 1 % проскока составило 150 к.о, при этом максимальное значение коэффициента очистки достигло значения $2,2 \cdot 10^4$. Динамическая обменная емкость сорбента Ферсал до 1 % проскока ¹³⁷Cs составила 7,3 мг/см³.

При проведении десорбции основная часть цезия вымывается при пропускании 6 к.о. десорбирующего раствора. Степень десорбции по отношению к сорбированной активности при пропускании 6 к.о. составляет 78 %.

Сорбционные кривые извлечения ¹³⁷Cs из щелочных ВАО в двух циклах на сорбенте РФС-и представлены на рис. 3.

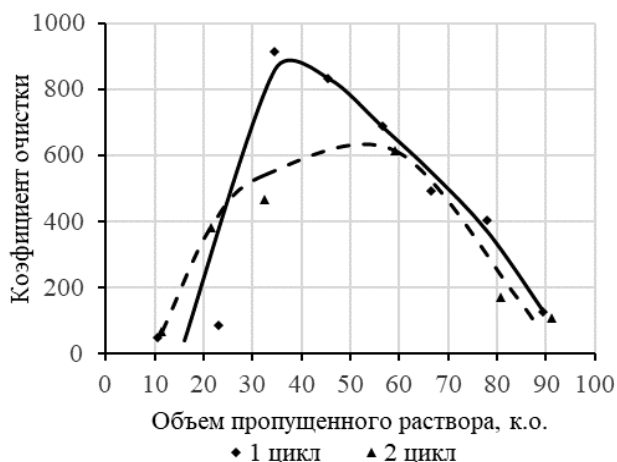


Рис. 3 Сорбционные кривые извлечения ^{137}Cs из щелочных ВАО на сорбенте РФС-и

Продолжительность фильтроцикла на сорбенте РФС-и до наступления 1 % проскока составило 74 к.о., максимальное значение коэффициента очистки достигло значения $9,1 \cdot 10^2$. Динамическая обменная емкость сорбента РФС-и до 1 % проскока ^{137}Cs на первом цикле составляет $4,8 \text{ мг/см}^3$, на втором – $4,5 \text{ мг/см}^3$. На протяжении двух циклов сохранялись основные сорбционные характеристики сорбента, однако, на третьем цикле произошло резкое снижение эффективности очистки.

Во время десорбции основная часть цезия вымывается при пропускании 9 к.о. десорбирующего раствора. После первого цикла сорбции степень десорбции по отношению к сорбированной активности составила 84 %. После второго цикла сорбции отмечено падение степени десорбции до 47 %.

На третьем сорбционном цикле наблюдается критическое падение эффективности очистки на сорбенте РФС-и, которое вероятно связано с длительным перерывом (более 48 часов) между окончанием стадии сорбции и началом десорбции.

Данный процесс усугубляется накоплением ^{137}Cs смолой вследствие низкой эффективности десорбции.

Заключение

Сорбент Ферсал позволяет обеспечить очистку щелочных ВАО от ^{137}Cs на 3-4 порядка, обеспечивая требуемый уровень активности растворов при последующем их цементировании. Исследованный сорбент рассматривается в качестве наиболее перспективного материала для очистки щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк» от радионуклида ^{137}Cs .

Список литературы

- 1 Mark R. Duignan & Charles A. Nash. Removal of cesium from Savannah River site waste with spherical resorcinol formaldehyde ion exchange resin: experimental tests / Separation Science and Technology. – 2010. – V. 45. – No. 12-13. – P. 1828-1840. – DOI: 10.1080/01496395.2010.493105
- 2 Neguib M. Hassan & Kofi Adu-Wusu. Cesium removal from Hanford tank waste solution using resorcinol-formaldehyde resin / Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2005. – V. 23. – No. 3. – P. 375-389. – DOI: 10.1081/SEI-200056519
- 3 Козлов П.В., Ремизов М.Б., Логунов М.В. и др. Сорбционное извлечение цезия из модельных щелочных ВАО на резорцинформальдегидных смолах отечественного производства // Вопросы радиац. безопасности. – 2017. – № 1. – С. 34–41.
- 4 Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлов П.В. и др. Извлечение цезия из модельных растворов щелочных высокоактивных отходов на неорганическом ферроцианидном сорбенте марки «Ферсал» // Вопросы радиац. безопасности. – 2022. – № 3. – С. 20–27.
- 5 Milyutin, V.; Nekrasova, N.; Kozlov, P.; Slobodyuk, A.; Markova, D.; Shaidullin, S.; Feoktistov, K.; Tokar, E.; Tutov, M.; Egorin, A. Removal of Cs-137 from Liquid Alkaline High-Level Radwaste Simulated Solution by Sorbents of Various Classes / Sustainability. – 2023. – V. 15, 8734. – DOI: 10.3390/su15118734.

УДК 581.143

Мельник О.Е., Школин А.В., Гринченко А.Е.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ И БЕНЗОЛТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Мельник Ольга Евгеньевна – студентка, старший лаборант, o.e.melnik@bk.ru;

Школин Андрей Вячеславович – к.х.н., в.н.с.;

Гринченко Александр Евгеньевич – аспирант, техник 1-й категории.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4.

В работе синтезировали металл-органическую каркасную структуру на основе иттрия и бензолтрикарбонической кислоты, обладающую высокими значениями площади поверхности ($840 \text{ м}^2/\text{г}$), объема микропор ($0,36 \text{ см}^3/\text{г}$), адсорбции водорода (2,8 масс. %) и высокой термической устойчивостью (200°C). Полученный образец является перспективным адсорбентом для аккумулялирования водорода.

Ключевые слова: адсорбция, углекислый газ, металлоорганическая каркасная структура.

DEVELOPMENT OF THE BASIC TECHNOLOGY FOR THE SYNTHESIS AND FUNCTIONALISATION OF METALL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON YTTRIUM AND BENZOLTRICARBOXYLIC ACID FOR HYDROGEN STORAGE

Melnik O.E., Shkolin A.V., Grinchenko A.E.

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Prospect, 31, build. 4, 119071, o.e.melnik@bk.ru

A metal-organic framework structure based on yttrium and benzoltricarboxylic acid was synthesized in this work, possessing high values of surface area ($840 \text{ m}^2/\text{g}$), micropore volume ($0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$), hydrogen adsorption (2,8 mass %) and high thermal stability (200°C). The obtained sample is a promising adsorbent for hydrogen accumulation.

Keywords: adsorption, carbon dioxide, organometallic framework structure.

Введение

В настоящее время воздействие углекислого газа на окружающую среду является одной из ключевых проблем для экологии, так как этот парниковый газ, способствует глобальному потеплению и изменению климатических условий. Выбросы CO_2 могут привести к различным последствиям, таким как повышение уровня океанов и изменение режима осадков [1]. Поглощение CO_2 океаном приводит к подкислению воды, что негативно сказывается на морских экосистемах [2]. Кроме того, выбросы углекислого газа из различных источников (промышленность и транспорт), приводят к росту концентрации CO_2 в атмосфере, что вызывает негативные последствия для здоровья человека и окружающей среды [1]. Эти факторы подчеркивают необходимость принятия мер по снижению выбросов углекислого газа и переходу к более экологически чистым источникам энергии для смягчения воздействия на окружающую среду.

Водород – идеальный энергоноситель, поскольку при его сгорании полностью отсутствуют загрязняющие вещества и он обладает потенциально высоким содержанием энергии в расчете на массу [3].

Преимущества использования водорода в качестве топлива:

1. Водород является очень эффективным и энергетически плотным источником топлива по сравнению с бензином. Он высвобождает 142

мегаджоулей энергии на килограмм, в то время как бензин всего 46 [4].

2. Автомобили на водородных топливных элементах не выделяют вредные вещества, а лишь водяной пар и теплый воздух. Это делает водород экологически чистым источником топлива [5].

3. Использование водорода позволяет снизить выбросы углекислого газа, что важно для сокращения воздействия на климат [5].

Эти преимущества подчеркивают значимость использования водорода в качестве топлива для снижения загрязнения окружающей среды и увеличения энергетической безопасности.

Недостатки использования водорода в качестве топлива:

1. Если водород производится из невозобновляемых источников, он может вызывать загрязнение. Более 96% производства водорода в настоящее время происходит из невозобновляемых источников, таких как природный газ или уголь, что приводит к значительным выбросам парниковых газов [6].

2. Водород имеет низкую плотность, что требует большого объема для хранения достаточного количества энергии. Это создает проблемы в плане пространства, инфраструктуры и стоимости. Кроме того, водород взрывоопасен и требует специализированных мер безопасности [7].

3. В настоящее время стоимость производства водорода превышает теоретическую прибыль от его использования в качестве топливного элемента,

поэтому адсорбция водорода из других систем является более экономически выгодным способом его получения [8].

Эти недостатки подчеркивают важность решения проблем хранения и транспортировки водорода для более широкого применения в качестве топлива и реализации его потенциала как чистого и устойчивого источника энергии.

Для хранения водорода наиболее перспективными на сегодняшний день являются адсорбенты МОКС (металл-органические каркасные структуры), которые в последнее время представляют обширную область для исследований [9].

Металл-органические каркасные структуры образуются из ионов металлов и связывающих их органических лигандов. Основными характеристиками МОКС являются большие значения площади поверхности и объема микропор, заполняемых по механизму объемного заполнения. МОКС можно сконструировать для использования в специфических условиях, таких как: повышенные давления и сверхкритические температуры. МОКС обладают подходящей регулярной пористой структурой и имеют дополнительные адсорбционные центры в сравнении с углями, благодаря чему МОКС на основе разных металлов и лигандов являются перспективными адсорбентами для различных газов [9].

Наиболее распространенный метод синтеза МОКС - сольвотермический, где кристаллы медленно вырастают из горячего раствора. МОКС конструируются из мостиковых органических лигандов, которые остаются неизменными в течение синтеза [10].

МОКС на основе иттрия отличаются монопористостью и высокой селективностью по водороду, что делает их перспективными адсорбентами для H_2 .

Материалы и методы

Реагенты:

- Гексагидрат нитрата иттрия (III), 99,9%, $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$
- 1,3,5 – Бензолтрикарбоновая кислота, 98%, $C_9H_6O_6$ (H_3BTC)
- N,N-Диметилформамид, 99%, C_3H_7NO
- Ледяная уксусная кислота, 99,8%, CH_3COOH

Методика синтеза: навеску гексагидрата нитрата иттрия $m(соли)$ и 1,3,5 – бензолтрикарбоновой кислоты $m(к-ты)$ растворяли в ДМФА и воде. После приливания по каплям раствора кислоты к раствору соли к смеси добавляли раствор уксусной кислоты. Затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 часов, при температуре $\sim 120^\circ C$. Осадок вместе с остатками растворителя переносили в автоклав и помещали в печь на ~ 24 часа, при температуре синтеза t . После чего образец подвергался промывке подогретым ДМФА 150 ± 10 мл ($70^\circ C$). После промывки образец сушили в течение суток при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу ($120^\circ C$) также в течение суток.

Результаты

В ходе разработки методики был получен воспроизводимый оптимальный образец, для него делали СЭМ-снимок.

Анализ структуры МОКС

Как видно на микрофотографии образца (рис. 1), Y-BTC имеет структуру в виде отдельных игольчатых кристаллов со средним размером 30-50 мкм.

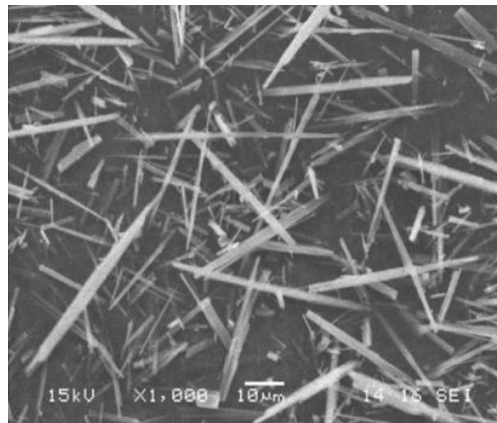


Рис. 1. СЭМ образца Y-BTC

Анализ пористой структуры МОКС

Для анализа пористой структуры синтезированных MOF использовали метод низкотемпературной адсорбции азота. Экспериментальные измерения адсорбции азота при 77 K выполняли с использованием анализатора пористой структуры Autosorb iQ. Структурно-энергетические характеристики МОКС определяли по изотерме адсорбции/десорбции стандартного пара азота при 77 K на анализаторе пористой структуры Quantachrome IQ.

Измерение адсорбции водорода

На рис. 2 представлена зависимость адсорбции водорода на полученном образце от давления при 77 K. Можно заметить, что образец с использованием уксусной кислоты в качестве модулятора (образец 2) является лучшим среди МОКС марки Y-BTC и других аналогов.

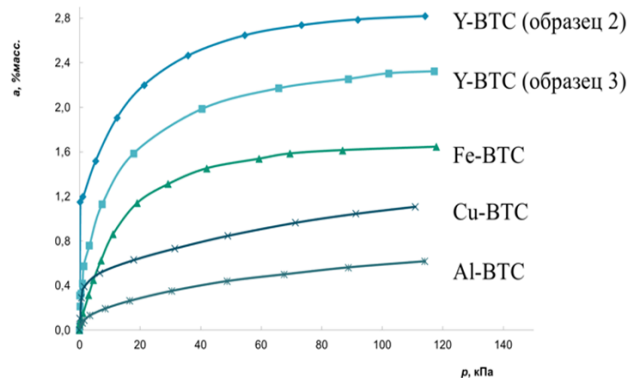


Рис. 2. Адсорбция водорода при 77 K на образце Y-BTC

Выводы

В ходе работы было выяснено, что добавление уксусной кислоты в качестве модулятора увеличивает выход только при масштабах лабораторно синтеза,

для масштабирования методики синтеза данный способ не подходит. Осуществлён контроль воспроизводимости методики синтеза, измерены и посчитаны структурно-энергетические характеристики (СЭХ) полученных образцов. Полученные адсорбенты для адсорбции водорода являются перспективным направлением для изучения и масштабирования методики синтеза.

Список литературы

1. Z. Qin. The Impact of CO₂ Emission on Climate Change: Evidence from Sea Level// E3S Web of Conferences. – 2023. – 424, 03013. doi.org/10.1051/e3sconf/202342403013
2. S. C. Doney, D. S. Busch, S. R. Cooley, and K. J. Kroeker. The impacts of ocean acidification on marine ecosystems and reliant human communities// Annual Review of Environment and Resources. – V. 45. – 2020.
3. M. Hirscher, L. Zhang, and H. Oh. Nanoporous adsorbents for hydrogen storage// Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2023. – V. 129. – № 2. – p. 1–10.
4. I. Vinoth Kanna and P. Paturu. A study of hydrogen as an alternative fuel// International Journal of Ambient Energy. – 2020. – V. 41. – №12. – p.1–8.
5. J. Kurtz, S. Sprik, and T. H. Bradley. Review of transportation hydrogen infrastructure performance and reliability// International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – №23. – p.12010-12023.
6. Hydrogen as s fuel: the pros and cons. 2024. Available//— URL: <https://www.pirelli.com/global/en-ww/road/cars/hydrogen-as-a-fuel-the-pros-and-cons-53908/>
7. Juan Antonio Roldan Garcia. Unveiling disadvantages hydrogen fuel: comprehensive analysis//— URL: <https://www.ingenieroemprendedor.com/english/blog/unveiling-the-disadvantages-of-hydrogen-fuel-a-comprehensive-analysis/>
8. Clean Energy: Advantages and Disadvantages of Hydrogen Cars. Accessed: May 14, 2024. Available: <https://www.bbva.ch/en/news/clean-energy-advantages-and-disadvantages-of-hydrogen-cars/>
9. Баркова М.И. Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров. Автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: ФГБУН «Институт органической химии им.Н.Д. Зелинского» РАН, 2014. – 25 с.
10. X. W. Zhu, D. Luo, X. P. Zhou, and D. Li. Imidazole-based metal-organic cages: Synthesis, structures, and functions //Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – V. 455. doi: 10.1016/j.ccr.2021.214354.

УДК 544.72

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПОЛНОРАЗМЕРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТАНА С АКТИВНЫМ ТЕРМОРЕГУЛИРОВАНИЕМ

Меньщиков Илья Евгеньевич – к.х.н., в.н.с.

Чугаев Сергей Сергеевич – м.н.с.

Шелякин Игорь Дмитриевич – м.н.с.

Школин Андрей Вячеславович – к.х.н., в.н.с.

Фомкин Анатолий Алексеевич – д.ф.-м.н., зав. лаб.

Лаборатория сорбционных процессов им. М. М. Дубинина,

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»

Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект, д.31. корп.4, e-mail: i.menshchikov@phyche.ac.ru

Вопросы терморегулирования оказывают критическое влияние на емкость и эффективность работы перспективных систем адсорбированного природного газа (АПГ) ввиду возникновения значительных тепловых эффектов при сорбции и десорбции. В работе проведено численное моделирование процессов тепло- и массообмена при заправке и выдаче метана из полноразмерного адсорбционного аккумулятора, заполненного высокоплотным формованным углеродным нанопористым адсорбентом, с различными системами терморегулирования – трубного осевого типа без ребер (с газовым зазором и без него), с поперечными и продольными ребрами при различных режимах выдачи газа (расходы 1–8 кг/ч). Показано, что увеличение длительности заправки в малорасходном режиме приводит к получению дополнительной емкости системы АПГ, однако итоговая эффективность в конце цикла заправка-выдача определяются эффективностью системы терморегулирования и режимом выдачи газа. Наиболее эффективной системой терморегулирования с позиции интенсификации теплообмена оказалась система с продольными ребрами, которая обеспечивает величину коэффициента теплопередачи между теплоносителем и адсорбентом выше в среднем в 1,5 и 13,5–18 раз по сравнению системой с поперечными ребрами и системой трубного типа без ребер, соответственно.

Ключевые слова: адсорбция, микропоры, термодинамика адсорбции, адсорбционный аккумулятор, энергетика

SIMULATION OF CYCLIC OPERATION PROCESSES OF FULL-SIZE METHANE ADSORPTION STORAGE TANK WITH ACTIVE THERMAL CONTROL

Menshchikov I.E., Chugaev S.S., Shelyakin I.D., Shkolin A.V., Fomkin A.A.

M.M. Dubinin Laboratory of sorption processes, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Russia, 119071, Moscow, Leninsky prospect, 31. b. 4.

Thermal management issues have a critical impact on the capacity and performance of advanced adsorbed natural gas (ANG) systems due to significant thermal effects during sorption and desorption. The work carried out numerical modeling of heat and mass transfer processes during the filling and dispensing of methane from a full-size adsorption accumulator filled with a high-density molded carbon nanoporous adsorbent, with various thermal control systems - axial pipe type without ribs (with and without a gas gap), with transverse and longitudinal ribs at different gas delivery modes (flow rates 1–8 kg/h). It has been shown that increasing the duration of refueling in low-flow mode leads to additional capacity of the ANG system, however, the final efficiency at the end of the charge-discharge cycle is determined by the efficiency of the thermal control system and the gas dispensing mode. The most effective thermal control system from the standpoint of intensifying heat transfer turned out to be a system with longitudinal fins, which provides a heat transfer coefficient between the coolant and the adsorbent higher on average by 1.5 and 13.5–18 times compared to a system with transverse ribs and a pipe-type system without fins, respectively.

Key words: adsorption, micropores, thermodynamics of adsorption, adsorption accumulator, energy.

Технология адсорбционного аккумулирования в настоящее время является одним из наиболее актуальных направлений развития систем хранения энергетически важных газов, таких как природный газ и водород [1]. Однако, процессы адсорбции и десорбции сопровождаются выделением и поглощением теплоты соответственно, что приводит к существенному изменению температуры адсорбента [2] в процессе заправки и выдачи природного газа из адсорбционного аккумулятора, что неминуемо сказывается на эффективности работы подобных

систем. Так, отсутствие заложенных механизмов сброса теплоты при заправке и подвода теплоты при выдаче газа снижают эффективность (количество газа, пробег) данных систем примерно в 1,5–2 раза в зависимости от термодинамических условий работы системы [3], что особенно проявляется при "быстрой" заправке и выдаче газа [4, 5]. Таким образом, терморегулирование адсорбционных аккумуляторов – одна из наиболее приоритетных задач, стоящая перед разработчиками систем АПГ.



Рисунок 1. Виды конструкций аккумулятора АПГ с разными системами терморегулирования в виде трубного внутреннего теплообменного аппарата без оребрения с газовым каналом (а), без газового канала (б), с поперечными (в) и продольными ребрами (г).

В рамках исследования разработана трехмерная математическая модель для исследования процессов тепло- и массообмена при заправке и выдаче газа из полноразмерного резервуара АПГ, снаряженного монолитным углеродным адсорбентом, и сравнения эффективности различных систем его терморегулирования с циркуляцией теплоносителя. Модель основана на «энтальпийном» подходе, независимом от направления термодинамических процессов в адсорбционном слое. Результаты математического моделирования удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным и адекватно описывают процессы тепло- и массообмена в резервуаре АПГ. Моделирование терморегулируемого процесса заправки включало в себя наполнение метаном резервуара АПГ до давления 70 бар и последующего его термостатирования при этом давлении (т.е. при охлаждении в систему непрерывно поступают дополнительные порции газа для поддержания постоянного давления) с помощью различных систем терморегулирования до определенной емкости. Моделирование выдачи газа осуществляли с расходами 1, 2, 4 и 8 кг/ч до остаточного давления 1,5 бара.

За счет применения систем терморегулирования полная удельная объемная емкость адсорбента в конце процесса заправки достигала $170 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, что на 29,8 % больше, чем при адиабатном режиме за счет значительного снижения температуры адсорбента. Так, средняя температура адсорбента при этом уменьшилась с 71°C для системы без терморегулирования до $13,4\text{--}50,2^\circ\text{C}$ в зависимости от емкости системы в конце процесса заправки. При этом терморегулирование при выдаче газа обеспечило преимущество в зависимости от расхода выдачи до 32,3–47,2 % по активной емкости по сравнению с адиабатным режимом.

В целом показано, что наиболее эффективным вариантом системы терморегулирования является система с продольными ребрами, использование которой уменьшает время заправки до полной емкости ($170 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$) в 1,6 раз по сравнению с системой с поперечными ребрами, в 6,4 раза по сравнению с

системой без ребер с газовым каналом. В случае сравнении с системой без оребрения и газового канала, время заправки снижается почти в 8 раз, а пиковая средняя температура адсорбента уменьшается на 19°C (рис.1).

Разработанные подходы и полученные результаты являются важными с научной и практической точки зрения, так как позволяют оптимизировать параметры энергонасыщенных адсорбционных систем аккумулирования газов на стадии разработки цифровых двойников реальных систем и процессов под конкретное применение.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, Грант № 24–79–00135.

Список литературы:

1. M.M. Deegan, M.R. Dworzak, A.J. Gosselin, K.J. Korman, E.D. Bloch, Gas storage in porous molecular materials. *Eur. J. Chem.* 27 (2021) 4531–4547. <https://doi.org/10.1002/chem.202003864>.
2. A. Saez, M. Toledo, Thermal effect of the adsorption heat on an adsorbed natural gas storage and transportation systems, *Appl. Therm. Eng.* 29 (2009) 2617–2623. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.10.020>.
3. Y. Wang, G.P. Lithoxoos, R.M. Othman, Heat removal for adsorbed natural gas storage: lab to industrial scale, *Energy Fuels* 34 (2020) 16109–16118. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03166>.
4. M.J. Prosniewski, T.A. Rash, E.W. Knight, A.K. Gillespie, D. Stalla, C.J. Schulz, P. Pfeifer, Controlled charge and discharge of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank, *Adsorption* 24 (2018) 541–550. <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9961-2>.
5. J.C. Santos, J.M. Gurgel, F. Marcondes, Numerical simulation of fast charge of natural gas on activated carbon in conjunction with variable velocity, *Appl. Therm. Eng.* 90 (2015) 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.05.091>.

УДК 544.723:553.578

Митрошина А.А., Алехина М.Б., Убаскина Ю.А.

АДСОРБЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ГРАНУЛИРОВАННОМ ДИАТОМИТЕ

Митрошина Арина Андреевна, магистрантка 1-го года обучения факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Алехина Марина Борисовна, д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, mbalekhina@yandex.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Убаскина Юлия Александровна, д.т.н., ведущий эксперт Курчатовского комплекса химических исследований НИЦ Курчатовский институт, baseou@yandex.ru;

Курчатовский комплекс химических исследований НИЦ Курчатовский институт, Россия, Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, дом 1.

Определены изотермы адсорбции органических красителей и неионогенного поверхностно-активного вещества из водных растворов при 20 °С на гранулированном диатомите, полученном на основе карьерного диатомита Инзенского месторождения. Показано, что гранулированный адсорбент из диатомита может применяться в очистке воды в качестве фильтрующей загрузки, позволяющей снизить нагрузку на угольные фильтры.

Ключевые слова: диатомит, адсорбция из водных растворов, органические красители, неионогенные поверхностно-активные вещества.

ADSORPTION OF SYNTHETIC DYES AND NONIONIC SURFACTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON GRANULAR DIATOMITE

Mitroshina A.A.¹, Alekhina M.B.¹, Ubaskina, J.A.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Kurchatov Complex of Chemical Research at the Kurchatov Institute Research Center, Moscow, Russian Federation

The isotherms of adsorption of organic dyes and nonionic surfactant from aqueous solutions at 20 °C on granular diatomite obtained on the basis of quarry diatomite of the Inzen origin were determined. It is shown that the granular adsorbent from diatomite can be used in water purification as a filter load, which reduces the load on carbon filters.

Keywords: diatomite, adsorption from aqueous solutions, organic dyes, nonionic surfactants.

Введение

В связи с необходимостью очистки воды от тонко растворенных примесей органических соединений, которые в воде диссоциируют на катионы и анионы и в таком виде проходят через все фильтры, попадая в водоемы и загрязняя их, актуален выбор сорбента, способного извлекать органические катионы и анионы из воды на стадии тонкой очистки. Для этих целей применяется большое количество разнообразных природных минеральных сорбентов, среди которых наиболее часто используются минералы и/или содержащие их породы с развитой удельной поверхностью и высокой адсорбционной способностью. Они дешевы, сочетают несколько механизмов сорбции (адсорбцию и адгезию) и могут быть подвержены регенерации. Это делает их использование эффективным в области водоподготовки и очистки сточных вод.

Диатомит – тонкодисперсная высококремнистая порода, которая относится к широко распространенному опал-кристобалитовому сырью, традиционно используемая при получении адсорбентов для очистки различных жидких сред. Преимущество опал-кристобалитовых пород состоит в сочетании доступности, низкой стоимости, высокой пористости и высокой химической инертности

материала, состоящего на 62,8-96,8 мас. % из кремнезема [1].

Диатомит является первичной осадочной опал-кристобалитовой породой, широко распространенной на территории суши, ранее представлявшей собой древние моря и озера. Формирование молодых диатомитов происходит и в настоящее время, на дне озер и морей, так как диатомовые водоросли являются морским планктоном и создают до четверти всего органического вещества планеты. Существуют следующие типы диатомита:

- древние морские месторождения, массивные, содержащие или не содержащие глину и другие примеси;
- месторождения, примыкающие к озерам и рекам, более недавние и возможно сформированные пресноводными диатомовыми водорослями, где встречаются и морские, и пресноводные панцири диатомей;
- месторождения, находящиеся в процессе формирования (болотные, озерные донные отложения). Такие месторождения содержат больше органического материала, чем первые два типа [2].

В работе [2] было предложено использовать в качестве сырья для получения адсорбента для

очистки воды диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области – опал-кristобалитовую породу, состоящую из кремнезема кварца (до 7 %), рентгеноаморфного кремнезема древних панцирей диатомей и глобул опала (около 70 %) и алюмосиликатов глинистой фракции (до 35 %). Было показано, что закономерности, выявленные в процессе исследования Инзенского диатомита, являются общими для опал-кristобалитовых пород других месторождений. Такой вывод позволяет расширить минерально-сырьевую базу для получения адсорбентов на основе опал-кristобалитовых пород [2].

Применение гранулированного адсорбента из диатомита для очистки воды [3] позволяет увеличить проницаемость слоя адсорбента из диатомита. В качестве связующего при получении гранулированного адсорбента может быть использована свободная кремнекислота, которая в достаточном количестве содержится в нативном диатомите. Гранулирование диатомита осуществляется методом окатывания в смесителе с большими сдвиговыми усилиями. Гранулированный адсорбент может быть получен на одной технологической линии с порошковым адсорбентом, влажность которого для гранулирования должна быть увеличена до 33-35 %. Термообработка гранулированного адсорбента из диатомита при 550 °C позволяет достигнуть баланса значений прочности гранул, проницаемости слоя адсорбента и величины адсорбции органических соединений на гранулах. Гранулированный адсорбент характеризуется более развитой транспортной пористостью по сравнению с порошковым адсорбентом. В результате гранулирования диатомита происходит частичное закрытие микропор и мезопор малых диаметров (до 15 нм), в результате чего гранулированный адсорбент становится более крупнопористым, причем доли пор разных размеров практически одинаковые.

В [3] разработан способ получения гранулированного адсорбента на основе диатомита для очистки воды и на его основе проект

лабораторного регламента получения гранулированного адсорбента на основе диатомита.

Подготовка сырья включает измерение влажности карьерного диатомита и порошка тонкодисперсного диатомита. Делают расчеты по массе обоих компонентов, исходя из того, что общая влажность смеси для гранулирования должна составлять 30%. При необходимости, к карьерному диатомиту добавляют расчетное количество воды. Подготовленный карьерный диатомит гранулируют в лабораторном интенсивном смесителе Eirich R02 при 3600 об/мин в течение 0,5 мин, затем при 2000 об/мин в течение 1,5 мин, затем при 1000 об/мин опудривают расчетным количеством порошка тонкодисперсного диатомита в течение 8 мин. Полученные гранулы сушат во вращающейся печи с частотой вращения барабана 2 об/мин при 150 °C. Затем гранулы подвергают термообработке во вращающейся печи с частотой вращения барабана 2 об/мин при температуре 550 °C, охлаждают до температуры 20 °C, классифицируют с помощью набора сит с получением основной фракции – 0,8-2,0 мм (выход ~50%).

Полученный гранулированный адсорбент из диатомита может применяться в очистке воды в качестве фильтрующей загрузки.

Целью данной работы являлось получение изотерм адсорбции органических красителей и неионогенных поверхностно-активных веществ на гранулированном диатомите.

Экспериментальная часть

Характеристики объектов исследования

Гранулированный диатомит получен из карьерного диатомита Инзенского месторождения. Размер гранул 0,8-2,0 мм. Удельная поверхность по БЭТ гранулированного диатомита – $28,62 \pm 0,07 \text{ м}^2/\text{г}$ [3].

Были исследованы органические красители: малахитовый зеленый, генцианвиолет, родамин С, эриохром черный Т. Структурные формулы представлены на рис. 1. Модельные водные растворы красителей готовились в концентрации 5 мг/дм³.

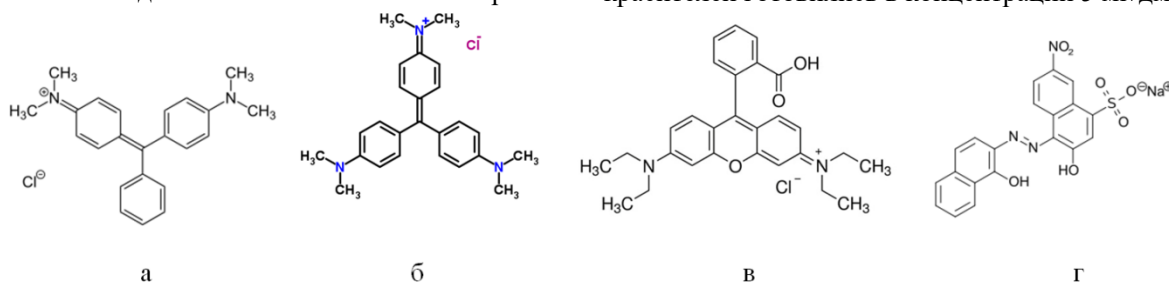


Рис. 1. Структурные формулы использованных красителей: а – малахитовый зеленый, б – генцианвиолет, в – родамин С, г – эриохром черный Т

В качестве неионогенного ПАВ был использован неонол АФ 9-10. Концентрация неонولا АФ 9-10 в модельном растворе составляла 100 мг/л.

Для определения изотерм адсорбции органических веществ на диатомите готовили раствор красителя (или НПАВ). Навеску диатомита массой 15 г в фарфоровой чашке ставили в сушильный шкаф на

прокалку при 200 °C (30 мин нагрев и 1 ч выдержка). В 15 конических колб отбирали 100 мл приготовленного раствора красителя (или НПАВ) и помещали навески диатомита с различной массой. Затем колбы с раствором встряхивали с помощью шейкера до достижения равновесия в системе. После этого гранулы диатомита отделяли от раствора

фильтрованием через фильтр «синяя лента». После центрифугирования пробы раствора определяли в нем остаточное содержание адсорбтива с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ («ЭКРОСХИМ», РФ) при соответствующей длине волны по заранее определенной калибровочной зависимости. Ошибка определения составляла 10 %.

Значение равновесной величины адсорбции рассчитывали по уравнению (1):

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где Γ – равновесная величина адсорбции, m – масса адсорбента; V – объем раствора, c_0 – исходная концентрация адсорбтива; $c_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбтива в растворе после адсорбции.

Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 2.

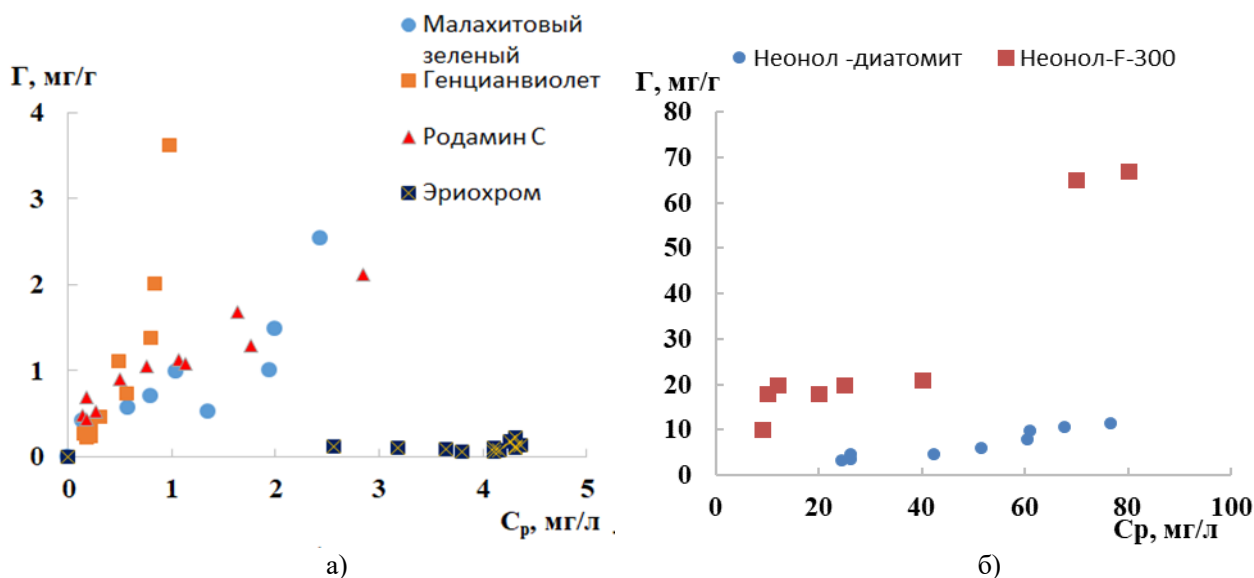


Рис. 2. Изотермы адсорбции органических красителей при 20 °С на диатомите (а) и неонولا АФ 9-10 на диатомите и активированном угле F-300 (б)

Диатомит является гидрофильным адсорбентом, его поверхность заряжена отрицательно, поэтому молекулы катионных красителей (малахитового зеленого, генцианвиолета и родамина С) будут взаимодействовать с поверхностью диатомита за счет дисперсионных, индукционных и специфических сил [4]. Как следует из рис. 2 (а), в исследованном диапазоне концентраций адсорбция катионных красителей на гранулированном диатомите находилась в пределах 2-4 мг/г. Величина адсорбции анионного органического соединения – эриохрома черного на диатомите на порядок ниже: 0,1-0,2 мг/г. Молекулы неонولا АФ 9-10 взаимодействуют с поверхностью полярного адсорбента за счет дисперсионных и индукционных сил [4]. На рис. 2 (б) изотерма адсорбции неонولا АФ 9-10 на диатомите сопоставлена с изотермой адсорбции неонولا на активированном угле F-300. Очевидно, что промышленный микропористый уголь F-300 имеет в 5-6 раз более высокую емкость по неонолу, чем гранулированный диатомит.

Полученный гранулированный адсорбент из диатомита фракции 0,8-2,0 мм может применяться в очистке воды в качестве фильтрующей загрузки. В системах водоподготовки озонированную воду подают на песчаные фильтры, которые заблокированы с угольными фильтрами [5]. Разработанный гранулированный адсорбент из диатомита по своим параметрам не уступает, а по некоторым параметрам превосходит применяемые фильтрующие загрузки,

такие как песок [3]. Таким образом, часть растворенных органических веществ будет адсорбирована на диатомите, что существенно снизит нагрузку на угольный фильтр.

Список литературы

1. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Диатомит/>. Дата обращения 21.06.2024
2. Убаськина Ю.А., Фетюхина Е.Г., Адаев Т.В. Исследование возможности расширения минерально-сырьевой базы для получения адсорбентов на основе опал-кристобалитовых пород // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – № 2. – С. 59-67.
3. Убаськина Ю.А. Физико-химические основы получения адсорбентов из диатомита для очистки различных жидких сред. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: Национальный исследовательский центр "Курчатовский ин-т", 2023. – 32 с.
4. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Учеб. пособие для хим., биол., и химико-технолог. спец. вузов. М.: Высш. шк, 1986. – 360 с.
5. Герасимов М.М. Разработка методов повышения барьерных функций очистных сооружений водопроводов в отношении антропогенных загрязнений. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ОАО «НИИ ВОДГЕО», 2008. – 26 с.

УДК 544.723.2+544.22

Вахрушев Н.Е., Волков С., Михаленко И.И., Ильичева А.А., Подзорова Л.И.

ПОРОШКОВЫЕ СИСТЕМЫ Al_2O_3 – $[\text{ZrYb}(\text{Sm})]\text{O}_2$ КАК АДСОРБЕНТЫ ДИХРОМАТ-ИОНОВ

Вахрушев Николай Евгеньевич – аспирант;

Волков Станислав – студент 1 курса магистратуры;

Михаленко Ирина Ивановна – д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, mikhaleiko_ii@pfur.ru;

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Россия, Москва, 117198, Миклухо-Маклая ул., д. 6.

Ильичева Алла Александровна – научный сотрудник;

Подзорова Людмила Ивановна – ведущий научный сотрудник;

Институт металлургии и материаловедения имени А.А.Байкова РАН, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49

Проведен золь-гель синтез двух серий нанопорошков системы оксид алюминия – диоксид циркония с редкоземельным оксидом иттербия или самария для стабилизации кристаллической фазы ZrO_2 с оптимизацией состава и условий синтеза за счет варьирования температуры синтеза, использования СВЧ сушки и понижения температуры прокаливания. Образцы двух серий сорбентов были исследованы методами РЭМ, БЭТ, РФА, ИКС и ТГ-ДТА. Получены характеристики адсорбционного удаления дихромат-ионов из водного раствора в условиях динамической и длительной адсорбции при комнатной температуре.

Ключевые слова: адсорбция, шестивалентный хром, алюмоциркониевый порошок, иттербий, самарий

POWDER SYSTEMS Al_2O_3 – $[\text{ZrYb}(\text{Sm})]\text{O}_2$ AS ADSORBENTS OF DICHROMATE IONVakhrushev N.E., Volkov C., Mikhaleiko I.I.¹, Ilyicheva A.A.², Podzorova L.I.²¹ Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia² Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Moscow, Russia

Sol-gel synthesis of two series of nanopowders of the aluminum oxide- zirconium dioxide system with rare-earth ytterbium or samarium oxide was carried out to stabilize the crystalline phase of ZrO_2 with optimization of the composition and synthesis conditions by varying the synthesis temperature, using microwave drying and lowering the calcination temperature. Samples of two series of sorbents were examined by methods of SEM, BET, XRD, IRS and TG-DTA. The characteristics of the adsorption removal of dichromate ions from an aqueous solution under conditions of dynamic and prolonged adsorption at room temperature are obtained.

Key words: adsorption, hexavalent chromium, aluminum zirconium powder, ytterbium, samarium

Введение

Очистка сточных вод от ионов шестивалентного хрома, присутствующих в стоках технологических растворов гальванических производств, имеет большое значение, так как все соединения хрома опасны для человека и наносят большой ущерб окружающей среде. С увеличением валентности хрома токсичное действие возрастает, ионы Cr(VI) относятся к 1-ой категории опасных веществ с ПДК 0,001 мг/л [1]. Адсорбционные методы очистки (доочистки) основаны на доступности и низкой стоимости сорбирующего материала с эффективным извлечением загрязняющего вещества.

Цель работы – синтезировать золь-гель методом и протестировать в качестве адсорбентов дихромат-ионов алюмоциркониевые (AZ) нанопорошки с добавлением оксида редкоземельного металла, стабилизирующего тетрагональную фазу диоксида циркония.

Мультиоксидные порошки являются прекурсорами алюмоциркониевой (AZ) керамики. Нами были получены две серии порошков: в серии 1 композит имел состав 50 % Al_2O_3 – 50% $[\text{ZrYb}]\text{O}_2$ с заменой иттербия на самарий, был синтезирован при комнатной температуре, а в серии 2 состав сорбентов

65 % Al_2O_3 – 35% $[\text{ZrYb}]$, синтезированных при разных температурах золь-гель процесса 10, 25 и 60 °. Количество оксида-допанта составляло 3 % от ZrO_2 .

Экспериментальная часть

Порошки получали методом обратного золь-гель синтеза длительностью 1 ч с использованием солей-прекурсоров $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, которые растворяли в воде с последующим добавлением водного раствора аммиака, содержащего поливинилпирролидон. Гидрогели серии 1, были высушены при 180 °C (1 ч) и прокалены при 950 °C (2 ч). Гидрогели серии 2 подвергали СВЧ сушке (6 минут, 600 Вт) с последующим ступенчатым прокаливанием при 500 °C (1 ч) и 800 °C (1 ч). Уменьшение содержания ZrO_2 , сушка в условиях ультразвукового (MW) излучения и пониженные температуры прокаливания в случае сорбентов в серии 2 позволяют сократить длительность стадий и энергозатраты термообработок при получении порошков. Отметим, что состав 65AZYb близок к эвтектике системы оксид алюминия – диоксид циркония с 63 mol % Al_2O_3 .

Было установлено, что поверхность порошков заряжена положительно, значения дзета-потенциала +35 мВ у гидрогелей и +37 мВ у ксерогелей с температурой прокаливания 500 °C, следовательно,

данные системы будут хорошими адсорбентами анионов, в том числе и дихромат-ионов [2].

Данные РФА показали, что в порошках обеих серий диоксид циркония находится в кристаллической форме (моноклинная и псевдокубическая фазы), а оксид алюминия в аморфизированном состоянии.

Адсорбционная активность полученных порошков определялась при комнатной температуре методом спектрофотометрии по уменьшению оптического поглощения водного раствора дихромата калия. В серии 1 длительность адсорбции составляла 48 ч. Аналитическая полоса поглощения – 356 нм. С образцами серии 2 провели кинетические измерения адсорбции дихромат-ионов в течение 10 минут, также определили адсорбцию после выдерживания тех же систем в течение 24 часов.

Образцы серии 1. Сравнивали степень извлечения дихромат-ионов в растворе объемом 10 мл с навеской сорбента 10 мг. Исходную концентрацию дихромат-ионов увеличивали до 300 мкмоль/л. Из рис. 1а видно, что степень извлечения существенно (в 2-3 раза)

больше в случае образцов с иттербием, хотя удельные поверхности порошков отличаются только в 1,5 раза – 52 м²/г у 50AZYb против 35 м²/г у 50AZSm, средний размер частиц 23 и 34 нм соответственно (данные получены методом БЭТ на анализаторе TriStar 3000). Электронно-микроскопические снимки показали наличие агломератов из частиц размером 30-50 нм, что согласуется с текстурными данными метода БЭТ.

Изотермы адсорбции, отнесенной к единице поверхности порошка также демонстрируют большую адсорбцию у образца с иттербием 50% Al₂O₃ – 50% [ZrYb]O₂, кратко обозначенного как 50AZYb. Видно, что на всем интервале равновесных концентраций изотермы имеют сложную форму с ростом удельной адсорбции при $C_{\text{равн}} > 150$ мкмоль/л. Это можно объяснить перестройкой адсорбционного слоя с переходом от двухточечной формы адсорбции к одноточечной (переориентация аниона Cr₂O₇²⁻ с уплотнением адслоя)

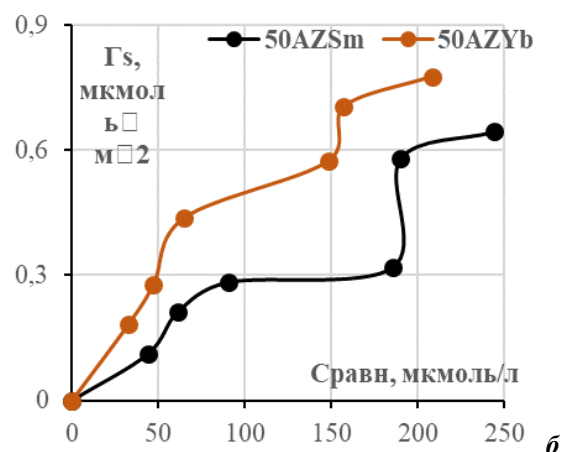
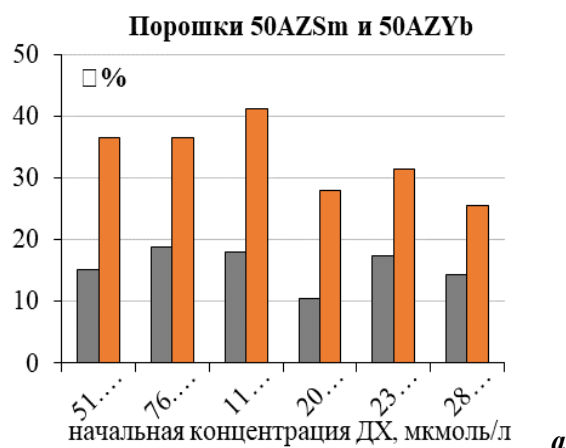


Рис. 1. Степень извлечения дихромат-ионов из растворов с разными начальными концентрациями порошками серии 2 (а) и изотермы адсорбции, отнесенные к единице поверхности сорбента (б)

Начальный участок изотерм адсорбции дихромат-ионов (рис. 1б) можно считать близким к линейному. Значения константы Генри составляют 3,1 (50AZSm) и 6,3 мл·м⁻² (50AZYb) с коэффициентами R² = 0,992 и 0,995 соответственно. Следовательно, влияние катиона редкоземельного металла на адсорбцию дихромат ионов существенное: оно может быть связано как с увеличением прочности связи (теплоты адсорбции), так и изменением энтропийного члена, входящего в константу адсорбционного равновесия K_f для области низких концентраций.

Образцы серии 2. Из результатов исследования порошков методами лазерной седиментации (анализатор Malvern Mastersizer 2000) и растровой электронной микроскопии (TESCAN VEGA 3), приведенных в таблице 1 и на рис. 2, следует, что частицы представлены полидисперсными агломератами неправильной формы. Размер агломератов как средний, так и отдельных фракции имеет тенденцию к уменьшению в ряду образцов с температурами синтеза 25–60–10 °С.

Таблица 1. Результаты лазерной седиментации для порошков серии 1 (диаметры частиц d в мкм)

$t_{\text{згс}}^0$	0.1	0.2	0.5	0.8	0.9	d средний
10°	16.1	32.7	75.9	153	209	97
25°	26.5	50.7	143	320	433	192
60°	27.7	43.2	84.9	158	215	114

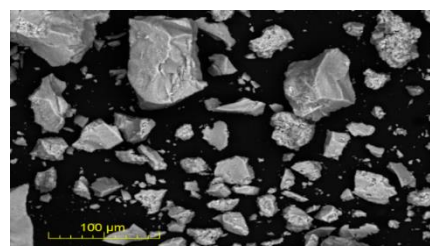


Рис. 2. Морфология частиц

Кинетические кривые адсорбции дихромат-ионов имеют нелинейный вид и хорошо описываются уравнением *псевдо*-второго порядка (рис. 3), из коэффициентов линейной формы которого определяются значения начальной скорости W^0 ,

константы скорости k_2 адсорбции и предельная адсорбция $\Gamma_{\max}$ (емкость монослоя), поскольку вывод уравнения Хо-Маккея (1) основан на модели адсорбции Ленгмюра. Кинетические модели адсорбции из растворов обсуждаются в обзоре [3].

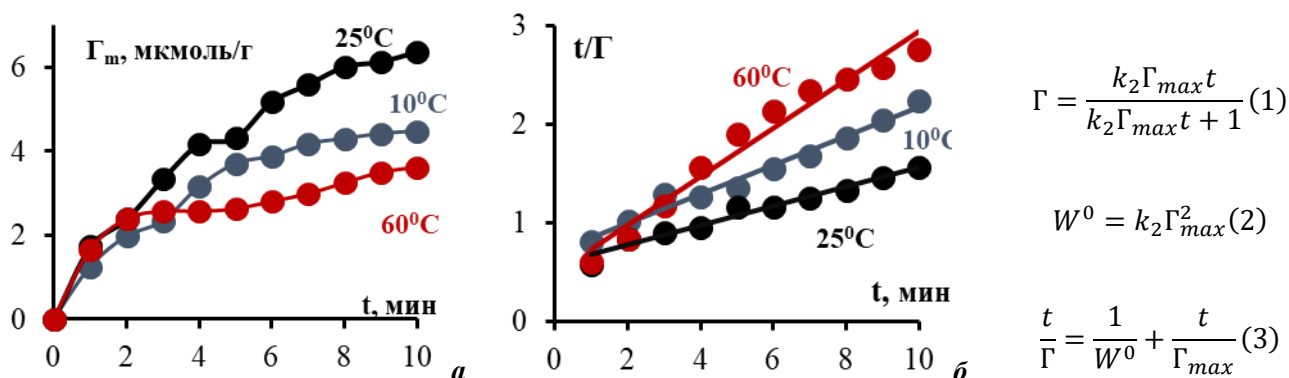


Рис.3. Кинетические зависимости адсорбции дихромат-ионов на порошках 65AZYb-MW-500-800, полученных при разных температурах золь-гель синтеза (а) и их линеаризация (б) в координатах уравнения кинетики адсорбции *псевдо*-второго порядка (формулы 1-3)

Как видно из данных таблицы 2, начальная скорость адсорбции W^0 возрастает в ряду порошков с температурами синтеза 10 – 25 – 60 °С, что прямо пропорционально коррелирует с размерами самых малых агломератов, выделенных жирным шрифтом в табл.1. Эти частицы могут находиться и на поверхности более крупных частиц (иерархическая структура агломератов), согласно данным электронной микроскопии. Из данных кинетики (рис.

3а), а также значений предельной емкости $\Gamma_{\max}$ (таблица 2) видно, что адсорбция увеличивается в ряду порошков серии 2 с температурами синтеза 60 – 10 – 25 °С. Однако, величины длительной адсорбции (24 часа) имеют обратную тенденцию. Этот факт может быть объяснен изменением структуры (набуханием) порошка в водной среде из-за наличия в нем кристаллической воды, что подтверждено ИК спектрами и термогравиметрическим анализом.

Таблица 2. Адсорбция дихромат-ионов на порошках 65AZYb-MW-500+800

Тзгс, °С	Характеристики кинетики адсорбции			24 часа адсорбции
	W^0 , мкмоль·(г·мин) ⁻¹	K_2 , г·(мкмоль·мин) ⁻¹	$\Gamma_{\max}$, мкмоль·г ⁻¹	Γ , мкмоль·г ⁻¹
10	1,43	0,031	6,78	17,1
25	1,83	0,017	10,1	14,0
60	2,03	0,121	4,10	24,0

Заключение.

Показано, что адсорбционная способность полученного методом золь-гель алюмоциркониевого порошка состава 50 мольн. % оксида алюминия и диоксида циркония с термообработками при 180⁰ (сушка) и 950⁰ (прокаливание) больше в присутствии оксида иттербия по сравнению с оксидом самария. Константы Генри линейного начального участка изотерм адсорбции больше в 2 раза, линейность нарушается при высоких концентрациях, что объяснено переориентацией молекул адсорбата.

Установлено, что варьированием температуры золь-гель синтеза образцов состава 65 % Al₂O₃ с иттербием, полученных с быстрой СВЧ сушкой и пониженной температурой ступенчатого прокаливания при 500⁰ и 800 °С, можно получать

AZYb порошки с разными размерными и адсорбционными свойствами в условиях быстрого и длительного извлечения дихромат-ионов.

Список литературы

1. СанПин. 2.1.4.10-74– 01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М. – 2002. – 59 с.
2. Вахрушев, Н.Е., Михаленко. И.И., Подзорова, Л.И.// Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. –2023. – Т. 66. – № 6. – С. 61-68.
3. Brandani, S. Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments //Adsorption. – 2021. – V. 27. – P.353–368 doi.org/10.1007/s10450-020-00258-9

УДК 661.183.2

Мухин В.М.

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Мухин Виктор Михайлович, д. т. н., профессор, начальник лаборатории активных углей,

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

Обоснован магистральный путь защиты биосферы с использованием активных углей. Особый упор сделан на освещение наиболее важных направлений применения активных углей, обеспечивающих экологическую безопасность Российской Федерации, а именно на детоксикацию почв от остатков пестицидов, очистку питьевой воды и сточных вод, очистку отходящих газов мусоросжигательных заводов (МСЗ). Обосновано, что активные угли марки ДАС на основе антрацита с высокой объемной микропористостью ($\text{см}^3/\text{см}^3$) существенно повышают эффективность очистки питьевой воды и сточных вод.

Ключевые слова: экология, активный уголь, детоксикация почв, очистка воды, защита атмосферы, мусоросжигательные заводы.

APPLICATION OF ACTIVE CARBON IN ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY

Mukhin V.M.

Elektrostal Scientific and Production Association "Neorganic", Elektroctal, Russia

The main way of protecting the biosphere with the use of activated carbons (AU) is justified. Special emphasis is placed on the coverage of the most important areas of application of AU that ensure the environmental safety of the Russian Federation, namely, detoxification of soils from pesticide residues, purification of drinking water and wastewater, treatment of waste gases of incinerators (MSZ). It is proved that active coals of the DAS brand based on anthracite with high volume microporosity ($\text{cm}^3 / \text{cm}^3$) significantly increase the efficiency of drinking water and wastewater treatment. Keywords: ecology, activated carbon, soil detoxification, water purification, atmosphere protection, incinerators plants.

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую безопасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьёзным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий, подкисление почв кислотными дождями, загрязнение почв химическими веществами и пестицидами, разливы нефти на суше и море, разрушение атмосферы [1].

Проблемы глобального загрязнения окружающей среды поднимались еще раньше российским учёным, профессором МХТИ им. Д.И.Менделеева Н.В. Кельцевым, предложившим магистральный путь разрешения ситуации. Он писал: «В настоящее время, когда вопрос жизни и смерти стоит уже не только перед армией, но и перед всем человечеством, обеспокоенным катастрофическим загрязнением биосферы, настало время вновь обратиться за помощью к адсорбции – одному из самых эффективных методов защиты окружающей среды от загрязнений» [2].

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 [3].

Активные угли (АУ) – это высокопористые материалы, получаемые в виде зёрен или порошка на основе различного углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней поверхностью (до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (в воздухе, газах, воде и других жидкостях, почве). В качестве исходного сырья для получения таких АУ могут использоваться различные углеродосодержащие материалы.

В таблице 1 приведены основные экологические технологии использования АУ в защите всех частей биосферы: атмосферы, гидросферы, литосферы и самого человека как главного объекта биосферы.

Таблица 1. Экологические технологии использования активных углей

Составляющая биосферы	Направления использования активных углей
Атмосфера	Рекуперация растворителей, санитарная очистка отходящих газов, в т.ч. сероочистка, система газоочистки АЭС, улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом, уничтожение химического оружия, уничтожение твёрдых бытовых отходов, очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха)
Гидросфера	Очистка питьевой воды, обезвреживание сточных вод, переработка жидких радиоактивных отходов, добыча золота и цветных металлов

Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в т.ч. пестицидов, ремедиация почв, зоны санитарной охраны водоисточников
Здоровье человека	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа, производство хим-фарм препаратов, витаминов, антибиотиков, энтеро- и гемосорбция, получение экологически чистой пищи

Наиболее жизненно важные направления применения активных углей, обеспечивающих экологическую безопасность Российской Федерации:

Литосфера. Особо значимая угроза биосфере заключается в снижении плодородия почв и даже полного истощения сельхозугодий в результате техногенной деятельности. Но почв сельхозугодий на планете всего 6% от общей территории суши, причём почти 30 % самых плодородных почв – чернозёмов, принадлежит России. Учитывая, что в конце XXI века на планете будет жить более 10 млрд. человек, защите и реабилитации почв должно быть уделено первостепенное внимание. Только в Российской Федерации почв, загрязнённых пестицидами свыше установленных норм, почти 50 млн. га [4].

Суть углеадсорбционной детоксикации почв, загрязнённых пестицидами, состоит во внесении в загрязнённую почву АУ в виде зёрен или порошка с объёмом микропор 0,20–0,30 см³/г и последующей заделки его на глубину 10–15 см; затем в обработанную углём почву высевают заданную сельскохозяйственную культуру.

Другим важным результатом углесорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растениеводства. Результаты сопоставительных экспериментальных исследований на сельскохозяйственных культурах при их возделывании по обычной технологии и с использованием углеродного адсорбента показали, что внесение активного угля марки «Агросорб» на загрязнённые участки в количестве до 100 кг/га (в случае зерновой культуры ячменя до 200 кг/га) позволяет резко снизить, а в ряде случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растениеводства.

Таким образом, использование активных углей для детоксикации почв путем фиксации находящихся в них остаточных количеств пестицидов и продуктов их полураспада имеют два важных аспекта: повышение урожайности на загрязнённых сельскохозяйственных угодьях в среднем на 20–80 % в зависимости от вида возделываемых культур и обеспечение возможности получения урожая диетической кондиции. По данным ВНИИ

фитопатологии, ожидаемый эколого-экономический эффект от детоксикации почв достигает 500 долларов США с га и только в Московской области может составить до 30 млн. долларов США за год.

Гидросфера. Несмотря на огромные запасы пресной воды на нашей планете, дефицит питьевой воды на Земле постоянно растёт. В настоящее время из 6 млрд. человек населения Земли 1,5 млрд. (т.е. одна четверть) испытывают недостаток питьевой воды (есть данные, что к 2025 г. это число достигнет 2,5 млрд. человек). Прогнозы футурологов говорят, что третья мировая война может начаться не из-за энергоресурсов (нефти и газа), а из-за пресной воды.

С целью удаления основной массы загрязняющих веществ из природных вод используют широкий набор технологических приёмов, включающих углевание (для дезодорации), флотацию, коагуляцию, окисление, отстаивание, фильтрование и финишную сорбцию на гранулированных активных углях [5].

В майском (2018 г.) Указе Президента России В.В. Путина № 204 от 07.05.2018 (п. 7) сказано «о необходимости повышения качества питьевой воды посредством модернизации систем водоснабжения с использованием перспективных технологий водоподготовки».

В настоящее время в АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, Московская область) полностью завершена разработка технологии получения уникального АУ на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Горловского месторождения Кузбасса. После дробления кусков антрацита высеивали требуемую фракцию 1–3 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде диоксида углерода и водяного пара (в соотношении 1:3) при температуре 870 °С, активацию проводили до величины обгара 15%.

В таблице 2 приведены технические характеристики активных углей марки ДАС и промышленных углей АГ-3 (Россия, ОАО «Сорбент», на основе каменного угля марки СС) и GCN 830 (Нидерланды, фирма «Norit», на основе скорлупы кокосового ореха).

Таблица 2. Технические характеристики активных углей

Показатели	АГ-3	ДАС	На основе кокоса GCN 830
Насыпная плотность, г/дм ³	400-500	780	550
Прочность при истирании, %	70-75	80,2	92,0
Содержание золы, %	12-15	2,2	2,4

Объём микропор, - см ³ /г - см ³ /см ³	0,20-0,22 0,09	0,22 0,17	0,34 0,19
Адсорбционная активность по йоду, - мг/г - мг/см ³	650-670 297	600 468	800 400

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объёма в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объёмом микропор на единицу объёма (см³/см³). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится даже на уровне лучшего мирового аналога GCN 830.

Атмосфера. Не менее важный аспект Майского (2018 г. п.7) Указа Президента РФ В.В. Путина о постановке задачи «кардинального снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха в крупных промышленных центрах, в том числе уменьшение не менее чем на 20 % совокупного объёма выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в наиболее загрязнённых городах».

Если рассматривать загрязнение атмосферного воздуха свалочным газом, основными компонентами которого являются сероводород и меркаптаны, то нужно решить просто обратную задачу действия созданного Н.Д. Зелинским противогаса – одеть «противогас» с активным углем на выхлопную трубу мусоросжигательного завода. Собственно, этот подход и реализуется при эксплуатации мусоросжигательных заводов (МСЗ) во всем мире, где в системе газоочистки дозируется пылевидная шихта извести (90 %) и активного угля (10 %).

Здоровье человека. Необходимо отметить роль активных углей в обеспечении безопасности здоровья человека как главного объекта биосферы. Действенным способом, обеспечивающим эффективную нейтрализацию негативного воздействия ряда факторов окружающей среды на человека, является разработка препаратов и методов детоксикации организма, обеспечивающих создание условий для свойственной здоровому индивидууму внутренней экологической чистоты – эндоэкологии. По данным [2], треть населения США ежедневно принимает активный уголь в качестве энтеросорбента. Учитывая, что практически все производства химико-фармацевтических препаратов, витаминов, антибиотиков и других лекарственных средств используют активные угли для их рафинирования или выделения целевых компонентов,

роль активных углей в обеспечении здоровья человека незаменима.

Для реализации описанных выше важнейших углеадсорбционных технологий, обеспечивающих экологическую безопасность России, следует обратить внимание на развитие производства активных углей в нашей стране.

Общий объём производства АУ в мире составляет сегодня 1 млн. 250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5 % годовых. В настоящее время в РФ производится только 3,0 тыс. т в год на единственном оставшемся заводе. Около 25-30 тыс. т в год закупается импортных АУ (США, Голландия, Франция, Китай и др.)

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

Список литературы

1. Мухин В.М., Королёв Н.В. Адсорбция возвращается (роль и место активных углей в обеспечении экологической безопасности) // Безопасная Россия. – 2019. – № 4. – С. 46–49.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. – 511 с.
3. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Берлин: LARLAMBERT Academia Publishing, 2018. – 352 с.
4. Мухин В.М. Активные угли как важный фактор развития экономики и решения экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 24. – С. 309–316.
5. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.

УДК 661.183.2

Нистратов А.В., Курилкин А.А., Клушин В.Н., Мухин В.М.

МЕТОДИКА КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Нистратов Алексей Викторович – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; nistratov.a.v@muctr.ru;

Курилкин Александр Александрович – к.т.н., ст. преподаватель кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; kurilkin.a.a@muctr.ru;

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; klushin.v.n@muctr.ru;

Россия, г. Москва, Миусская пл., 9

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., профессор, начальник лаборатории «АО ЭНПО «Неорганика»; victormukhin@yandex.ru

г. Электросталь, ул. К. Маркса, 4

В статье рассмотрена методика оценки качества активных углей, основанная на переводе их показателей в баллы и вычислении среднего арифметического значения. Вводится понятие объединённый показатель качества, который учитывает одновременно адсорбционные свойства, зольность и прочность материалов и используется для их сравнения. Расчёты проведены на примере активных углей из древесины и полимерных отходов.

Ключевые слова: активные угли, оценка качества

METHOD OF COMPREHENSIVE ASSESSMENT OF THE QUALITY OF ACTIVATED CARBONS

Nistratov A.V., Kurilkin A.A., Klushin V.N., Mukhin V.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers a methodology for assessing the quality of activated carbons based on converting their indicators into points and calculating the arithmetic mean. The concept of a combined quality indicator is introduced, which simultaneously takes into account the adsorption properties, ash content and strength of materials and is used to compare them. Calculations were carried out using the example of activated carbons from wood and polymer waste.

Keywords: active carbons, quality assessment

Введение

Известно, что всё большее распространение во многих отраслях жизнедеятельности человека находит использование адсорбентов, самым распространённым классом являются активные угли. Однако не во всех случаях их потребитель задаётся вопросом об их качестве. Кроме того, результат их применения в конкретном процессе бывает сложно предсказать. С другой стороны, существуют каталоги активных углей и обзорная информация рынка углеродных адсорбентов, в которых приводятся соответствующие требования по механическим, физико-химическим и адсорбционным показателям [1]. В данном каталоге под авторством В.М. Мухина и его коллег представлены также и ссылки на ГОСТ на активные угли и изделия на их основе. Помимо этого, свои пожелания предоставляют и заказчики продукции.

Представленный в работе метод оценки основан на определении средневзвешенного показателя качества активных углей и помогает выделить наиболее подходящие для поставленных целей. В

качестве примера рассмотрим использование этого подхода для сравнения промышленного и лабораторных активных углей на древесной основе и выбора из них оптимального по совокупности свойств.

Экспериментальная часть

Сырьевая основа лабораторных образцов – древесные отходы в виде берёзовых (БО) и сосновых (СО) опилок, а также отходы тары из полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ). Адсорбенты из комбинаций названных отходов изготовлены в результате процессов совместной карбонизации (Карб.) и парогазовой активации (ПГ Акт.) в перечисленных в таблице 1 оптимальных условиях [2], которые подбирались в течение многочисленных экспериментов.

Для оценки качества рассматриваемых углей необходимо измерение как их технических характеристик (табл. 2), так и показателей пористой структуры (таблица 3).

Таблица 1. Оптимальные условия получения карбонизатов и активных углей из растительных отходов

Сырьё для получения адсорбента	Карбонизация			Активация водяным паром		
	Скорость нагрева, °С/мин	Температура выдержки, °С	Время выдержки, мин	Удельный расход пара, кг/кг	Температура активации, °С	Время активации, мин
БО	5	500	30	-		
БО+ПП						
СО						
СО+ПЭ						
БО+ПП АУ	-			22,5	700	10
СО+ПЭ АУ				22,5	700	45
Активный уголь БАУ*	-			15-20 кг/ч на печь*	850-900	-

* данные технологических регламентов

Таблица 2. Технические характеристики карбонизатов и активных углей из растительных отходов и их комбинаций с полимерными отходами

Обозначение адсорбента	Способ получения адсорбента	Выход от растительного сырья, %	Размер частиц (средний), мм	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность при истирании, %	Зольность, %
БО	Карб.	31	3-5	0,036	72	2,7
БО+ПП		62	3-5	0,16	69	0,24
СО		30	3-5	0,036	66	3,8
СО+ПЭ		70	3-5	0,13	90	2,3
БО+ПП АУ*	ПГ Акт.	37	2-4	0,06	76	1,9
СО+ПЭ АУ*		32	2-4	0,085	76	4,2
Активный уголь БАУ		-	1-3,6	<0,24	>60	<6

* Влажность БО+ПП АУ 1,2 %, СО+ПЭ АУ 1,8 %

Таблица 3. Показатели пористой структуры и адсорбционной активности карбонизатов и активных углей из растительных отходов и их комбинаций с полимерными отходами

Обозначение адсорбента	Способ получения	Суммарный объём пор, см ³ /г	Объём микропор, см ³ /г	Объём мезопор, см ³ /г	Объём сорбирующих пор (см ³ /г) по парам			Активность по	
					H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	йоду, %	метиле-новому голубому, мг/г
БО	Карб.	1,39	0,15	0	0,24	0,14	0,13	20	62
БО+ПП	Карб.	1,21	0,126	0,035	0,05	0,75	1,24	24	14
СО	Карб.	1,83	0,11	0,004	0,097	0,13	0,11	29	50
СО+ПЭ канистры	Карб.	1,36	0,08	0,01	0,013	1,03	1,47	29	72
БО+ПП АУ	ПГ Акт.	1,41	0,23	0,02	0,46	0,39	0,40	67	110
СО+ПЭ АУ	ПГ Акт.	2,08	0,23	0,05	0,63	0,52	0,50	71	100
Активный уголь БАУ	ПГ Акт.	1,72	0,24	0,09	0,279	0,33	0,321	110	109

Представление об уровне качества адсорбентов даёт расчёт их объединённого показателя качества (ПК), согласно предложенному авторами подходу [3]. Для его оценки выбраны следующие основные величины: прочность при истирании (П), зольность (А), суммарный объём пор (V_{Σ}), активность по йоду (Хйод) и метиле-новому голубому (Хмг). Перевод абсолютных величин Ха_{бс} в относительные осуществлён с использованием формул:

$$PK_i = (X_{abcs}/X_{max}) \cdot 100 \%, (1)$$

для зольности

$$PK = (1 - X_{abcs}/X_{max}) \cdot 100 \%. (2)$$

Среди многообразия показателей активных углей для расчётов выбраны наиболее важные (ПК1-5), а результаты расчёта объединённого показателя качества полученных адсорбентов по выражению:

$$OPK_{c.a.} = \sum(PK_i)/n, (3)$$

приведены в таблице 4. Стоит отметить гибкость методики: путём экспертных оценок в этот набор могут быть внесены изменения.

Таблица 4. Показатели качества карбонизатов и активных углей из растительных отходов и их комбинаций с полимерными отходами

Обозначение адсорбента	Способ получения адсорбента	Показатели качества, %					
		ПК1 (П)	ПК2 (А)	ПК3 (V _Σ)	ПК4 (X _{йод})	ПК5 (X _{мг})	ОПКс.а.
БО	Карб.	72	82	39	25	28	69
БО+ПП	Карб.	69	98	21	30	6	65
СО	Карб.	66	75	83	36	22	76
СО+ПЭ	Карб.	90	85	36	36	32	76
БО+ПП АУ	ПГ Акт.	76	87	41	84	49	87
СО+ПЭ АУ	ПГ Акт.	76	72	208	89	44	98
Активный уголь БАУ	ПГ Акт.	60	60	172	138	48	96

Результаты комплексной оценки качества адсорбентов позволяют ранжировать их по убыванию ОПК: СО+ПЭ АУ > БАУ > БО+ПП АУ > СО = СО+ПЭ > БО > БО+ПП, количественно обосновывая их выбор в решении конкретных задач.

Заключение

На основе предложенной методики оценки качества видно, что промышленный активный уголь БАУ и адсорбенты из сосновых опилок в комбинации с полиэтиленом по объединённому показателю значительно опережают остальные адсорбенты. Это говорит о эффективности модификации активного угля древесными опилками, что в перспективе может удешевить производство качественных углеродных адсорбентов, с одной стороны, а с другой, сократить количество ежегодно образуемых растительных отходов.

Список литературы

1. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе (номенклатурный каталог). Под общ. ред. Мухина В.М. – М.: ИД «Руда и металлы», 2003 – 280 с.
2. Юмашева Ю.Ю., Кострова П.А., Нистратов А.В., Иванцова Н.А. Сравнительные испытания активных углей и адсорбентов из древесных и полимерных отходов при очистке воды от органических загрязнений. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII, № 12 (274). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. С. 206-208.
3. Нистратов А.В., Курилкин А.А., Клушин В.Н., Мухин В.М. Комплексная оценка качества активных углей. Сборник трудов всероссийского симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», 16 - 20 октября, 2023, Москва: ИФХЭ РАН, 2023. С. 239-242.

УДК 544.723.21

Новикова Л.А. Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жукова Е.А., Дорошенко А.В.

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ФЕРРИТЫ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНОЙ СРЕДЫНовикова Людмила Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и биотехнологии, yonk@mail.ru;

Томина Елена Викторовна – доктор химических наук, доцент, зав.кафедрой химии и биотехнологии;

Молчанова Ольга Николаевна – студент;

Жукова Елизавета Андреевна – студент;

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», 394087, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8,

Дорошенко Алена Владимировна – магистрант;

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1.

В работе исследована сорбционная способность новых высокодисперсных образцов феррита кобальта и феррита цинка в отношении ионов меди в водных растворах CuSO_4 . Сорбенты охарактеризованы методами XRD, БЭТ-адсорбции-десорбции азота, кинетическими и равновесными зависимостями сорбции при варьировании pH, массы сорбента, а также магнитными свойствами. Установлена эффективность извлечения ионов меди сорбентом феррита цинка, возможность регенерации сорбентов раствором HCl и полной магнитной сепарации сорбента феррита кобальта.

Ключевые слова: феррит кобальта, феррит цинка, сорбция, ионы меди, кинетика, регенерация, магнитная сепарация, очистка воды.

HIGHLY DISPERSED COBALT FERRITE AND ZINC FERRITE AS SORBENTS OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS MEDIUMNovikova L.A.¹, Tomina E.V.^{1,2}, Molchanova O.N.¹, Zhukova E.A.¹, Doroshenko A.V.²¹ FSBEI HE Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov,² FSBEI HE Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

The work considers investigation of sorption ability of new highly dispersed samples of cobalt ferrite and zinc ferrite towards copper ions in aqueous solutions of CuSO_4 . Sorbents were characterized by methods of XRD, BET-adsorption-desorption of nitrogen, kinetic and equilibrium dependences of sorption by varied pH, sorbents mass, as well as magnetic properties. It was revealed the efficiency of copper ions extraction by zinc ferrite, possibility for sorbents regeneration by HCl solution and complete magnetic separation of cobalt ferrite sorbent.

Keywords: cobalt ferrite, zinc ferrite, sorption, copper ions, kinetics, regeneration, magnetic separation, water purification.

Введение

Ферриты металлов привлекают исследователей совокупностью таких физических и химических свойств, как полупроводниковые и диэлектрические, оптические и магнитные характеристики, твердость, термическая и химическая стабильность, каталитическая и фотоактивность, сорбционная способность и др. [1, 2]. По химическому составу ферриты представляют собой сложноксидные материалы на основе оксида железа (III) и оксидов двухвалентных металлов, способные кристаллизоваться в различные типы структур (шпинели, граната, гекса- и ортоферрита) [3, 4]. Для ферритов двухвалентных d-элементов характерна структура типа шпинели (MeFe_2O_4 , где $\text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$). Распределение катионов Me^{2+} и Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями в пустотах гранцентрированной кубической ячейки из атомов кислорода различается в структуре нормальной (феррит цинка, феррит кадмия), обращенной (магнетит, ферриты Ni, Co, Mg, Cu) или смешанной шпинели, что определяет физико-химические свойства материала. Многообразие

способов синтеза (соосаждение, гидротермический и сольвотермический синтез, термическое разложение, золь-гель, сонохимический метод, метод цитратного горения [5, 6]), позволяет варьировать морфологию, состав и свойства ферритов и материалов на их основе. Активные центры поверхности ферритов, представленные кислотными, Fe^{3+} , Me^{2+} , основными, O^{2-} (центры Льюиса), а также окислительно-восстановительными центрами, обуславливают их сорбционную способность в отношении неорганических и органических веществ [4, 7]. Благодаря ферромагнитным свойствам, высокодисперсные порошки ферритов заслуживают внимания в качестве магнитных сорбентов, способных к легкой и быстрой магнитной сепарации внешним магнитным полем.

Целью данной работы явилось исследование сорбционной способности высокодисперсных ферритов кобальта и цинка в отношении ионов меди в водных растворах.

Экспериментальная часть

Объекты исследования включали высокодисперсные (40-80 нм) образцы феррита

кобальта (Co-F) и феррита цинка (Zn-F), синтезированные методом цитратного горения из стехиометрических количеств реагентов, аналогично [8]. Методами XRD, адсорбции-десорбции азота охарактеризованы структура и морфология материалов. Сорбционная способность образцов изучена в отношении ионов меди в водных растворах 0,01 н. CuSO_4 при варьировании времени сорбции, pH растворов и соотношения сорбент/раствор при 20 °С. Регенерация сорбентов проводилась 0,1 н. HCl . Возможность магнитной сепарации сорбентов оценивалась качественно при использовании неодимового магнита N42 (Shenzhen Wit Magnet Co., Ltd., China).

Результаты и обсуждение

Синтезированные образцы представлены преимущественно фазой соответствующего феррита

(99 %) с небольшой примесью гематита (1 %). Удельная поверхность, суммарный объем и средний диаметр пор образцов феррита кобальта и феррита цинка составили соответственно 16 и 26 $\text{м}^2/\text{г}$; 3,04 и 3,64 $\text{см}^3/\text{г}$; 21,4 и 5,9 нм.

Согласно кинетическим кривым (рис.1а), равновесие сорбции ионов меди устанавливается в течение 20-40 минут и возрастает при переходе от феррита кобальта к ферриту цинка. Сорбционная емкость образца Zn-F в 2 раза выше емкости образца Co-F, что обусловлено как более высокой удельной поверхностью и объемом пор образца, так и большей активностью поверхности сорбента. Модели кинетики псевдо 2-го порядка имеет наилучшее соответствие при аппроксимации экспериментальных зависимостей.

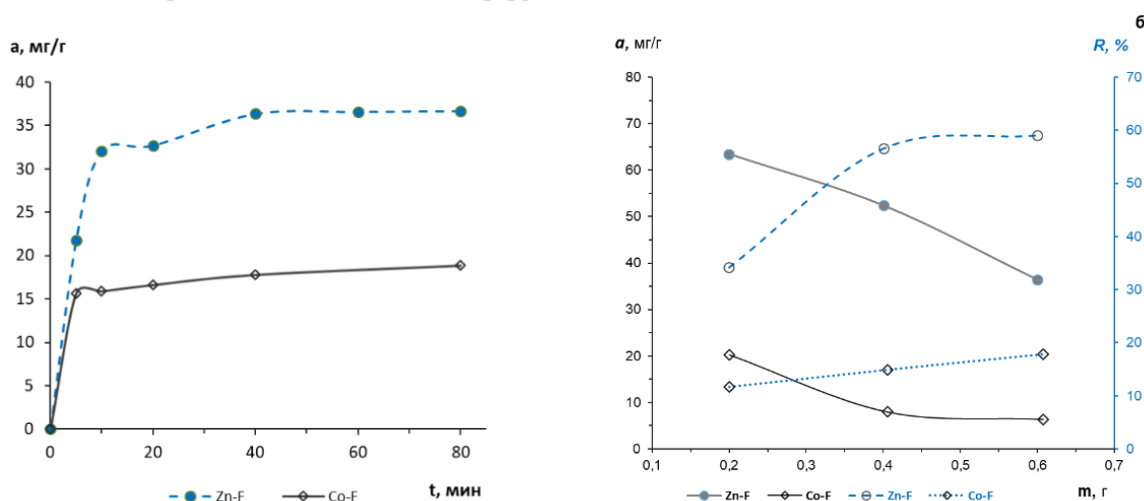


Рис.1. Сорбционная емкость феррита кобальта и феррита цинка к ионам Cu^{2+} в водных растворах: а – кинетические кривые сорбции; б – сорбционная емкость и степень очистки воды при изменении массы сорбента

При снижении значений $\text{pH} < 4,5$ сорбция ионов Cu^{2+} ферритом кобальта существенно снижается (от 18,35 при $\text{pH}=4,5$ до 1,88 $\text{мг}/\text{г}$ при $\text{pH}=2$), что обусловлено конкуренцией ионов H^+ за сорбционные центры сорбентов в сильно кислой среде. В то же время, величина сорбционной емкости феррита цинка ($a=49,88$ $\text{мг}/\text{г}$) проходит через максимум при $\text{pH}=3$, что объясняется перезарядкой поверхности феррита с отрицательной на положительную при снижении pH и подтверждено значениями дзета-потенциала [9].

Оценка технологических характеристик сорбентов в нескольких сорбционных циклах показала, что при повторной сорбции (без регенерации) сорбционная емкость сорбентов постепенно снижается, однако сохраняется достаточно высокой в течение пяти-шести циклов сорбции для феррита цинка и трех-четырех циклов для феррита кобальта. После регенерации сорбентов раствором 0,1 н. HCl емкость снижается в 1,5-2 раза по отношению к исходной величине. При этом повторная регенерация отработанного сорбента Zn-F после каждого сорбционного цикла возобновляет и

сохраняет емкость сорбента постоянной, что указывает на стабильность материала в условиях сорбционного эксперимента. В случае сорбента Co-F сорбционная емкость постепенно падает на 30-40 % при проведении повторной сорбции и повторной регенерации, что свидетельствует о дезактивации поверхности сорбента.

Сравнение значений степени очистки воды, R , %, от ионов меди (рис. 1б) показывает, что более эффективным сорбентом является феррит цинка. При увеличении массы вводимого сорбента степень очистки воды существенно повышается (от 34 до 60 % для феррита цинка). Однако, в случае использования феррита кобальта степень очистки воды повышается незначительно и не обеспечивает эффективного извлечения ионов меди.

Результаты качественной оценки магнитных свойств сорбентов при действии неодимового магнита на водные дисперсии феррита цинка и феррита кобальта свидетельствуют о полной магнитной сепарации феррита кобальта из водной дисперсии равновесного раствора и очищении жидкой фазы, тогда как феррит цинка сепарируется

лишь частично, что обусловлено различием в их магнитных характеристиках.

Заключение

Высокодисперсные сорбенты феррита кобальта и феррита цинка характеризуются различием в сорбционной способности к ионам меди в водной среде, обусловленным отличием в морфологии частиц материалов и физико-химических свойствах поверхности сорбентов. Эффективность извлечения ионов меди из водной среды выше в случае использования феррита цинка, однако его магнитные характеристики уступают таковым для феррита кобальта. Исследованные образцы ферритов металлов могут быть использованы для создания композитных сорбентов, проявляющих магнитную восприимчивость и сорбционное сродство в широком диапазоне.

*Выполнено при финансовой поддержке
Российского научного фонда, грант № 23-23-00122.*

Список литературы

1. Liandi A.R., Cahyana A.H., Kusumah A.J.F., Lupitasari A., Alfariza D.N., Nuraini R., Sari R.W., Kusumasari F.C. Recent trends of spinel ferrites (MFe_2O_4 : Mn, Co, Ni, Cu, Zn) applications as an environmentally friendly catalyst in multicomponent reactions: A review // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023, (7) 100303, <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100303>
2. Sarita P. Patil, Sandhya A. Jagadale, Chapter 6 - Ferrites for electrocatalytic water splitting applications, Editor(s): Rajaram S. Mane, Vijaykumar V. Jadhav, In *Micro and Nano Technologies, Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, Elsevier, 2020, Pages 123-145, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819237-5.00006-7>.
3. Borhan A.I., Ghercă D., Iordan A.R., Palamaru M.N., 2 - Classification and types of ferrites, Editor(s): Jitendra Pal Singh, Keun Hwa Chae, Ramesh Chandra Srivastava, Ovidiu Florin Caltun, In *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Ferrite Nanostructured Magnetic Materials*, Woodhead Publishing, 2023, Pages 17-34, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823717-5.00026-7>.
4. Katoch G., Himanshi, Jasrotia R., Prakash J., Verma A., Kandwal A., Godara S.K., Verma R., Raja V., Kumar G., Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: A brief review, *Materials Today: Proceedings*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.585>.
5. Ivanets A., Prozorovich V., Roshchina M., Kouznetsova T., Budeiko N., Kulbitskaya, Hosseini-Bandegharai A., Masindi V., Pankov V. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups // *Chemical engineering journal*. – 2021. – V. 411. – p.128523. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128523>
6. Tomina E.V., Khodosova N.A., Sinelnikov A.A., Zhabin A.V., Kurkin N.A., Novikova L.A. Influence of the method of formation a nanosized CoFe_2O_4 /nontronite composite on its structure and properties // *Condensed Matter and Interphases*. – 2022. – № 24(3). – p.379-386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>
7. Simonescu C.M., Tătaruș A., Culiță D.C., Stănică N., Butoi B., Kuncser A. Facile Synthesis of Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) Nanoparticles in the Presence of Sodium Bis (2-ethyl-hexyl) Sulfosuccinate and Their Application in Dyes Removal from Single and Binary Aqueous Solutions // *Nanomaterials*. – 2021. – 11 3128. doi: 10.3390/nano11113128.
8. Tomina E., Novikova L., Kotova A., Meshcheryakova A., Krupskaya V., Morozov I., Koroleva T., Tyupina E., Perov N., Alekhina Y. ZnFe_2O_4 /Zeolite Nanocomposites for Sorption Extraction of Cu^{2+} from Aqueous Medium // *AppliedChem*. – 2023. – №3. – p.452-476. <https://doi.org/10.3390/appliedchem3040029>
9. Chakraborty S., Menon D., Varri V.S.A., Sahoo M., Ranganathan R., Zhang P., Misra S.K. Does the doping strategy of ferrite nanoparticles create a correlation between reactivity and toxicity? // *Environ. Sci.: Nano*. – 2023. – №10. – p.1553-1569 DOI: 10.1039/D3EN00076A

УДК 544.526

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л.

АДСОРБЦИЯ β -КАРОТИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА НА ПИЛЛАРНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Бутман Михаил Федорович, д.ф.-м.н., г.н.с. кафедры керамики и электрохимических производств, butman@isuct.ru;

Овчинников Николай Львович, к.х.н., доцент кафедры керамики и электрохимических производств; ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

В работе исследуется эффективность адсорбционной рафинации растительного масла, оцениваемой по адсорбции β -каротина, с использованием различных форм пилларного монтмориллонита, получаемых интеркаляцией крупноразмерных гидроксокомплексов алюминия. Получены кинетические кривые адсорбции при температурах в интервале 20-90 °C при оптимальной дозировке 1 г адсорбента на 20 мл масла. Для их описания использованы модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что сорбционная способность коррелирует с величиной удельной площади поверхности адсорбентов. Определены энтальпии адсорбции, заключенные в интервале 5,6-22,3 кДж моль⁻¹, свидетельствующие о физической природе адсорбции.

Ключевые слова: адсорбционная рафинация, β -каротин, пилларный монтмориллонит, растительное масло, гидроксокомплексы алюминия

ADSORPTION OF β -CAROTENE FROM VEGETABLE OIL ON PILLARED MODIFICATIONS OF MONTMORILLONITE

Butman M.F., Ovchinnikov N.L.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

In this work the efficiency of adsorption refining of vegetable oil, estimated by adsorption of β -carotene, is investigated using different forms of pillared montmorillonite obtained by intercalation of large-sized aluminium hydroxocomplexes. Adsorption kinetic curves were obtained at temperatures in the range of 20-90 °C at an optimum dosage of 1 g of adsorbent per 20 ml of oil. Pseudo-first-order and pseudo-second-order models were used to describe them. It was found that the sorption capacity correlates with the value of specific surface area of adsorbents. The enthalpies of adsorption were determined to be in the range of 5.6-22.3 kJ mol⁻¹, indicating the physical nature of adsorption.

Key words: adsorption refining, β -carotene, pillared montmorillonite, vegetable oil, aluminium hydroxocomplexes

Адсорбционная рафинация (отбелка) растительных масел является одной из главных стадий в технологическом процессе их очистки. На этой стадии происходит адсорбционное выделение свободных жирных кислот, перекисных соединений и компонентов пигментного комплекса, что соответствует основному назначению отбелки, позволяющей снизить цветное число масла. Наиболее распространенным красителем растительного масла является β -каротин, пигмент жёлто-оранжевого цвета с эмпирической формулой $C_{40}H_{56}$ и стержневидной структурой молекул. Отбеливающая способность адсорбентов для пищевых растительных масел чаще всего оценивается по адсорбции именно β -каротина [1].

В промышленности при отбеливании растительного масла широко используются отбельные земли, которые в основном состоят из глинистых минералов (например, бентонита), поверхность которых активирована кислотной обработкой [2]. Однако метод кислотной модификации вызывает коррозию технологического оборудования и уменьшает стабильность масла. Альтернативой химической активации может служить такой способ модификации глин, как пилларинг [3]. Основной операцией пилларинга является интеркаляция

положительно заряженных крупноразмерных полигидроксокомплексов металлов в межслоевое пространство слоистых алюмосиликатов, в частности, монтмориллонита (ММ). Последующий обжиг приводит к образованию нанокристаллитов (пилларов), которые создают периодическую столбчатую структуру, сшивая силикатные слои и одновременно сохраняя их большую раздвижку. Развитая удельная поверхность и регулярное распределение мезопор, а также наличие активных центров различной природы позволяют эффективно применять пилларные материалы для отбеливания растительного масла.

Важнейшей стадией получения пилларного ММ является синтез интеркалянтов – продуктов гидролиза металлов. Наиболее хорошо эта проблема изучена для алюминия, продуктами гидролиза которого являются ионы Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (общепринятое краткое обозначение – Al_{13}). Именно поэтому Al_{13} -пилларный ММ – наиболее популярный материал для отбеливания растительного масла [4].

В последнюю декаду достигнут заметный прогресс в получении новых модификаций Al -пилларного монтмориллонита благодаря использованию при интеркаляции еще более крупных поликатионов, нежели Al_{13} . В частности, в работе [5] в пилларинге

ММ была впервые реализована идея гидротермальной интенсификации гидролиза алюминия, позволяющей синтезировать в больших концентрациях устойчивые «гигантские» катионы $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$ (Al_{30}) - аддукты ионов Кеггина и молекул $Al(OH)_3$, служащих связующим мостиком между Al_{13} . Текстуальные свойства Al_{30} -пилларного ММ и термическая устойчивость его пилларов существенно повышаются по сравнению Al_{13} -пилларным ММ [6, 7]. Кроме того, использование малых добавок церия в качестве комплексообразователя позволяет в процессе согидролиза синтезировать крупноразмерные комплексы на основе четырех и более лигандов Al_{13} . Их использование как интеркалянтов при получении Al/Ce -пилларного ММ приводит к увеличению площади удельной поверхности, базального расстояния d_{001} , суммарного объема пор и фрактальной размерности порового пространства по сравнению с Al_{30} -пилларным ММ. Это позволяет прогнозировать и увеличение сорбционной емкости этих материалов по

отношению к β -каротину при очистке растительных масел.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение отбеливающей способности Al_{13} -, Al_{30} - и Al/Ce -пилларного ММ в удалении пигмента β -каротина из растительного масла.

Результаты порометрических измерений приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ последовательно возрастает в ряду ММ, Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM, Al/Ce -PMM. Суммарный объем пор $\Sigma V_{\text{пор}}$, включая объем микропор $V_{\text{мп}}$ и мезопор $V_{\text{мзп}}$, достигает максимальных значений у Al_{30} -PMM. Средний диаметр пор $D_{\text{ср}}$ у пилларных модификаций монтмориллонита снижается в ряду Al_{13} -PMM, Al_{30} -PMM, Al/Ce -PMM. Таким образом, характеризуя полученные материалы как адсорбенты, следует подчеркнуть, что особенностью текстурных свойств Al_{30} -PMM является максимальный объем порового пространства, а Al/Ce -PMM – максимальная величина $S_{\text{ВЕТ}}$ и минимальная $D_{\text{ср}}$.

Таблица 1. Данные порометрических измерений

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{мп}}$, см ³ /г	$V_{\text{мзп}}$, см ³ /г	$\Sigma V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм
ММ	96	0.010	0.160	0.170	7.00
Al_{13} -PMM	108	0.029	0.137	0.166	8.42
Al_{30} -PMM	125	0.035	0.138	0.173	8.04
Al/Ce -PMM	154	0.033	0.128	0.161	5.57

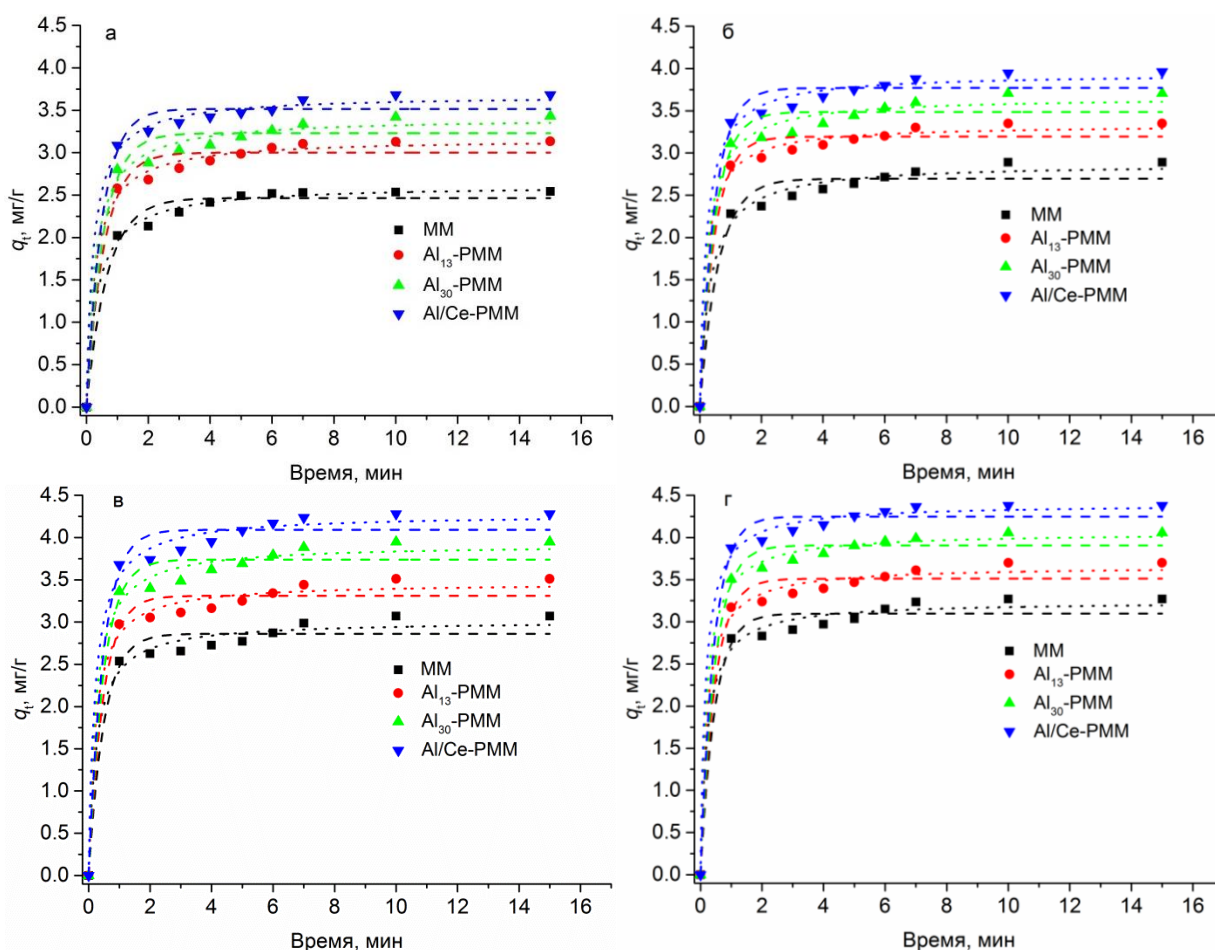


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции (штриховая линия – модель псевдо-первого порядка, пунктирная – модель псевдо-второго порядка): а - 20 °С, б - 40 °С, в - 60 °С, з - 90 °С.

Для выбора оптимальной дозы адсорбента были проведены выборочные измерения для ММ и Al/Ce-PMM, как адсорбентов с соответственно минимальной и максимальной удельной площадью поверхности. Для дальнейших измерений для всех типов адсорбентов была выбрана доза 1 г.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции изученных адсорбентов для температур 20, 40, 60 и 90 С, полученные с использованием метода фотометрии. Для всех температур наблюдается тенденция повышения сорбционной способности в ряду: ММ, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM, что коррелирует с увеличением в данном ряду величины S_{вс} (табл. 1). Для описания кинетики сорбционного процесса нами были использованы две наиболее часто используемые кинетические модели адсорбции твердыми сорбентами из объемной фазы: псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Исходя из более высоких коэффициентов регрессии ($R^2 \geq 0.99$), модель псевдо-второго порядка, очевидно, более применима для

описания динамики адсорбции на всех изученных типах сорбентов при всех температурах эксперимента.

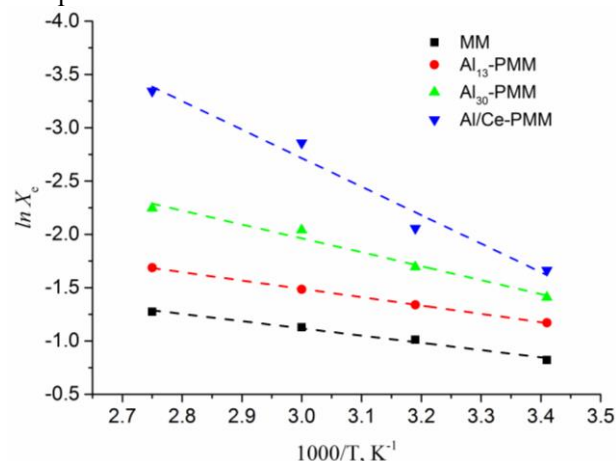


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента распределения адсорбтива.

Таблица 2. Энтальпии адсорбции β -каротина

Образец	ММ	Al ₁₃ -PMM	Al ₃₀ -PMM	Al/Ce-PMM
ΔH_{ad} , кДж моль ⁻¹	5.64±0.41	6.49±0.08	10.87±1.12	22.25±2.62

В табл. 2 представлены энтальпии адсорбции ΔH_{ad} β -каротина на ММ и его пилярных модификациях, полученные из зависимостей $\ln X_e = f(1/T)$ (рис. 2), где X_e – коэффициент распределения адсорбтива при равновесии. Из таблицы видно, что ΔH_{ad} монотонно возрастает в ряду: ММ, Al₁₃-PMM, Al₃₀-PMM, Al/Ce-PMM, что коррелирует с эффективностью адсорбции данных материалов. Сами величины свидетельствуют о физической природе адсорбции.

Результаты исследования свидетельствуют о высокой эффективности (80-95 %) адсорбционного рафинирования растительного масла с помощью пилярных модификаций монтмориллонита с высокими текстурными характеристиками.

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

Список литературы

1. Sabah, E., Çinar, M., Çelik, M.S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite // Food Chemistry. – 2007. – V. 100. – N. 4. – P. 1661-1668.
2. Makhoukhi, B., Didi, M., Villemin, A D., Azzouz, A. Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent // Grasas Y Aceites. – 2010. – V.60. – N.4. – P. 45-49.

3. Vicente, M.A., Gil A., Bergaya F. // Pillared Clays and Clay Minerals. In: Developments in Clay Science. Elsevier. – 2013. – V. 5. – P. 523.

4. Caglayan, M.O., Kafa, S., Yigit, N. Al-Pillared clay for cottonseed oil bleaching: An optimization study // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2005. – V. 82. – P. 599-602.

5. Структурные и текстурные свойства пилярного монтмориллонита при интеркаляции крупноразмерных Al- и Al/Ce – полигидрохсокомплексов / М. Ф. Бутман, А. Г. Белозеров, Н. С. Карасёв, Н. Е. Кочкина, И. А. Ходов, Н. Л. Овчинников // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – С. 29-34.

6. Получение, свойства и перспективы использования Al₃₀-пилярного монтмориллонита / М. Ф. Бутман, Н. Л. Овчинников, Н. Ф. Косенко, Н. В. Филатова, А. Е. Погонин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – № 7. – С. 159-172.

7. Zhu, J. Wen, K., Zhang, P., Wang, Y., Ma, L., Su, Y., Zhu, R., Xi, Y., He, H. Superior thermal stability of Keggin-Al₃₀ pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al₁₃ pillared montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – V. 265. – P. 104-111.

УДК 544.476.2:544.723.2

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Меледин А.Ю., Никитин К.А., Романенко Ю.Е.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРВОНА НА Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂, Pd/C

Осадчая Татьяна Юрьевна, к.х.н., с.н.с., tanyushka11189@mail.ru;

Афинеевский Андрей Владимирович, к.х.н., с.н.с.;

Меледин Артем Юрьевич, м.н.с.;

Никитин Кирилл Андреевич, м.н.с.;

Романенко Юрий Евгеньевич, к.х.н., н.с.;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

Рассмотрен способ получения карвакрола через газофазное восстановление карвона. Исследованы различные величины загрузки катализатора, температура и природа растворителя. Определены оптимальные условия газофазного восстановления карвона, в различных растворителях и при температуре 423 К. Найдены условия, при которых достигается полная конверсия карвонов, а также достигается максимальная селективность катализаторов по карвакролу.

Ключевые слова: нанесённые катализаторы, каталитическая активность, селективность, нанесенные палладиевые катализаторы, карвон, карвакрол, карвоментон, карватанацетон, карвеол

SELECTIVE GAS-PHASE REDUCTION OF CARVONE ON Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂, Pd/C

Osadchaya T.Yu., Afineevskii A.V., Meledin A.Yu., Nikitin K.A., Romanenko Yu.E.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

A method for obtaining carveol through the hydrogenation of carvones is considered. Various catalyst loading values, temperatures, and the nature of the solvent are considered. The optimal conditions for the gas-phase reduction of carvone, in various solvents and at various temperatures, were determined. Conditions have been found under which complete conversion of carvones is achieved, and the maximum selectivity of the catalysts for carveol is also achieved. Key words: supported catalysts, catalytic activity, selectivity, supported palladium catalysts, carvone, carvacrol, carvomentone, carvatanacetone, carveol

Введение

Недавние исследования жидкофазного гидрирования полиненасыщенных субстратов, таких как карвон, цитраль, лимонен на нанесенных катализаторах Pt, Pd, Ni, Rh подчеркивают важность изучения кинетики указанных реакций [1-5]. Основной проблемой гидрирования карвона является малая селективность по отношению к выбранным продуктам (карватанацетон, дигидрокарвон, карвоментон, карвоментол, карвеол и т. д.). В настоящее время существует также проблема определения оптимальных условий гидрирования карвона в мягких условиях в различных растворителях, при разной температуре для достижения полного превращения карвона и для повышения селективности по продуктам. При рассмотрении термодинамики процесса можно сделать вывод, что изолированная связь $>C=C<$ должна быть наиболее легкой для гидрирования, далее следует сопряженная связь $>C=C<$ и, наконец, связь $>C=O$ [6]. Палладий является известным каталитическим материалом с высокой распространенностью и относительно низкой стоимостью среди благородных металлов [7,8]. Нанесенные и массивные палладиевые катализаторы проявляют более высокую электроактивность при гидрировании ненасыщенных углеводородов, чем катализаторы на основе Pt [8, 9, 10], благодаря чему селективно гидрируются экзогенные (изолированные)

или эндоциклические (конъюгированные) связи [4]. Сравнение результатов гидрирования карвона на Pt, Pd и Ni в этаноле при 283-323 К показало, что Pt и Pd более селективны в этой реакции в отношении последовательного гидрирования связей $C=C$, чем Ni-катализатор [11]. Основными продуктами являются карватанацетон, карвоментон и карвакрол, обнаруженные в реакционной смеси на Pd-черни. Повышение температуры с 283 до 323 К привело к увеличению количества карвакрола с 19 до 38% [12]. Влияние давления незначительно влияет на путь реакции гидрирования карвона. Основными факторами, влияющими на кинетику восстановления, по-видимому, являются загрузка катализатора, температура и природа растворителя. Авторы [1] связывают влияние растворителя с константой адсорбционного равновесия и объемной концентрацией H₂. Так как TOF для Pd не зависит от растворителя [1], исследование реакции гидрирования карвона – это исследование переменных температур, давления и растворителей, которые могут влиять на конкретный вид реализации механизма реакции, то есть благоприятное гидрирование каждой функциональной группы.

Карвакрол – это монотерпеноидный фенол, использующийся в пищевой промышленности в качестве специи, фармацевтике в ряде препаратов в связи с антиоксидантными, антимикробными

свойствами, сельском хозяйстве в качестве фитобиотика [13].

Селективность процесса образования карвакрола относительно низка для большинства обычных катализаторов, которые используются при взаимодействии с карвоном, особенно в мягких условиях.

Исследования по селективному гидрированию карвона до карвакрола ограничены низким выходом целевого соединения, в котором в основном задействованы катализаторы Pt.

В данной работе уделено внимание жидкофазному гидрированию карвона с целью повышения выхода карвакрола. Целью данного исследования является максимальное увеличение производства карвакрола из карвона с использованием катализатора Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂, Pd/C, которые являются активными и селективными в процессах гидрирования при высокой температуре и давлении окружающей среды, где впервые будут рассмотрены растворители с различной растворимостью водорода — этанол, метанол, гексан и толуол.

Мы исследовали влияние носителя на непрерывную конверсию карвона, полученного из биомассы, в карвакрол. Условия проведения

конверсии в газовой фазе - атмосферное давление и 423 К, нанесенный палладиевый катализатор на углерод, оксид алюминия и оксид церия. Массивный Pd был взят в качестве эталона. Характеристика катализатора включает исследования общей площади поверхности, температурно-программируемое восстановление (TPR), титрование H₂/O₂ и анализ STEM.

Наблюдается увеличение селективности по карвакролу (до 100 %) при снижении молярного соотношения H₂:карвон (от 20-кратного избытка до значения ниже стехиометрического). Исключительное образование карвакрола при полной конверсии было достигнуто на массивном Pd, Pd/Al₂O₃ и Pd/C в среде этанола. Образование карвеола на Pd/CeO₂ связано с адсорбцией/активацией -CH=O на кислородных вакансиях (подтверждено измерениями TPR и титрованием O₂). Наши результаты создают основу для разработки устойчивого процесса производства карвакрола из исходного сырья, полученного из биомассы, с достижением самого высокого заявленного выхода (100 %) в мягких условиях реакции.

Характеристики катализатора представлены в таблице 1. Пути реакции гидрирования карвона показаны на рисунке 1.

Таблица 1. Характеристики катализатора Pd/Al₂O₃

Содержание Pd (масс. %)	Площадь поверхности (м ² /г)	Размер частиц, (нм)	Извлечение водорода (ммоль/гPd)	Количество десорбированного водорода (ммоль/г Pd)
1%	145	3,0	2,1	9,6

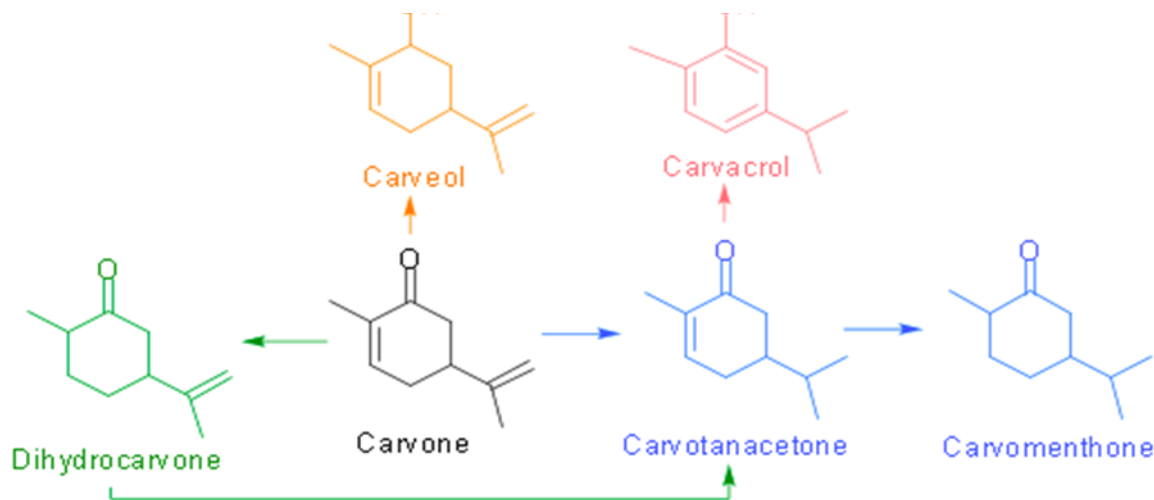


Рисунок 1. Пути реакции гидрирования карвона.

Кинетический контроль был четко установлен экспериментальным изменением скорости перемешивания, размера частиц катализатора, отношения подачи катализатора / карвона и температуры.

Каталитическая активность коррелирует с критическими характеристиками катализатора.

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Практическая часть

исследования выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00362, <https://rscf.ru/project/24-23-00362/>

Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Список литературы

1. Singh, U. K., Vannice, M. A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts //Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 213. – P. 1.

2. de Miguel, S. R., Román-Martínez, M. C., Cazorla-Amorós, D., Jablonski, E. L., Scelza, O. A. Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 66. – P. 289.
3. Vilella, I. M. J., de Miguel, S. R., Scelza, O. A. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*. –2008. – V. 284. –P. 161.
4. Del Angel, G., Melendrez, R., Bertin, V., Dominguez, J. M., Marecot, P., Barbier, J. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. Eds.; Elsevier. – 1993. – V. 78. – P. 171.
5. Milone, C., Ingoglia, R., Schipilliti, L., Crisafulli, C., Neri, G., Galvagno, S. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated ketone to α , β -unsaturated alcohol on gold-supported iron oxide catalysts: Role of the support // *Journal of Catalysis*. – 2005. – №236. – P. 80.
6. Liu, H., Jiang, T., Han, B., Liang, S., Zhou, Y. Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd–Lewis. acid catalyst. // *Science*. – 2009. – V. 326. – P. 1250.
7. Schultz, M. J., Hamilton, S. S., Jensen, D. R., Sigman, M. S. Development and comparison of the substrate scope of Pd-catalysts for the aerobic oxidation of alcohols // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – V. 70. – P. 3343.
8. Chekin, F., Bagheri, S., Abd Hamid, S. B. Cobalt doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and electrocatalytic study // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2014. – V. 61. – P. 631.
9. She, Y., Lu, Z., Fan, W., Jewell, S., Leung, M. K. H. Facile preparation of PdNi/rGO and its electrocatalytic performance towards formic acid oxidation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 3894.
10. Li, H., Gan, S., Han, D., Ma, W., Cai, B., Zhang, W., Zhang, Q., Niu, L. High performance Pd nanocrystals supported on SnO₂-decorated graphene for aromatic nitro compound reduction. // *Journal of Materials Chemistry A*. –2014. – V. 2. – P. 3461.
11. Afineevskii, A.V., Prozorov, D.A., Nikitin, K.A., Osadchaya. T.Yu., Meledin, A.Yu. *Russian Journal of General Chemistry*. – 2021. – V. 91. – N. 3. – P. 401-408.
12. Klabunovskii, E. I., Godunova, L. F., Maslova, L. K. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1972. – V. 21. – P. 1020-1024.
13. Haynes, W.M. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton. – 2016. — P. 3—334. — ISBN 978-1-4987-5428-6

УДК 544.478.02

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

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА КАК КРИТЕРИЙ ПОДБОРА ПОДЛОЖЕК КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Смирнов Егор Павлович, м.н.с.;

Прозоров Дмитрий Алексеевич, д.х.н., г.н.с., prozorovda@mail.ru;

Афинеевский Андрей Владимирович, к.х.н., с.н.с.;

Смирнов Дмитрий Владимирович, к.т.н., н.с.;

Филатова Наталья Владимировна, к.х.н., зав. каф.;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7,

В работе рассматривается ряд каталитических систем на основе никеля, различающихся структурой подложки. В качестве подложки были выбраны различные модификации оксида алюминия. Показано влияние кристаллической структуры носителя катализатора на кинетические параметры восстановления кратной углеродной связи в органических соединениях различных классов. Изучена корреляция параметров адсорбции водорода со структурой подложки катализатора.

Ключевые слова: адсорбция водорода, гидрирование, оксид алюминия, кратные углеродные связи, кинетика гидрирования

HYDROGEN ADSORPTION AS A CRITERION FOR SELECTION OF SUPPORTS FOR CATALYSTS FOR LIQUID PHASE HYDROGENATION REACTIONS

Smirnov E.P., Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Smirnov D.V., Filatova N.V.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

The work examines a number of nickel-based catalytic systems that differ in the structure of the substrate. Various modifications of aluminum oxide were chosen as the substrate. The influence of the crystal structure of the catalyst support on the kinetic parameters of the reduction of multiple carbon bonds in organic compounds of various classes is shown. The correlation of hydrogen adsorption parameters with the structure of the catalyst substrate has been studied.

Key words: hydrogen adsorption, hydrogenation, aluminum oxide, multiple carbon bonds, hydrogenation kinetics

Процессы гидрирования применяются при получении многих продуктов и полупродуктов в производстве топлив, пластмасс, минеральных удобрений, фармацевтических средств и т.д. Наиболее распространены катализаторы на основе Ni, Cu, Co, Mo, нанесенные на подложки различной природы. Текстуальные свойства катализатора и условия проведения процесса определяют его основные эксплуатационные свойства. Кроме того, природа носителя катализатора гидрирования в значительной мере определяет его адсорбционные свойства по отношению к водороду [1,2].

Нужно отметить, что элементный и фазовый состав катализаторов гидрирования различных ненасыщенных соединений достаточно близок друг к другу [1,3], подходы к синтезу катализатора также однотипны и могут отличаться лишь условиями проведения отдельных стадий синтеза [4]. Основным отличием катализаторов таких процессов как гидроочистка, метанирование, низкотемпературная конверсия CO, гидрирование жиров и спиртов, получение анилина, синтез полупродуктов в производства витаминов и гербицидов и т.д. является пористость и удельная поверхность катализатора, которая в свою очередь во многом определяется природой и текстурными свойствами носителя.

Согласно известным теоретическим представлениям текстурные свойства катализатора будут в значительной степени определять их

адсорбционные свойства по отношению к реагирующим веществам, для реакций гидрирования, главным образом, к водороду. Известно также, что водород адсорбируется на переходных металлах и катализаторах на их основе в различных адсорбционных состояниях, отличающихся по типу и энергией связи с атомом металла [1,2]. Идеи о различной реакционной способности адсорбционных форм водорода достаточно часто используют для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей процесса восстановления различных классов органических соединений. Например, согласно работам [2] молекулярные слабосвязанные формы водорода (теплоты адсорбции до 40 кДж/моль) должны обладать большей реакционной способностью при восстановлении кратных углеродных связей, тогда как атомарные ионизированные формы водорода (теплоты адсорбции 100÷150 кДж/моль) большую активность проявляют при восстановлении нитрогруппы.

В качестве носителя катализатора в лабораторной и промышленной практике чаще всего используют различные кристаллические модификации оксида алюминия. В литературе имеются существенные противоречия в экспериментальных данных по влиянию модификации оксидов алюминия, используемых в качестве носителя катализаторов, на эксплуатационные и адсорбционные свойства катализаторов гидрирования. Во многом это можно

объяснить технологическими трудностями при получении чистых кристаллических модификаций оксида алюминия, как правило большинство подходов к их синтезу обеспечивает получение смеси с преимущественным содержанием одной из возможных кристаллических модификаций.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния природы подложки на основе различных кристаллических модификаций оксида алюминия на адсорбционные и каталитические свойства никелевых катализаторов реакций жидкофазного восстановления органических соединений, содержащих кратную углеродную связь.

Никелевые катализаторы в работе получали по методике, описанной в работе [5]. В качестве исходного сырья для синтеза подложки использовали гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, содержание основного компонента в сырье подтверждали рентгенофазовым анализом, наличие примесей рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией. Дальнейшее получение оксидов алюминия заключалось в подборе оптимальных условий и температурных режимов обработки гидроксидов алюминия с целью получения продуктов с преимущественным содержанием определенной кристаллической модификации оксида алюминия, при этом допускалось содержание фаз, отличных от заданной кристаллической структуры не более 1 масс. %. Содержание натрия в качестве примеси допускалось не более 0,1 масс. %.

Синтезированные в работе катализаторы содержали от 16 до 23 масс. % NiO. Условия активации катализатора: скорость подъема температуры 4 °C/мин, максимальная температура 470 °C, газовая среда – водород.

При выполнении экспериментальной части работы были использованы стандартные методы физико-

химических исследований: лазерный анализатор дисперсности частиц Analysette 22 Compact, ИК-спектроскопия выполнена на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в области 350-4000 cm^{-1} , рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, напряжение 40 кВ, 20 мА, углы снятия $2\theta = 10^\circ\div 90^\circ$, скорость сканирования 4°/мин, дискретность – 0,01°. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались база данных American Mineralogist Crystal Structure Database и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ, метод низкотемпературной адсорбции азота. Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. Измерение величин адсорбции индивидуальных форм водорода и их термохимических характеристик проводили с помощью адсорбционной калориметрии, а также комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии, который включает 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 высокотемпературную печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®.

Активность катализатора определяли в процессе жидкофазного восстановления водородом модельных соединений, содержащих двойную углеродную связь: пропен-2-ол-1, стирол, диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК), олеиновая кислота. Реакцию проводили статическим методом в изотермическом реакторе, конструкция которого позволяла измерять объем поглощенного водорода, детально методика кинетического эксперимента описана в работе [6]. На рис. 1 представлены кинетические кривые полученные в работе.

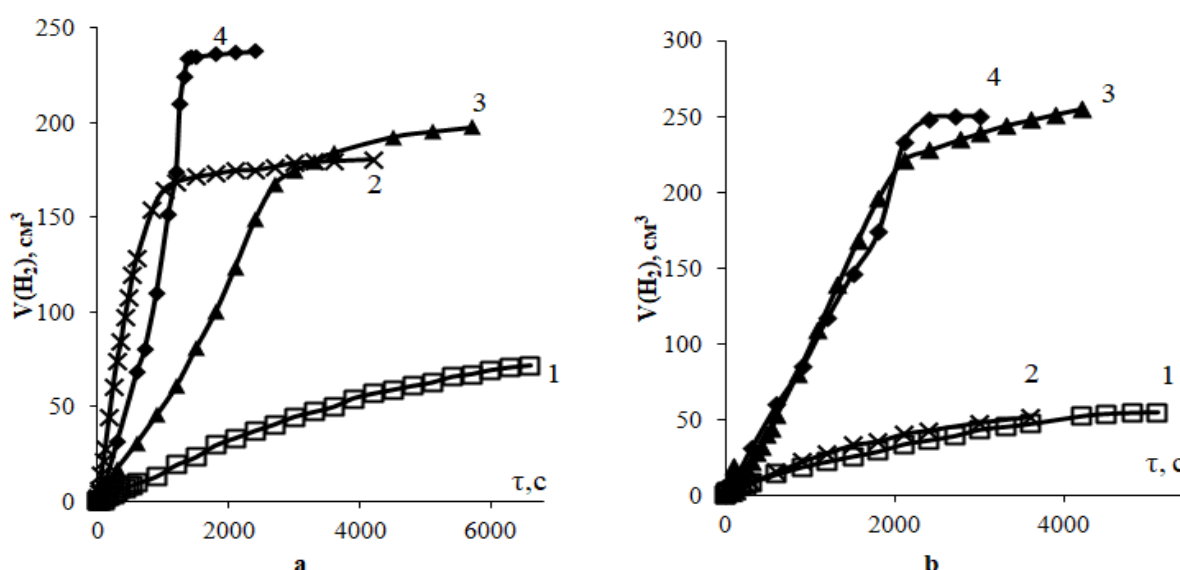


Рисунок 1. Объем поглощаемого водорода от времени. Гидрируемые соединения: 1- олеиновая кислота, 2 - стирол, 3 - пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт), 4-ДЭМК; температура – 30 °C; масса катализатора – 2,5 г; давление – атмосферное. Подложка на основе: а - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Подобные кинетические зависимости восстановления различных классов соединений достаточно часто в литературе объясняются участием в реакции восстановления связи $-C=C-$ преимущественно молекулярных слабосвязанных форм адсорбированного водорода. Известно относительно небольшое количество экспериментальных подходов для качественного и количественного определения содержания индивидуальных форм водорода на поверхности катализатора, при этом получить данную характеристику непосредственно в условиях протекания каталитической реакции возможно лишь с помощью адсорбционной калориметрии. Основным минусом такого подхода является использование приближений модели поверхности с дискретной неоднородностью для обработки экспериментальных данных. В работах [7] показана возможность качественного определения наличия на поверхности катализаторов на основе переходных металлов адсорбционных форм водорода, положение линий, указанных на рисунке 2 отвечающих за атомарный, молекулярный и окклюдированный водород, совпадают для каталитических систем, активным компонентом которых является Ni, Cu, Co, Mo.

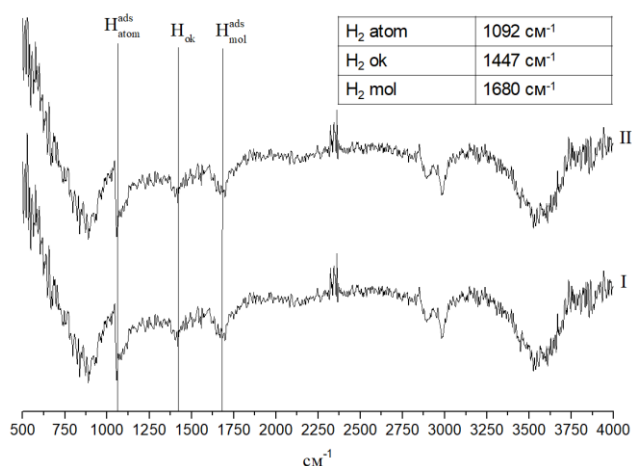


Рисунок 2. Инфракрасные спектры восстановленного и насыщенного водородом катализатора состава: I – NiO 16 мас. %, γ -Al₂O₃ 84 мас.%; II – NiO 16 мас. %, γ -Al₂O₃ 84 мас.%

Количественные определения величин адсорбции водорода на нанесенных никелевых катализаторах в зависимости от количества нанесенного металла, и независимо от природы подложки, находятся в пределах $0,5 \pm 0,25$ см³/г кат. Методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии было показано, что количество молекулярных форм водорода на катализаторах состава Ni, Cu, Co, Mo на подложке Al₂O₃ различной кристаллической

модификации составляет порядка 10 % от величины максимальной адсорбции водорода.

Таким образом, в работе получен комплекс адсорбционных и кинетических данных, позволяющий устанавливать качественные корреляции между величинами адсорбции индивидуальных форм водорода на нанесенных никелевых катализаторах с подложками из различной Al₂O₃ кристаллической структуры, определить влияния кристаллической решетки подложки на формирование активных центров поверхности для реакций гидрирования различных классов органических соединений.

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

Список литературы

1. Гидрирование на гетерогенных катализаторах: монография / А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Т. Ю. Осадчая, Р. Н. Румянцев. Казань : Бук. 2020. 476 с.
2. Сокольский, Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: АН КазССР. 1962. 488 с.
3. Navalikhina, M.D, Krylov, O.V. Heterogeneous hydrogenation catalysts // Russian chemical reviews. 1998. V. 67. N. 7. P. 587 – 616.
4. Кулакова, И.И., Лисичкин, Г.В. Каталитическая химия. Часть 1. Основы катализа. Москва : Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова. 2014. 112 с.
5. Патент № 2604093 Российская Федерация МПК B01J 37/02 (2006.01), B01J 23/755 (2006.01). Способ получения катализатора реакций гидрогенизации : № 2015143251/04 : заявл. 09.10.2015 : опубл. 10.12.2016 / Прозоров Д. А., Афинеевский А. В., Осадчая Т. Ю. ; заявитель ИГХТУ. 9 с.
6. Кинетика гидрогенизации малеата натрия на никелевых катализаторах в водной среде / А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Т. Ю. Осадчая, М. В. Лукин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 11. – С. 40-44.
7. Исследование адсорбции водорода на нанесённых катализаторах реакций с участием водород содержащих газов / Д. А. Прозоров, Д. В. Смирнов, А. В. Афинеевский, Т. Ю. Осадчая // Вестник технологического университета. Серия Химия. – 2021. – Т. 24. – № 6. – С. 49-54.
8. Старцев, А. Н., Захаров, И. И. Сульфидные катализаторы гидрообессеривания: структура активного компонента и механизм каталитического действия // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 6. – С. 579-601.

УДК 621.039.75

Прядко А.В., Тюпина Е.А.

СОРБЦИЯ ИОДИД-ИОНОВ НА БЕНТОНИТАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЛОРИДОМ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Прядко Артем Викторович – ассистент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; pryadko-a1557@yandex.ru;

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано нанесение на поверхность бентонитов месторождений Таганское и 10-й Хутор хлорида серебра в количестве 0,5 – 7% по серебру от массы навески породы осаждением из раствора хлорида диаминсеребра при его выпаривании и сорбция микроколичеств ^{131}I в форме иодид-ионов на полученных материалах. Показано, что полная сорбция иодид-ионов ($S \geq 87 \pm 13\%$) на бентоните месторождения 10-й Хутор достигается при снижении содержания AgCl (0,5% по Ag) в 6 раз по сравнению с бентонитом месторождения Таганское (3% по Ag).

Ключевые слова: хранилища РАО, инженерные барьеры безопасности, радиоактивный иод, бентонит, глина, хлорид серебра

SORPTION OF IODIDE IONS ON BENTONITES OF VARIOUS DEPOSITS MODIFIED BY SILVER CHLORIDE DEPOSITION

Pryadko A.V., Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses deposition of silver chloride onto the bentonites of Taganskoye and 10th Khutor deposits for 0.5 – 7% Ag from clay weight via precipitation from diaminesilver chloride solution upon its evaporation and sorption of ^{131}I microquantities as iodide ions on obtained materials. It is shown that the complete sorption of iodide ions ($S \geq 87 \pm 13\%$) on the bentonite of the 10th Khutor deposit is achieved by reducing the AgCl content (0.5% Ag) by 6 times compared to the bentonite of the Taganskoye deposit (3% Ag).

Key words: nuclear waste repositories, engineering safety barriers, radioactive iodine, bentonite clay, silver chloride

Введение

Бентонитовые глины известны своими уникальными свойствами, например, способностью к набуханию, что обеспечивает их высокие гидроизоляционные свойства [1] и способность к катионному обмену [2], а также устойчивостью в различных агрессивных средах [3, 4], благодаря чему они нашли разнообразное применение при обращении с радиоактивными отходами (РАО): для извлечения радиоцезия из отработавшего вакуумного масла [5], в качестве добавки в цементные матрицы РАО, повышающие прочность удерживания радионуклидов [6]. Кроме того, бентониты рассматриваются в качестве основного материала инженерных барьеров безопасности (ИББ), предотвращающих миграцию катионов радионуклидов за пределы пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) [1, 7 – 9]. Однако, в ядерных реакторах при делении ^{235}U также в значительных количествах образуется ^{129}I , который при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) выделяют и иммобилизуют в твёрдые матрицы в анионных формах I^- и IO_3^- , при этом в условиях ПГЗРО преобладают анионы I^- [10], они же являются наиболее подвижными в окружающей среде [11]. Согласно исследованиям, ИББ на основе бентонитовых глин не способны препятствовать миграции $^{129}\text{I}^-$ в окружающую среду [12], поэтому для обеспечения безопасного захоронения

иодсодержащих РАО требуется введение в состав ИББ некоторого количества материала, обладающего способностью к сорбции иодид-ионов.

В настоящий момент исследовано большое количество разнообразных сорбентов для иодид-ионов, среди которых особый интерес представляют материалы, содержащие хлорид серебра [13, 14], обладающий высокой способностью к фиксации иодид-ионов за счёт образования иодида серебра ввиду того, что $\text{PR}(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}$ намного ниже $\text{PR}(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$ [10]. Ранее было изучено влияние способа нанесения AgCl на эксплуатационные свойства модифицированного бентонита [15], однако влияние самого бентонита как материала основы в настоящий момент не исследовано. Целью данной работы является сравнение сорбционных свойств бентонитов различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра по ранее разработанной методике, основанной на осаждении из раствора хлорида диаминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ при его выпаривании [16].

Экспериментальная часть

Исследовано нанесение AgCl на бентониты месторождений Таганское (Восточно-Казахстанская область, Казахстан) и 10-й Хутор (республика Хакасия, Россия) в количестве 0,5; 1; 3; 5; 7 % по Ag от массы глины. Образцы модифицированных бентонитов исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) при помощи дифрактометра D2 Phaser

(Bruker, Германия), серебросодержащие фазы идентифицированы при помощи базы данных PDF2.

Выполнены исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природных и модифицированных бентонитах при комнатной температуре и соотношении Т:Ж = 1:100 при исходной объёмной активности ^{131}I в жидкой фазе $2 \cdot 10^3$ Бк/мл. Пробирки с рабочей средой помещали на орбитальный шейкер для поддержания сорбента во взвешенном состоянии; через 1; 2; 4; 6 и 24 часа после начала эксперимента пробирки центрифугировали при 8000 об./мин в течение 10 минут, отбирали 2 мл пробу жидкой фазы и определяли скорость счёта ^{131}I на сцинтилляционном гамма-спектрометре МКС-01А «Мультирад-гамма» (НТЦ Амплитуда, Россия). Степень сорбции иодид-ионов S , %, рассчитывали по формуле:

$$S = 100 \cdot (I_0 - I) / I_0 \quad (1)$$

где I , имп/с – скорость счёта ^{131}I в отобранной пробе жидкой фазы, I_0 , имп/с – скорость счёта ^{131}I в пробе жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента.

Результаты и обсуждение

На рентгеновских дифрактограммах модифицированных AgCl бентонитов отмечены отчётливые рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $27,90^\circ$; $32,31^\circ$; $46,30^\circ$; $54,88^\circ$ и $57,51^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям 3,195; 2,768; 1,959; 1,672 и 1,601 Å. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки AgCl , что подтверждает нанесение данного соединения на поверхность обоих исследованных бентонитов при модифицировании [16].

Из приведённых на рис. 1 результатов исследования сорбционных свойств видно, что модифицирование бентонита хлоридом серебра значительно повышает равновесную степень сорбции к иодид-ионам, при этом минимальное количество нанесённого AgCl , необходимое для полной сорбции микроколичеств иодид-ионов ($S \geq 87 \pm 13\%$), составило 3% по Ag для бентонита месторождения Таганское и 0,5% по Ag от массы бентонита для бентонита месторождения 10-й Хутор.

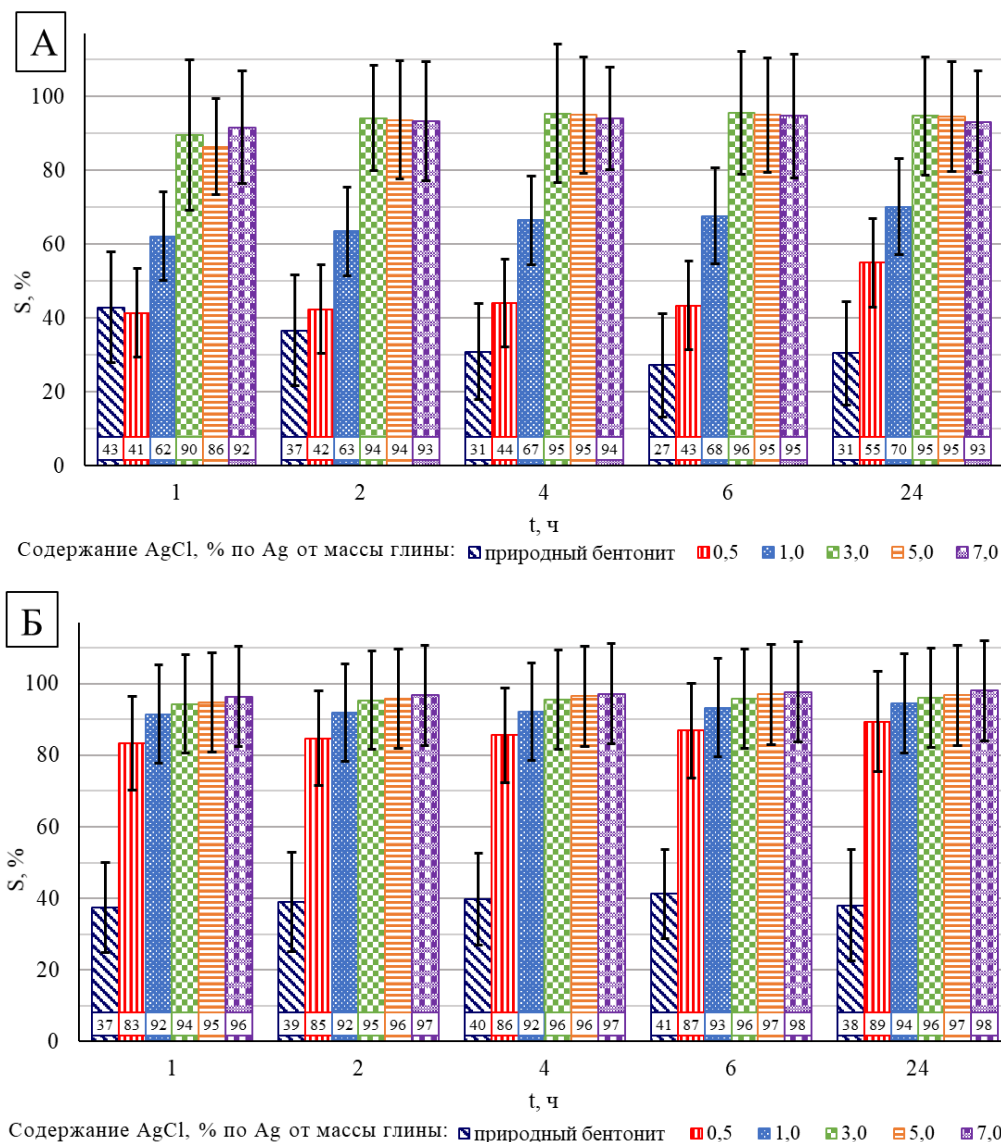


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ^{131}I от времени на природных и модифицированных AgCl бентонитах месторождений Таганское (А) и 10-й Хутор (Б)

Более низкая эффективность сорбентов на основе бентонита месторождений Таганское по сравнению с сорбентами на основе бентонита месторождения 10-й Хутор, может быть вызвана преимущественным содержанием однозарядных катионов Na^+ в составе обменного комплекса бентонита месторождения Таганское, поэтому при пропитке раствором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ в процессе модифицирования бентонита значительная часть наносимого серебра сорбировалась в межслоевом пространстве бентонита в форме катионов Ag^+ , где оно оказалось труднодоступно для иодид-ионов вследствие наличия частичного отрицательного заряда слоя, что привело к низкой эффективности модифицированных бентонитов с низким (0,5 и 1%) содержанием серебра. В свою очередь обменный комплекс бентонита месторождения 10-й Хутор содержит главным образом двухзарядные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} [17], поэтому количество серебра, сорбированного в межслоевом пространстве в форме Ag^+ при пропитке раствором $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ было значительно меньше и эффективность полученных сорбентов выше.

Заключение

В ходе исследования установлено, что полная сорбция иодид-ионов ($S \geq 87 \pm 13\%$) на бентоните месторождения 10-й Хутор достигается при снижении содержания AgCl (0,5% по Ag от массы породы) в 6 раз по сравнению с бентонитом месторождения Таганское (3% по Ag от массы породы). Таким образом, для получения AgCl -содержащего сорбента для фиксации анионных форм радиоиода в качестве материала основы наиболее перспективен бентонит месторождения 10-й Хутор.

Выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-00607

Список литературы

1. Sellin P., Leupin O.X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review // *Clays and Clay Minerals*. – 2013. – Том 61. – № 6. – С. 477 – 498.
2. Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Том 87. – С. 167 – 175.
3. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of Acid and Alkali Treatments on Surface Areas and Adsorption Energies of Selected Minerals // *Clays and Clay Minerals*. – 2002. – Том 50. – № 6. – С. 771 – 783.
4. Прядко А. В., Тюпина Е. А., Закусин С. В. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Том 34. №. 9 (232). – С. 17 – 19.
5. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Том 25. – № 6 (122). – С. 70 – 74.
6. Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin D.H.A., Abou-Shady H. Assessment of strontium immobilization in cement–bentonite matrices // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Том 228. – С. 772 – 780.
7. Tyupina E. A., Kozlov P. P., Krupskaya V. V. Application of cement-based materials as a component of an engineered barrier system at geological disposal facilities for radioactive waste—a review // *Energies*. – 2023. – Том 16. – № 2. – с. 605.
8. Крупская В.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский» // *Радиоактивные отходы*. – 2023. – № 2 (23). – С. 98 – 112.
9. Morozov I., Zakusin S., Zakusina O. et al. Bentonite-Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Applied Sciences*. – 2022. – V. 12. – №. 6. – P. 3074.
10. McKinney D., Hesterberg D. Kinetics of AgI precipitation from AgCl as affected by background electrolyte // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2007. – Volume 273. – №. 2. – P. 289 – 297.
11. Neeway J.J., Kaplan D.I., Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Volume 691. – P. 466 – 475.
12. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: Mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Minerals*. – 2018. – Том 53. – № 4. – С. 745 – 763.
13. Tyupina E.A., Pryadko A.V. Use of silver-containing sorbents in anionic species of radioactive iodine management in nuclear industry and the methods of obtaining them // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2023. – Том 333. – Выпуск 2. – С. 599 – 613.
14. Тюпина Е. А., Прядко А. В., Меркушкин А. О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Том 21. – №. 1. – С. 26 – 32.
15. Tyupina E. A., Pryadko A. V., Klimenko O. M. Effect of silver chloride deposition technique on modified bentonite operating properties for radioactive iodide-ions localization in geological disposal facility for radioactive waste // *Progress in Nuclear Energy*. – 2024. – Том 171. – 105198.
16. Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2023. – Том 23. – №1. – С. 74 – 85.
17. Belousov P., Chupalenkov V., Christidis G.E. et al. Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis // *Applied Clay Science*. – 2021. – V. 215. – 106308.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57: 546.59: 546.56

Пшеницын М.Б., Ефимов С.А., Боева О.А.

АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ 1-Б ГРУППЫ

Пшеницын Михаил Борисович – аспирант; pshenmichail@gmail.com;

Ефимов Сергей Андреевич – аспирант;

Боева Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва

Исследованы адсорбционные и каталитические свойства смешанных биметаллических наночастиц систем медь-серебро и золото-серебро в реакции орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена в широком интервале температур. Адсорбционные свойства обеих систем носят экстремальный характер. Зависимость каталитической активности медно-серебряных наночастиц от состава указывает на синергизм свойств, в то время как образцы системы золото-серебро имеют аддитивный характер зависимости каталитических свойств от состава. Исследованные наночастицы обладают магнитными центрами в области криогенных температур.

Ключевые слова: наночастицы, серебро, золото, медь, катализ, водород.

ADSORPTION AND CATALYTIC PROPERTIES OF FUNCTIONAL NANOMATERIALS BASED ON GROUP 1-B METALS

Pshenitsyn M.B., Efimov S.A., Boeva O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Adsorption and catalytic properties of mixed bimetallic nanoparticles of copper-silver and gold-silver systems have been studied in the reaction of ortho-para conversion of protium and deuterio-hydrogen exchange in a wide temperature range. The adsorption properties of both systems are of extreme character. The dependence of the catalytic activity of copper-silver nanoparticles on the composition indicates the synergism of properties, while the samples of the gold-silver system have an additive character of the dependence of catalytic properties on the composition. The studied nanoparticles possess magnetic centres in the region of cryogenic temperatures.

Keywords: nanoparticles, silver, gold, copper, catalysis, hydrogen.

Объекты исследований

Образцы представляют собой закреплённые на γ - Al_2O_3 моно- и биметаллические наночастицы на основе металлов I-Б группы: золота, меди и серебра. Исследовано 9 образцов: Au, $\text{Au}_{75}\text{Ag}_{25}$, $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$, $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$, Ag, $\text{Cu}_{75}\text{Ag}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$, $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$, Cu.

Синтез образцов для исследований

Прокалённый при 600 °C в течение 5 часов γ - Al_2O_3 помещается в пропиточный раствор, содержащий в необходимом количестве растворённую соль металла, из которого будут сформированы наночастицы. Для получения золотых наночастиц используется тетрахлоораурат водорода $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (ЧДА); серебряных наночастиц – нитрат серебра (AgNO_3) (ХЧ); медных наночастиц – тригидрат нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (ЧДА). Пропитка происходит в течение 5 дней, после чего проводится сушка при 60 °C с периодическим перемешиванием, далее образец разлагается в высоковакуумной установке при 350 °C в течение 2 часов.

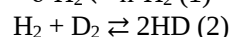
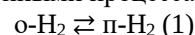
Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц определяются методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Обработка изображений проводится в программе ImageJ. Образцы содержат наночастицы, близкие по размеру, преобладают фракции с определяющим размером около 8 нм.

Экспериментальная часть

Образцы исследованы в реакциях орто-пара пара-

орто конверсии протия (1) и дейтеро-водородного обмена (2) при температурах 77 - 400 К и давлении 0,5 Торр, позволяющем избежать лимитирования хода реакции диффузионными процессами.



Для возможности соотносить каталитическую активность катализаторов через суммарную площадь активных центров для каждого образца проводится исследование способности к адсорбции водорода при различных температурах. Адсорбция проведена объёмным методом в заранее калиброванных объёмах, давление измеряется манометром Мак-Леода. На изотермах адсорбции водорода наблюдается плато, соответствующее монослою хемосорбированного водорода, из значения которого рассчитана активная поверхность образца (S_H).

Удельная каталитическая активность $K_{уд}$ рассчитана по формуле (1)

$$K_{уд} = \frac{k_0 \times N_T}{S_H}, \quad (1)$$

где N_T – число молекул водорода в реакционном объёме при температуре протекания реакции, S_H – площадь активной поверхности при температуре протекания реакции.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты адсорбционных исследований образцов Au_mAg_n и

Cu_mAg_n в виде зависимости удельной активной поверхности, измеренной при 77 К, от состава наночастиц. Зависимость носит экстремальный характер у обеих систем, однако наночастицы Au_mAg_n проявляют его в большей степени. Данное явление можно объяснить незначительным различием атомных радиусов у золота и серебра, что потенциально приводит к образованию крайне геометрически неоднородной смешанной структуры с большим количеством активных центров. Биметаллические наночастицы Cu_mAg_n , вероятно, образуют более упорядоченную структуру [1]. В обеих системах наблюдается синергетический эффект в адсорбционных свойствах, который проявляется в увеличении удельной активной поверхности у биметаллических наночастиц по отношению к монокристаллам.

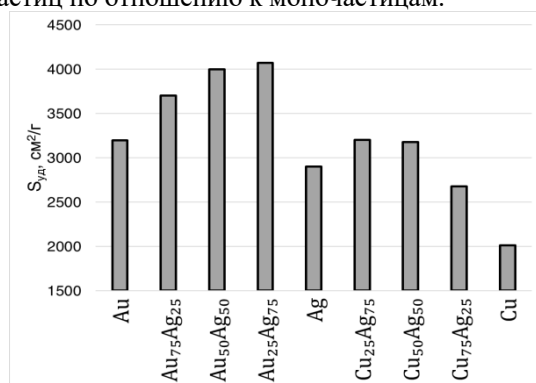


Рис. 1. Удельная активная адсорбционная поверхность образцов в зависимости от состава наночастиц.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты исследования каталитических свойств в реакциях орто-пара конверсии (рис. 2) и дейтеро-водородного обмена (рис. 3). Система Cu_mAg_n проявила синергизм каталитических свойств в обеих реакциях. Биметаллические наночастицы Au_mAg_n не проявили выраженного синергизма, что, объясняется ранее упомянутой смешанной структурой, которая сглаживает потенциально возникающую энергетическую неоднородность при взаимодействии золота и серебра, обладающих различной электроотрицательностью.

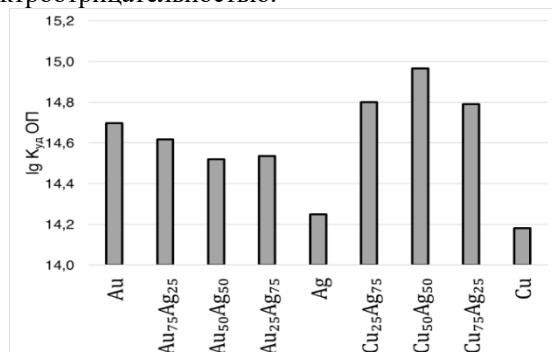


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от состава образцов в реакции орто-пара конверсии протия при 77 К.

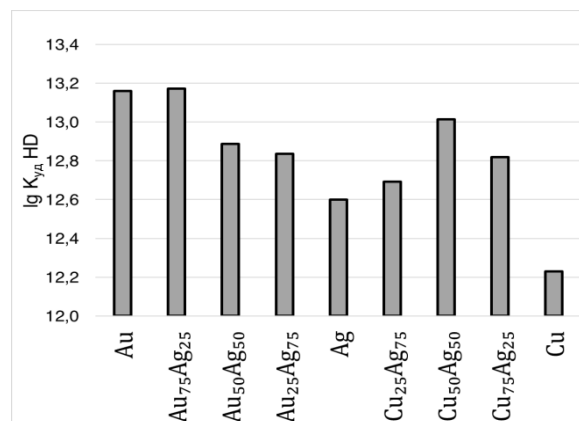


Рис. 3. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от состава образцов в реакции дейтеро-водородного обмена при 77 К.

При сравнении скоростей протекания реакций орто-пара конверсии и дейтеро-водородного обмена наблюдается разница в каталитической активности ~1-2 порядка, что объяснено различными механизмами протекания реакций. Изомерная конверсия протия протекает по магнитному механизму, в то время как изотопный обмен – по химическому. Магнитный механизм конверсии свидетельствует о наличии магнитных центров у наночастиц, что не характерно для массивных металлов.

Заключение

На основе вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Биметаллические наночастицы систем Au_mAg_n и Cu_mAg_n обладают более высоким значением активной поверхности по сравнению с поверхностью монометаллических частиц Cu, Ag, Au.
2. Система Cu_mAg_n обладает синергизмом каталитических свойств в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена, в то время как у системы Au_mAg_n его не выявлено.
3. Исследованные наночастицы обладают магнитными центрами в области криогенных температур.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

The work is performed in the framework of the development program "Priority-2030" of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.

Список литературы

1. Pshenitsyn M. B. et al. Catalysis on Mono-and Bimetallic Cu_nAg_m Nanoparticles of the Silver–Copper System // Kinetics and Catalysis. – 2024. – Т. 65. – №. 2. – С. 188-201.

УДК 661.183.2, 544.723.212, 547-326, 547-318

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОРМОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Пьянова Лидия Георгиевна – д.б.н., доцент, главный научный сотрудник; medugli@ihcp.ru ; medugli@mail.ru

Седанова Анна Викторовна – к.х.н., старший научный сотрудник;

Делягина Мария Сергеевна - к.х.н., научный сотрудник;

Лавренов Александр Валентинович – д.х.н., профессор, директор;

ЦНХТ ИК СО РАН,

Россия, Омск, 644040, Нефтезаводская ул., дом 54.

В работе рассмотрены этапы разработки и результаты исследований физико-химических и биоспецифических свойств формованных углеродных сорбентов, модифицированных биологически активными соединениями (продукты полимеризации гликолевой кислоты, N-винилпирролидона). Раскрыты вопросы по формованию углеродных паст в экструдаты, а также представлены закономерности между текстурными характеристиками, химией поверхности сорбентов и параметрами их модифицирования на реакцию полимеризации N-винилпирролидона, поликонденсации гликолевой кислоты.

Ключевые слова: формованные углеродные сорбенты, гликолевая кислота, поливинилпирролидон

PHYSICOCHEMICAL AND BIOSPECIFIC PROPERTIES OF MOLDED CARBON SORBENTS MODIFIED WITH BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS

P'yanova L.G., Sedanova A.V., Delyagina M.S., Lavrenov A.V.

Center of New Chemical Technologies BIC, Omsk, Russian Federation

In the report the stages of development and results of studies of physicochemical and biospecific properties of molded carbon sorbents modified with biologically active compounds (polymerization products of glycolic acid, N-vinylpyrrolidone) are considered. The questions on molding of carbon pastes into extrudates are disclosed, and the regularities between textural characteristics, surface chemistry of sorbents and parameters of their modification on the reaction of polymerization of N-vinylpyrrolidone, polycondensation of glycolic acid are presented.

Key words: molded carbon sorbents, glycolic acid, polyvinylpyrrolidone

Введение

Сорбционная терапия с использованием материалов, которые безопасны для организма и не содержат антибиотиков или антимикотиков, является одним из перспективных методов лечения больных с инфекционной патологией [1].

Сорбенты инактивируют патогенные микроорганизмы и выводят из организма пациента продукты их жизнедеятельности, а также продукты нарушенного метаболизма и токсичные соединения, полученные из внешней среды [2]. В связи с разработкой и внедрением углеродных сорбентов медицинского назначения в аппликационную терапию их применение интенсивно расширяется, особенно в акушерско-гинекологической практике [3].

В основе вульнеросорбции (аппликационной сорбции) лежит возможность сорбента адсорбировать на своей поверхности патогенные микроорганизмы вне зависимости от их антибиотикорезистентности, тем самым уменьшая степень контаминации, кроме того сорбент при контакте с биологической поверхностью поглощает токсины, метаболиты, цитокины, образующиеся при воспалительном процессе и в результате жизнедеятельности патогенов. Использование сорбентов способствует уменьшению количества возбудителей на биологической поверхности в 100-1000 раз в

сравнении с марлевыми перевязочными материалами [4].

Ранее проведенные авторами исследования показали, что гранулированные углеродные сорбенты, модифицированные продуктами полимеризации гликолевой кислоты, N-винилпирролидона проявляют антибактериальные свойства, подавляют рост патогенных микроорганизмов [5].

На основе полученных данных созданы формованные углеродные сорбенты, модифицированные биологически активными веществами: образец 1 (исходный сорбент, не имеющий в своем составе модификатора), образец 2 – формованный углеродный сорбент, модифицированный поливинилпирролидоном [6], образец 3 – формованный углеродный сорбент, модифицированный продуктами полимеризации гликолевой кислоты [7].

В работе представлены этапы разработки и результаты исследований физико-химических и биоспецифических свойств формованных углеродных сорбентов, модифицированных биологически активными соединениями. Более подробно раскрыты вопросы по формованию углеродных паст в экструдаты, а также представлены закономерности между текстурными характеристиками, химией поверхности сорбентов и параметрами их модифицирования на реакцию

полимеризации N-винилпирролидона, поликонденсации гликолевой кислоты.

Экспериментальная часть

В современной медицине самыми известными материалами с выраженной совместимостью с биологическими системами являются углеродные сорбенты, которые обладают высокой химической чистотой, развитой пористой текстурой, обеспечивающей повышенную сорбционную активность. Данные сорбенты производят в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН). В данном учреждении разработаны технологии, позволяющие получать углеродные сорбенты оптимальной формы (в виде цилиндров) для применения в акушерстве и гинекологии для аппликационной сорбционной терапии. Они вводятся внутриматочно, внутривлагалищно, безболезненно.

Для проведения данной работы в качестве исходного образца использовали технологию получения углеродного формованного сорбента ВНИИТУ-1 (патент РФ № 2516878, ТУ 9398-043-71069834-2013 с изм. № 1, регистрационное удостоверение на медицинское изделие от 16 сентября 2019 года № РЗН 2015/2967), который разработан для профилактики гнойно-септических осложнений в акушерстве. Данное медицинское изделие имеет вид цилиндра диаметром 8-13 мм, длиной 50-80 мм, с одним внутренним каналом круглого сечения и представляет собой нанодисперсный мезопористый углеродный материал, содержащий не менее 99,5 % масс. углерода, не более 0,15 % масс. золы, не более 0,30% масс. серы, с суммарным объемом пор не менее 0,4 см³/г, удельной поверхностью по адсорбции азота 200-300 м²/г и прочностью на раздавливание не менее 50 кг/см². Токсикологическое заключение № 1998.013Р от 14.08.2013: нетоксичен, стерилен, апирогенен. По оценке результатов технических испытаний (протокол № 12.404-2.013 от 26.08.2013): соответствует требованиям нормативной документации. Однако данное медицинское изделие не соответствует основным требованиям, предъявляемым к лечению бактериального вагиноза. В частности, при хорошей детоксикационной способности и возможности уменьшать количество патогенных и условно-патогенных микроорганизмов на биологических поверхностях, сорбент ВНИИТУ-1 не способствует восстановлению нормальной микрофлоры.

Для проведения исследований получено два образца.

Образец 1: формованный сорбент с антибактериальными свойствами (патент № 2545743, регистрационное удостоверение на медицинское изделие от 17 сентября 2019 года № РЗН 2015/2969. Он представляет собой нанодисперсный

мезопористый углеродный материал в виде цилиндров диаметром 2-4 мм, длиной 15-25 мм с одним внутренним каналом круглого сечения и характеризуется содержанием поливинилпирролидона не менее 5,0%, удельной адсорбционной поверхностью не более 50 м²/г, прочностью на раздавливание не менее 20 кг/см². Токсикологическое заключение № 2099.013Р от 14.08.2013: нетоксичен, стерилен, апирогенен.

Образец 2: формованный углеродный сорбент с антибактериальными свойствами – представляет собой нанодисперсный мезопористый углеродный материал, содержащий полимер гликолевой кислоты, с удельной адсорбционной поверхностью не более 50 м²/г, отличающийся тем, что выполнен в виде цилиндров диаметром 8-10 мм, длиной 45-60 мм, характеризуется содержанием гликолевой кислоты не менее 5%; прочностью на раздавливание не менее 20 кг/см² (патент № 2751000).

Способ изготовления формованного сорбента заключается в том, что включает пропитку исходного формованного сорбента 50 %-ным водным раствором гликолевой кислоты в течение 24 часов при комнатной температуре, соотношении сорбент:модификатор 1:2 (по массе) с последующей сушкой в течение часа при 103-107 °С и поликонденсацией гликолевой кислоты на углеродном формованном сорбенте в две стадии – при температуре 190-200 °С в течение 1 часа, при температуре 220-230 °С в течение 5 часов.

Гликолевая кислота и ее производные, полученные при поликонденсации (олиго-, полимеры) проявляют противовоспалительные, антибактериальные свойства. Широко применяется в косметологии и медицине (маски, крема, мази, лекарственные препараты и т.д.).

Техническим результатом заявляемого изобретения является получение формованного углеродного сорбента, модифицированного гликолевой кислотой, обладающего эффективным бактерицидным действием для лечения бактериального вагиноза.

Заключение

Результаты медико-биологических испытаний показали, что модификация углеродного формованного сорбента поливинилпирролидоном позволяет оказывать дополнительное воздействие сорбента, образца 1, на патогенную микрофлору, способствуя угнетению ее роста. Однако размер и форма данного материала не позволяет использовать его интравагинально для лечения бактериального вагиноза, в отличие от образца 2, предназначенного для лечения эндометрита.

Исследования физико-химических свойств сорбентов выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» и Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН. В Омском государственном медицинском

университете проведены работы по оценке эффективности биоспецифических сорбентов для медицинских целей.

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

Список литературы

1. Mott V.L., Finley V., Truslow J. et al. Multipoint dilution hemofiltration: A new technology for maximum convective clearance // Artif. Organs. – 2020. – V. 44. – No 7. – P. 753–763.
2. Kasimov N.A., Sadikov R.A., Khakimov D.M. et al. Modern approaches to the application of carbon sorbents in medicine // New Day in Medicine. – 2021. – No 1 (33). – P. 243-250.
3. Barinov S.V., Di Renzo G.C., Tsibizova V.I. et al. Detoxification treatment in Gynecology using a modified molded sorbent // Best Pract. Res. Clin. Obstet. Gynaecol. – 2023. – V. 88. – Art. 102346.
4. Ерецкая Е.В., Ульченко В.Ю. Исследование антимикробных свойств аппликационно-сорбционных материалов на основе активированных волокнистых углей // Клиническая хирургия. –1985. - №3. – С.53
5. Долгих В.Т., Лихолобов В.А., Мороз В.В. и др. Перспективность новых углеродных сорбентов, обладающих антимикробными свойствами, для интенсивной терапии // Общая реаниматология. – 2019. – Т. 15. – №1. – С. 54-69.
6. Патент РФ № 2545743, 10.04.2015.
7. Патент РФ № 2751000, 07.07.2021.

УДК 543.54; 544.72

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

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ИОНАМИ Fe^{3+} НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ШПИНЕЛИИванец Андрей Иванович, чл.-корр. НАН Беларуси, д.х.н., профессор, научный руководитель лаборатории, andreiivanets@yandex.ru;

Разумовская Дарья Витальевна, аспирант, младший научный сотрудник;

Прозорович Владимир Геннадьевич, научный сотрудник;

Кузнецова Татьяна Федоровна, к.х.н., заведующий лабораторией;

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

В работе представлены результаты допирования ионами Fe^{3+} Li-Mn шпинели состава $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при допировании $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ в диапазоне $x=0,1-0,9$ сохраняется кристаллическая структура кубической шпинели. Показано, что допирование шпинели ионами Fe^{3+} приводит к увеличению удельной поверхности в $\sim 3,8-4,4$ раза и объема пор в ~ 6 раз. При переводе в H-форму степень выщелачивания ионов марганца для Fe-допированных образцов уменьшается от 5,5 ($x=0,3$) до 0,8 масс. % ($x=0,9$). Выявлено, что выщелачивание ионов железа находится в диапазоне 0,15-0,37 масс. %.

Ключевые слова: $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, допирование ионами Fe^{3+} , кристаллическая структура, текстурные свойства

EFFECT OF DOPING WITH Fe^{3+} IONS ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ SPINEL

Ivanets A.I., Razumovskaya D.V., Prozorovich V.G., Kouznetsova T.F.

State Scientific Institution «Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus», Minsk, Belarus

This manuscript presents the results of Li-Mn spinel with the composition $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ doping with Fe^{3+} ions. By using X-ray phase analysis, it was established that the crystal structure of cubic spinel is preserved at doping of $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ in the range of $x=0.1-0.9$. It was shown that doping spinel with Fe^{3+} ions led to an increase in specific surface area by $\sim 3.8-4.4$ times, and the pore volume by ~ 6 times. When converted to the H-forms the degree of manganese ions leaching decreased from 5.5 ($x=0.3$) to 0.8 wt. % ($x=0.9$) for Fe-doped samples. It was revealed that the iron ions leaching varied in the range of 0.15-0.37 wt. %.

Keywords: $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, doping Fe^{3+} ions, crystal structure, textural properties

Введение

Основными проблемами при использовании Li-Mn шпинелей в качестве адсорбентов ионов Li^+ являются растворение марганца и низкая стабильность кристаллической структуры, обусловленные эффектом Яна-Теллера. Таким образом, важно улучшить стабильность кристаллической структуры при многократном использовании литий-ионных сит. Одним из методов является изовалентное замещение ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} . Хуе и соавторы [1] синтезировали Li-Mn шпинели, допированные ионами Fe^{3+} , путем совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой. В результате выщелачивание ионов марганца и железа в течение пяти циклов адсорбции-десорбции составило 6,2 % и 4,1 % соответственно. При этом адсорбционная емкость Li-Fe-Mn шпинели по отношению к ионам Li^+ после пяти циклов составила 19,1 мг/г. Одним из преимуществ адсорбентов на основе Li-Fe-Mn шпинели является быстрое отделение сорбента от раствора благодаря магнитным свойствам [1]. Также описан твердофазный синтез образцов допированных ионами Fe^{3+} LiMn_2O_4 шпинелей [2]. Для полученных образцов показано, что степень выщелачивания марганца составила $\sim 0,5$ масс. %, что значительно ниже в сравнении с недопированным образцом

$\sim 2,5$ масс. %. Адсорбционная емкость Fe-допированных образцов составила 30,8 мг/г из раствора $c(\text{Li}^+) = 50$ мг/л и после пяти циклов адсорбции-десорбции снизилась до 21,6 мг/г, что выше, чем для недопированных образцов (15,4 мг/г).

Цель работы – изучение влияния допирования ионами Fe^{3+} на физико-химические свойства и стабильность кристаллической структуры $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$) в качестве перспективных сорбентов ионов Li^+ . Новизна работы заключается в: (I) установлении влияния степени допирования ионами Fe^{3+} шпинели состава $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ в диапазоне $0,1 \leq x \leq 0,9$ на кристаллическую структуру и текстурные характеристики; (II) изучении влияния степени допирования на стабильность кристаллической структуры $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ при переводе в H-форму в диапазоне $0,1 \leq x \leq 0,9$.

Материалы и методы

Образцы Fe-допированной $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ шпинели получали золь-гель методом. Для синтеза использовали водные растворы CH_3COOLi , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, которые смешивали в стехиометрическом соотношении. Далее вносили навеску лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в расчете 2 моль на 0,05 моль ($\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$). Полученный раствор упаривали при 90 °C до образования густого геля,

который высушивали при 150 °С в течение 5 ч. Затем полученный порошок прокаливали в лабораторной печи на воздухе при 500 °С. Перевод образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ (1,0 г) в Н-форму осуществляли в 0,1 М растворе HCl (80,6 мл), при температуре 25 °С и времени контакта 24 ч. Полученные Н-формы адсорбентов промывали дистиллированной водой до нейтрального pH.

Физико-химические свойства образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) изучали методами рентгенофазового анализа (Advance BrukerD8, Германия), ИК-спектроскопии (Tenzor-27 (Bruker Optik GmbH, Германия), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (ASAP 2020 MP, Micromeritics, США). Концентрацию ионов Li^+ , Mn^{2+} и Fe^{3+} в растворе определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II XDL (Thermo Scientific, США).

Результаты и обсуждение

На рентгенограммах синтезированных образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) дифракционные пики

при 2 θ 18,9 (111), 36,7 (311), 38,6 (222), 44,5 (400), 58,8 (511), 64,7 (440), 68,7 (531) показывают хорошую согласованность со стандартными дифракционными пиками $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (PDF 00-046-0810). Это подтверждает получение $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ шпинели с кубической структурой и пространственной группой $Fd\bar{3}m$ во всем диапазоне допирования. При этом наблюдаются изменения в параметрах кристаллической структуры. Так для Fe-допированной $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ шпинели при сравнении с недопированным образцом характерно снижение значений параметра кристаллической решетки a и объема элементарной ячейки V , которые находятся в диапазоне 8,03–8,09 Å и 517,7–529,5 Å³ соответственно. Размер кристаллитов уменьшился в ~ 4 раза от 36,5 ($x=0$) до 9,2 нм ($x=0,9$). Также, для образца при $x=0,9$ кристаллическая структура сохраняется, это объясняется близким радиусом ионов Fe^{3+} (0,67 Å) и Mn^{3+} (0,70 Å) и подавлением эффекта искажения Яна-Теллера (Таблица 1).

Таблица 1. Взаимосвязь структурных параметров и текстурных характеристик полученных образцов Li-Mn шпинели состава $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$)

Образец	d , нм	a , Å	V , Å ³	$A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{spdes} , см ³ /г	D_{BJHdes} , нм
$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	36,5	8,20	550,6	8	0,02	8
$\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$	29,2	8,03	517,7	35	0,11	10
$\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$	19,9	8,09	529,5	30	0,08	10
$\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$	9,2	8,07	525,1	34	0,07	5

На ИК-спектрах образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1.67-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) в области 1002–1010 см⁻¹ идентифицируются полосы валентных колебаний связи Li-O. Для недопированного образца идентифицируются широкие полосы в области 487–604 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний связи Mn-O. После допирования ионами Fe^{3+} полосы в области 487–604 см⁻¹ незначительно смещаются в сторону более высоких волновых чисел, что может быть связано с замещением ионов Mn^{3+} на Fe^{3+} .

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота имеют петлю гистерезиса конденсационного гистерезиса и относятся по классификации IUPAC к изотермам IV типа. Таким образом, полученные $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ шпинели являются макромезопористыми материалами. Узкие петли гистерезиса на изотермах образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$ относятся к типу H3 и свидетельствуют об имеющих щелевидных порах. Изотерма образца $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$ имеет смешанный тип петли гистерезиса H3+H4. Отличия петель гистерезиса образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{1,07}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$ свидетельствует о различии в морфологии и типе упаковки частиц шпинели.

Введение в структуру $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ионов Fe^{3+} приводит к заметному росту в 3,8–4,4 раза удельной поверхности. Наибольший объем пор характерен для образца $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{1,57}\text{O}_4$ и составляет 0,11 см³/г, что в 5,5 раз больше объема пор недопированной шпинели. При этом, объем пор с увеличением степени допирования снижается от 0,11 до 0,07 см³/г. Допирование ионами Fe^{3+} не приводит к существенным изменениям в значениях диаметра пор. Уменьшение диаметра пор наблюдается только для образца $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,77}\text{O}_4$ и составляет 5 нм (Таблица 1).

На рис. 1 представлены результаты выщелачивания ионов марганца (а) и железа (б) при кислотной обработке. Установлено уменьшение выщелачивания ионов марганца с увеличением степени допирования от 6,0 до 0,8 масс. % при $x=0$ и 0,9 соответственно. В тоже время образец $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{1,37}\text{O}_4$ имеет самую высокую степень выщелачивания ионов марганца (5,5 масс. %) и железа (0,37 масс.%). Для выщелачивания ионов Fe^{3+} не прослеживается закономерность при увеличении степени допирования и составляет от 0,37 ($x=0,3$) до 0,15 % ($x=0,1$; 0,9).

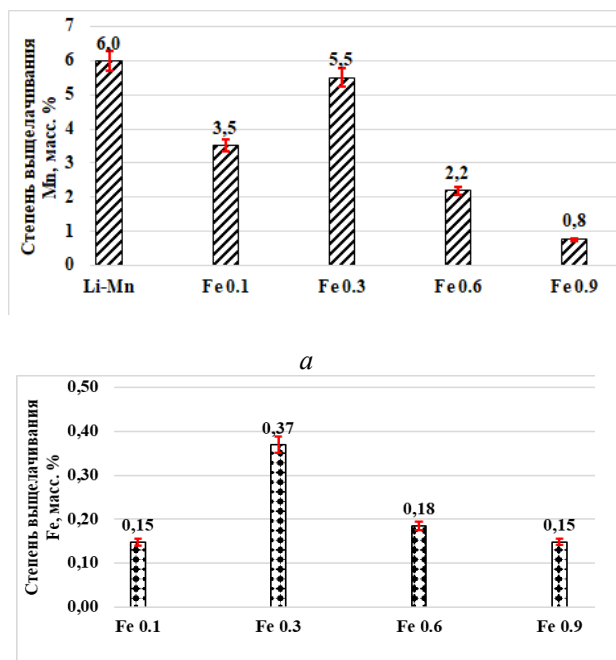


Рис. 1. Степень выщелачивания (масс. %) ионов (а) марганца и (б) железа при кислотной обработке образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.9$)

Заключение

Установлено, что при допировании шпинелей $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ ионами Fe^{3+} сохраняется кристаллическая структура в диапазоне $0 \leq x \leq 0.9$. При этом параметр a кристаллической решетки

изменяется от 8,20 ($x=0,0$) до 8,07 Å ($x=0,9$). Уменьшение параметра a обусловлено изовалентным замещением ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} . Величина диаметра пор допированных образцов существенно не изменяются, при увеличении содержания железа приводит к увеличению удельной поверхности в ~3,8-4,4 раза и объема пор в ~6 раз. Установлено, что выщелачивание марганца при допировании шпинелей $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$ уменьшается от 6,0 ($x=0,0$) до 0,8 % ($x=0,9$). Степень выщелачивания железа составляет от 0,37 ($x=0,3$) до 0,15 % ($x=0,1; 0,9$). Полученные результаты будут использованы при изучении адсорбционных свойств полученных образцов $\text{Li}_{1.33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1.67-x)}\text{O}_4$.

Список литературы

1. Fe_3O_4 -doped lithium ion-sieves for lithium adsorption and magnetic separation / F. Xue, B. Wang, M. Chen, Ch. Yi, Sh. Ju, W. Xing // Separation and purification technology: science journal. – 2019. – N 228. – p.115750. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586618335305>. Date of publication: 28.06.2019.
2. Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm / J.-M. Gao, Z. Du, Q. Zhao, Y. Guo, F. Cheng // Journal of materials research and technology: science journal. – 2021. – N 13. – P. 228-240. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421004178>. Date of publication: 03.05.2021.

УДК 544.478.02

Смирнова А.А., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Папулова Э.Л., Морохова Е.С.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ОСАЖДЕННЫХ $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ

Смирнова Анастасия Александровна, м.н.с.;

Румянцев Руслан Николаевич, к.т.н., заведующий лабораторией, mr86@yandex.ru;

Прозоров Дмитрий Алексеевич, д.х.н., г.н.с.;

Папулова Эльвира Леонидовна, инженер-исследователь;

Морохова Елизавета Сергеевна, студент;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

В статье рассмотрены влияния ультразвуковой обработки на процессы осаждения и физико-химические свойства $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Обработка проводилась на стадии осаждения и старения осадка. С помощью комплекса современных методов исследования, таких как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и температурная адсорбция-десорбция газов было установлено влияние проводимой обработки на структуру и свойства получаемых катализаторов.

Ключевые слова: осаждение, медьцинкалюминиевый катализатор, ультразвуковая обработка, текстурные свойства

THE EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF PRECIPITATED $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS

Smirnova A.A., Rumyantsev R.N., Prozorov D.A., Papulova E.L., Morokhova E.S.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

The article considers the effects of ultrasonic treatment on deposition processes and physico-chemical properties of $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The treatment was carried out at the stage of sedimentation and aging of the sediment. Using a complex of modern research methods such as X-ray phase and X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and temperature adsorption-desorption of gases, the effect of the treatment on the structure and properties of the resulting catalysts was established.

Key words: deposition, copper zinc aluminum catalyst, ultrasonic treatment, textural properties

Катализаторы на основе $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ широко используются в промышленности, особенно в процессах синтеза метанола и на одной из стадий производств аммиака [1, 2]. Они обладают высокой активностью и селективностью, что позволяет обеспечивать глубокую переработку синтез-газа в целевые продукты.

Большая промышленная значимость процессов, в которых используются данные катализаторы, определяет актуальность их разработок и усовершенствования составов. Исследования в этой области продолжаются, с целью улучшения характеристик катализаторов, таких как стабильность работы, долговечность и активность, а также снижение стоимости их производства [3, 4].

Метод осаждения является одним из ключевых методов получения $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и имеет ряд преимуществ: возможность регулирования размеров и морфологии частиц, что может влиять на активность и стабильность катализатора, позволяет получить катализаторы с развитой удельной поверхностью и пористой структурой [5, 6]. Существуют различные методы интенсификации процессов получения катализаторов. Одним из таких способов является механохимический синтез, который широко используется при получении катализаторов и адсорбентов [7-9]. Однако, данный метод весьма ограничен в возможностях регулирования свойств

получаемых продуктов, является сложным для масштабирования до промышленных масштабов и энергозатратен. Кроме того, во время синтеза может проходить загрязнение продуктов материалом мелющих тел. Одним из интересных подходов является использование ультразвуковой обработки (УЗО) на различных стадиях синтеза катализаторов. Использование УЗО позволяет успешно сочетать преимущества осаждения и механохимии. Применение ультразвука может привести к формированию катализаторов с улучшенной морфологией и повышенной активной поверхностью. Благодаря кавитации увеличивается массоперенос и обеспечивается более интенсивное перемешивание и взаимодействие компонентов, что делает процесс более эффективным и позволяет сократить время, необходимое для осаждения катализаторов. Следует обратить внимание, что публикации по применению ультразвуковой обработки в процессе получения катализаторов на сегодняшний день весьма ограничены [10, 11].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния ультразвуковой обработки на процесс осаждения медьцинкалюминиевых катализаторов и их текстурные свойства.

Экспериментальная часть

Катализатор готовился из растворов солей нитратов меди, цинка и алюминия с использованием в качестве

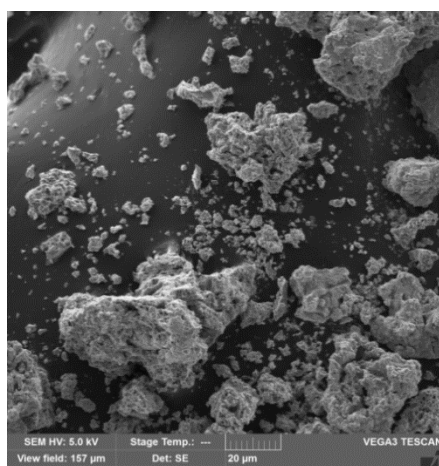
осадителя раствора карбоната аммония. Температура осаждения 70 °С. Осадок тщательно промывался, фильтровался, высушивался в течение 4 часов при температуре 120 °С и прокаливался при 350 °С в течение 4 часов со скоростью нагрева 10 °С/мин. Ультразвуковая обработка проводилась с помощью ультразвукового генератора И10 на стадии осаждения и старения осадка. Продолжительность обработки составляла 10 мин. Условия получения образцов и их основные характеристики приведены в таблице 1.

При выполнении экспериментальной части работы был использован комплекс методов физико-химических исследований: рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре POWDIX 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, напряжение 30 кВ, 10 мА. Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались база данных American Mineralogist Crystal Structure Database и кристаллографическая база данных МИНКРИСТ. Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS. Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN.

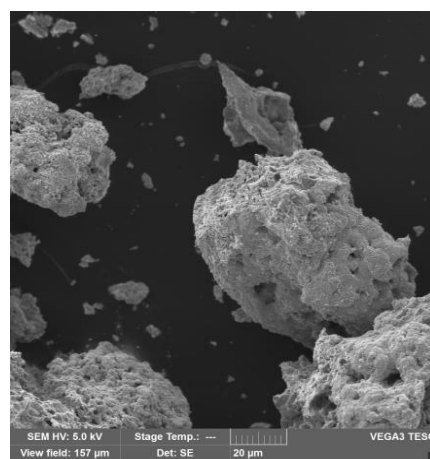
Медьсодержащий катализатор представляет анионно-модифицированный раствор ионов меди, выступающих в роли активного компонента, в матрице оксида цинка [2]. Оксид алюминия в составе катализатора способствует улучшению дисперсности и стабильности активных компонентов на поверхности, предотвращает их слипание и агрегацию, а также оказывает положительное влияние на прочностные свойства катализатора. Это позволяет сохранять каталитическую активность и стабильность катализатора в процессе его эксплуатации. Перед началом эксплуатации катализатора медная составляющая восстанавливается и образует на поверхности кластеры металлической меди, эпитоксially связанные с фазой твердого раствора [12]. Причем, как показывает анализ литературных данных, оксидно-медный компонент, за счет взаимодействия с носителем, не восстанавливается полностью до металла и участвует в окислительно-восстановительном цикле, где реакционная среда

препятствует кристаллизации фазы металлической меди [2]. Можно предположить, что использование ультразвуковой обработки на различных стадиях процесса осаждения будет способствовать более интенсивному взаимодействию между исходными компонентами, а также способствовать их диспергированию и, как следствие, увеличивать активную поверхность [2, 12].

Анализ рентгенограмм приготовленных $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных соосаждением совместно с УЗО на стадиях осаждения и старения осадка и прокаленных при температуре 350 °С показывает, что в области углов $2\theta = 35-40^\circ$ наблюдаются уширенные рефлексы характерные для фаз CuO и ZnO , что указывает на протекающее взаимодействие с образованием твердого раствора. Следует обратить внимание на тот факт, что УЗО на стадии осаждения приводит к образованию продукта с большим содержанием аморфной фазы, о чем свидетельствует меньшая интенсивность рефлексов. На рис. 1 приведены СЭМ изображения. Из микрофотографий видно, что образующиеся в ходе прокаливания агрегаты размером 10-80 мкм формируются более мелкими сплошными частицами неправильной формы размерами от 0,1 до 0,4 мкм. Исследования удельной поверхности и пористой структуры показывают, что характер обработки оказывает существенное влияние на величину удельной поверхности. Показано, что при обработке на стадии осаждения величина удельной поверхности образца составляет 57,8 $\text{м}^2/\text{г}$, а при аналогичных условиях осаждения, но при использовании обработки такой же продолжительности на стадии старения осадка 34,4 $\text{м}^2/\text{г}$. Очевидно, это связано с тем, что при обработке непосредственно во время осаждения ультразвук препятствует агрегированию образующихся частиц, а во время обработки при старении осадка под его действием разбиваются уже сформировавшиеся агрегаты. В результате синтеза формируется катализатор с мезопористой структурой и преимущественно размером пор 10-30 мкм, такая структура характерна для такого рода катализаторов (табл.1).



а



б

Рис. 1. СЭМ изображения порошков катализаторов образца 1 (а) и 2 (б)

Таблица 1. Условия получения и текстурные характеристики катализаторов

Наименование образца	Способ обработки	Время УЗО, мин	Т _{прок} , °С	S _{уд} , м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	D _{окр} , нм	
						CuO	ZnO
Образец 1	УЗО на стадии соосаждения	10	350	57,8	0,067	25	27
Образец 2	УЗО на стадии старения осадка	10	350	34,4	0,048	21	25

Заключение

Таким образом, в работе показано, что ультразвуковая обработка положительно влияет на формирование структуры и свойства катализатора. При этом целесообразно проводить данный вид обработки непосредственно на стадии осаждения.

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

Список литературы

1. Improved methanol synthesis performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst by controlling its precursor structure / Zhang F., Xu X., Qiu Z., Feng B., Liu Y., Xing A., Fan M. // Green Energy & Environment. – 2022. – V. 7. – N. 4. – P. 772-781.
2. Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в производстве аммиака / Ильин А. А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 3-14.
3. Preparation of Copper-Based Catalysts for Obtaining Methanol by the Chemical Impregnation Method. / Oubraham, A.; Iordache, M.; Marin, E.; Sisu, C.; Borta, S.; Soare, A.; Capris, C.; Marinoiu, A. // Materials. – 2024. V. 17. – N. 4. – P. 847. DOI: 10.3390/ma1704084
4. Effective Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Production: Synthesis, Activation, Catalytic Performance, and Regeneration. / Kipnis M, Volnina E, Belostotsky I, Galkin R, Zhilyaeva N, Levin I, Kottsov S, Ezhov A. // Catalysis Research. – 2022. – V. 2. – N. 3. – P. 1 – 027. DOI: 10.21926/cr.2203027
5. Выбор оптимальных условий осаждения для синтеза медь-цинк-алюминиевого катализатора / Б. В. Кашаев, Л. З. Касьянова, Э. К. Аминова // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: Сборник материалов VI Международной молодежной научно-практической конференции, Стерлитамак, 28 сентября 2023 года. – Стерлитамак: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2023. – С. 51-52

6. Патент №2642788 Российская Федерация, МПК B01J 23/80 (2006.01) B01J 23/86 (2006.01) B01J 23/885 (2006.01) B01J 23/04 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01) C01B 3/16 (2006.01). Способ получения медьцинк-алюминиевого катализатора : №2016419025 : заявл. 13.12.2016 : опубл. 26.01.2018 / В.И. Шаркина, Л.К. Серегина, В.Г. Щанкина; заявитель, патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

7. Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride / N. E. Gordina, A. A. Melnikov, G. I. Gusev, A.A. Gushchin, R.N. Rumyantsev, I.A. Astrakhantseva // ChemChemTech. – 2022. – V. 65. – N. 5. – P. 43-57. DOI 10.6060/ivkkt.20226505.6612.

8. Исследование условий керамического и механохимического синтеза композитов CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ / Р.Н. Румянцев, А.А. Курникова, А.А. Ильин, А.В.Афинецкий, Т.Н. Борисова, Е.С.Севергина, Д.А. Прозоров, Н.Н. Смирнов // Стекло и керамика. 2023. – Т. 96. – № 9. – С. 22 – 32. DOI: 10.14489/glc.2023.09.pp.022-032

9. Формирование структуры CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ катализатора синтеза метанола при механохимическом синтезе / Д.В.Смирнов, Д.А. Прозоров, Р.Н. Румянцев, А.Ф. Афинецкий, К.А. Никитин, А.Ю. Меледин, А.А. Курникова // Стекло и керамика. 2022. – Т. 95. – № 1. – С. 51 – 58. – DOI:10.14489/glc.2022.01.pp.051-058

10. Ultrasound-assisted synthesis of copper-based catalysts for the electrocatalytic CO₂ reduction: Effect of ultrasound irradiation, precursor concentration and calcination temperature / Guzmán H., Roldán D., Russo N., Hernández S. // Sustainable Materials and Technologies. – 2023. – V. 35. – P. 1 – 16

11. Preparing copper catalyst by ultrasound-assisted chemical precipitation method / Duan B., Lei shi, Zhu Z., Sun C., Zhou J., Walsh A. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2020. – V. 64. – P. 1 – 8

12. Регулирование каталитических свойств медьсодержащих оксидных катализаторов / Т. П. Минюкова, А. А. Хасин, Т. М. Юрьева // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – № 1. – С. 136–146

УДК 544.4+502.1

Сахарова Ю.Н., Кунин А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИСахарова Юлия Николаевна, аспирант кафедры Технологии неорганических веществ, saharova-yun@stud.isuct.ru;

Кунин Алексей Владимирович, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой Технологии неорганических веществ;

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000.

В результате работы исследованы процесс синтеза оксида кобальта, выполнен сравнительный анализ оксидов кобальта, полученных из различных источников сырья. Установлено влияние температуры прокаливания и исходного сырья на удельную поверхность. В работе доказано, что $\text{Co}(\text{OH})_2$, полученный из сульфата кобальта не уступает по размеру частиц $\text{Co}(\text{OH})_2$, полученному по нитратной технологии. Методом рентгенофазового анализа было выявлено, что размер первичных частиц Co_3O_4 , синтезированного по сульфатной или нитратной технологии, составляет 5-25 нм, наибольшая удельная поверхность 70-82 м²/г.

Ключевые слова: феррит кобальта, оксид азота (I), каталитическая активность, нитрат кобальта, сульфат кобальта, хлорид кобальта.

STUDY OF THE PROCESS OF PRODUCING COBALT OXIDE BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION

Sakharova Yu.N., Kunin A.V.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky avenue, 7, Ivanovo 153000, Russian Federation.

As a result of the work, the process of cobalt oxide synthesis was investigated, and a comparative analysis of cobalt oxides obtained from various sources of raw materials was performed. The influence of calcination temperature and feedstock on the specific surface area has been established. The work proved that $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtained from cobalt sulfate is not inferior in particle size to $\text{Co}(\text{OH})_2$ obtained using nitrate technology. Using X-ray phase analysis, it was revealed that the size of primary Co_3O_4 particles synthesized using sulfate or nitrate technology is 5-25 nm and with the largest specific surface area 70-82 m²/g.

Key words: cobalt ferrite, nitric oxide (I), catalytic activity, cobalt nitrate, cobalt sulfate, cobalt chloride.

Введение

Выбросы N_2O в окружающую среду привлекают все больше внимания из-за высокого потенциала глобального потепления и сильных озоноразрушающих свойств N_2O [1]. Следовательно, необходимо и важно эффективно контролировать выбросы N_2O . Для удаления N_2O из газов были разработаны различные типы методов, среди которых каталитическое разложение представляется наиболее перспективным из-за высокой эффективности при низких затратах.

Известно, что оксид азота (I), образуется в процессах растворения оболочек тепловыделяющих элементов и радиоактивных металлов в азотной кислоте на предприятиях атомной отрасли и в металлургии, производства адипиновой кислоты и глиоксаля при окислении циклогексанола и ацетальдегида азотной кислотой (до 0,22 м³ N_2O /кг сырья) [2], а также при функционировании анестезиологических приборов в медицинской и ветеринарной сферах (до 0,84 м³ N_2O /ч). При этом концентрация N_2O в отходящих газах может достигать 60-100% об., а в их состав, как правило, входят NO , NO_2 , CO_2 , N_2 , H_2O , O_2 и различные органические микропримеси [3]. При этом очистку от оксидов азота наиболее перспективно проводить избирательно – комбинированным способом,

включающим каталитические и адсорбционные процессы, а обезвреживание высококонцентрированных по N_2O выбросов целесообразно реализовывать не путем его восстановления до N_2 и H_2O , а разложением до безвредных азота и кислорода [4, 5].

В последние годы отмечается повышенный интерес к механохимическому синтезу в области технологии катализаторов. Катализаторы, полученные с использованием механохимической активации, имеют ряд преимуществ: экологичность, повышенная каталитическая активность, сокращение числа технологических стадий производства [6].

Среди катализаторов для разложения закиси азота наиболее перспективным является феррит кобальта. Одним из компонентов для синтеза катализатора феррита кобальта является оксид кобальта Co_3O_4 со структурой шпинели [7]. Обычно смешанные валентные оксиды металлов, кристаллизованные в структуре шпинели, имеют ионы металлов, расположенные в тетраэдрических и октаэдрических местах, и представлены общей формулой AB_2O_4 , где в большинстве случаев А и В представляют собой двухвалентные и трехвалентные катионы ($\text{A} = \text{Mg}$, Ca , Mn , Co , Ni , Cu , Cr , Fe , Zn и $\text{B} = \text{Cr}$, Fe , Co) соответственно. Поскольку реакцию каталитического разложения N_2O обычно рассматривают как

донорство заряда от катализатора на антисвязывающую орбиталь N_2O , ослабляя связь N-O и приводя к расщеплению, активен оксид переходного металла, такой, как Co_3O_4 для разложения N_2O из-за его относительно высоких окислительно-восстановительных свойств [8]. Как правило, способ получения Co_3O_4 существенно влияет на его активность при разложении N_2O . В связи с этим целью работы является исследование получения низкотемпературного железокобальтового катализатора для разложения оксида азота (I) с использованием методов механохимической активации.

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$ представляет собой комплексный оксид кобальта и железа. Поэтому на первом этапе необходимо получить оксид кобальта Co_3O_4 . Для получения Co_3O_4 готовили 25 %-ные растворы $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, к которым добавляли 0,1М раствор NaOH до pH=8. Затем осадок фильтровали и промывали горячей водой методом декантации до остаточного содержания анионов и катионов в промывных водах 500 мг/л [9].

При этом протекали следующие реакции:

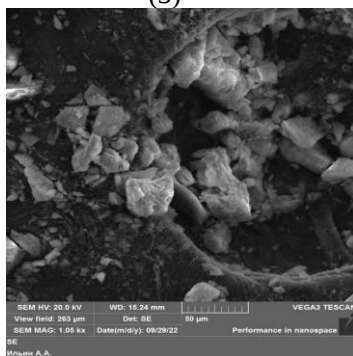
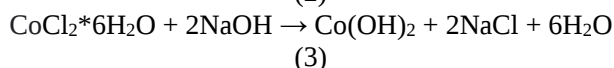
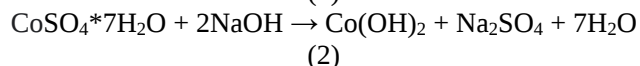
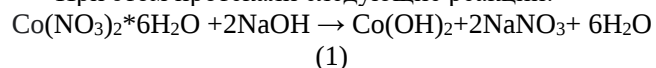


Рис. 1. Микрофотографии частиц $Co(OH)_2$, полученного из нитрата кобальта

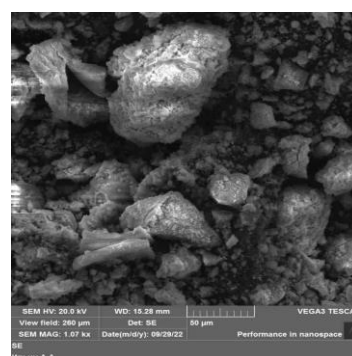


Рис. 2. Микрофотографии частиц $Co(OH)_2$, полученного из сульфата кобальта

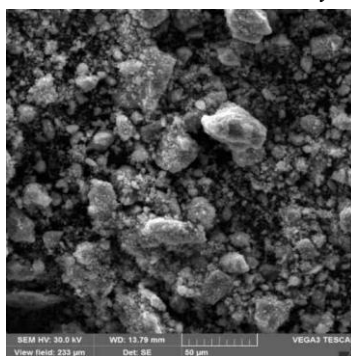


Рис. 3. Микрофотографии частиц $Co(OH)_2$, полученного из хлорида кобальта

Следующей стадией синтеза высокодисперсных порошков для приготовления катализаторов является стадия прокаливания полученного $Co(OH)_2$. Температура прокаливания составляет 200 °С и 400

Микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Измерения удельной поверхности и распределения пор проводились с помощью Sorb MS. Для измерения площади внешней поверхности ($0,01 - 2000 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор ($\text{см}^3/\text{г}$ – от 0,005) применялись сравнительно-адсорбционные методы анализа. Рентгенограммы получены с помощью прибора синхронного термического анализа STA445.

На рис. 1-3 представлены микрофотографии порошков, полученные после сушки синтезированных осадков. Представленные микрофотографии показывают, что состав исходного сырья влияет на структуру получаемого гидроксида кобальта. Наиболее мелкие частицы удается получить из нитрата кобальта. Так, размер частиц составляет от 0,3 до 15 мкм. Следует отметить, что $Co(NO_3)_2$ является наиболее перспективным сырьем для синтеза катализатора, поскольку позволяет получить продукт наибольшей степени чистоты. Однако нитраты металлов являются дорогостоящими и дефицитными материалами. По этой причине в работе предложено дополнительно исследовать $CoSO_4$ и $CoCl_2$ в качестве источников для синтеза $Co(OH)_2$. Как показал анализ микрофотографий $Co(OH)_2$, полученный из сульфата кобальта не уступает по размеру частиц $Co(OH)_2$, полученному по нитратной технологии.

°С. Для исследования пористой структуры, синтезируемых порошков Co_3O_4 , нами были проведены исследования по измерению удельной поверхности и пористости методом

низкотемпературной адсорбции и десорбции азота методом БЭТ (Таблица 1).

Таблица 1. Площадь удельной поверхности методом БЭТ

Образец	Площадь удельной поверхности, м ² /г	
	200°C	400°C
Co ₃ O ₄ из Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	72,84	60,31
Co ₃ O ₄ из CoSO ₄ *7H ₂ O	81,35	72,77
Co ₃ O ₄ из CoCl ₂ *6H ₂ O	52,46	40,81

Анализ результатов измерения удельной поверхности подтвердил наши предположения о том, что Co₃O₄, полученный по нитратной и сульфатной технологии близки по своим характеристикам.

Эксплуатация катализатора предполагается при температурах 300–400 °С, по этой причине нами были проведены дополнительные исследования методом рентгеноструктурного анализа для выявления характера деформационного процесса в оксидах (рис. 4).

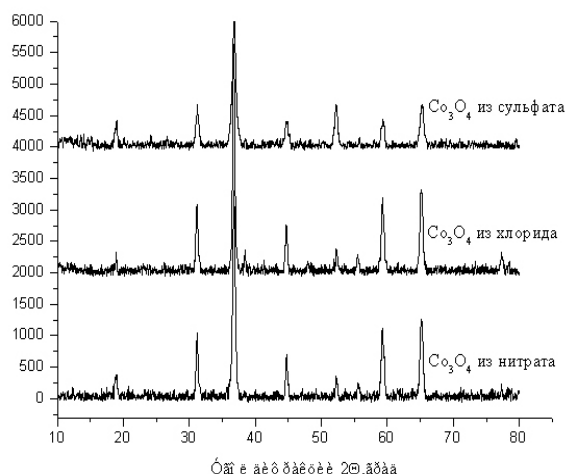


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов Co₃O₄, полученных из нитрата, хлорида и сульфата кобальта, подвергнутых термической обработке (400°C)

Увеличение термообработки до 400 °С приводит к увеличению интенсивности рентгеновских пиков Co₃O₄ и уменьшению их полуширины, что свидетельствует о протекании процессов агломерации, приводящих к увеличению среднего размера кристаллитов. Рассчитанный размер первичных частиц Co₃O₄, синтезированного по сульфатной или нитратной технологиям составляет 5–25 нм.

Выводы

Исследованы физико-химические свойства гидроксидов и оксидов кобальта в зависимости от температуры прокаливания и исходного сырья такие как: размер и морфология частиц, удельная поверхность. На основании результатов исследования физико-химических и структурно-механических

свойств гидроксидов и оксидов кобальта, полученных из Co(NO₃)₂*6H₂O, CoC₂O₄, CoCl₂*6H₂O, CoSO₄*7H₂O установлено, что по величине площади удельной поверхности и пористости синтезируемого оксида кобальта Co₃O₄ удовлетворяют требованиям Co(NO₃)₂*6H₂O, CoSO₄*7H₂O, а по данным рентгеноструктурного анализа установлено, что размер первичных частиц Co₃O₄, синтезированного по сульфатной или нитратной технологиям составляет 5–25 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004)

Список литературы

1. Шеболтасов А.Г. Очистка отходящих газов производства неконцентрированной азотной кислоты от оксидов азота путем селективного восстановления аммиаком / А. Г. Шеболтасов, Н. В. Верниковская, В. А. Чумаченко // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 9. – С. 405–408.
2. Чумаченко В. А. Технологии комплексной низкотемпературной каталитической очистки промышленных газовых выбросов от NO_x и N₂O в производстве азотной кислоты / В. А. Чумаченко, Л. А. Исупова, Ю. А. Иванова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 4. – С. 2–7.
3. Бруштейн Е. А. Изменение концентрации N₂O по газовому тракту агрегата УКЛ-7 в производстве неконцентрированной азотной кислоты / Е. А. Бруштейн, В. И. Ванчурин, А. В. Яценко // Катализ в промышленности. – 2012. – № 4. – С. 7–12.
4. Boll W. Prolonged campaign length of high pressure nitric acid plant by optimization of secondary catalyst design for N₂O abatement / W. Boll // Nitrogen+Syngas 2017 Int. Conf. & Exhib., London, 2017
5. Pérez-Ramirez J. Formation and control of N₂O in nitric acid production. Where do we stand today? / J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J. A. Moulijn // Applied Catalysis. – 2003. – Vol. 44. – P. 117–151.
6. Птицына К. О., Ильин А. А., Румянцев Р. Н., Сахарова Ю. Н. Механохимический и керамический синтез феррита кобальта // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – № 1. – С. 21–30.
7. N. Pasha, N. Lingaiah, N. Seshu Babu, P. Siva Sankar Reddy, P.S. Sai Prasad, Catal. Commun. 10 (2008) 132–136.
8. K. Asano, Ch. Ohnishi, S. Iwamoto, Y. Shioya, M. Inoue, Appl. Catal. B 78 (2008) 242–249.
9. Синтез наноразмерного Co₃O₄ и его применение для формирования миниатюрных планарных структур с помощью микроплоттерной печати / Т. Л. Симоненко, Н. П. Симоненко, Я. Р. Топалова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 12. – С. 1728–1736.

УДК 54.057:549.67

Севергина Е.С., Каманова Т.А., Кравчук Д.А., Румянцев Р.Н., Гордина Н.Е.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ НАТРИЯ

Севергина Екатерина Сергеевна, м.н.с., esevergina@yandex.ru;

Каманова Татьяна Андреевна, студент 3 курс;

Кравчук Данила Александрович, студент 3 курс;

Румянцев Руслан Николаевич, к.т.н., заведующий лабораторией;

Гордина Наталья Евгеньевна, д.т.н., профессор кафедры;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

В работе рассматривается синтез высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 с модулем 50,0. В качестве источника кремния и алюминия использован каолин. Показано влияние различных условий синтеза на кристаллизацию цеолита, а также подобраны оптимальные параметры синтеза цеолита типа ZSM-5 с пониженным содержанием натрия.

Ключевые слова: цеолит, ZSM-5, синтез, содержание кристаллической фазы, СВЧ-обработка

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF SYNTHESIS OF ZEOLITE TYPE ZSM-5 WITH A REDUCED CONTENT OF SODIUM IONS

Severgina E.S., Karmanova T.A., Kravchuk D.A., Rumyantsev R.N., Gordina N.E.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

The paper considers the synthesis of high-silica zeolites of the ZSM-5 type with a modulus of 50.0. Kaolin was used as a source of silicon and aluminum. The influence of various synthesis conditions on the crystallization of zeolite is shown, and the optimal parameters for the synthesis of ZSM-5 type zeolite with a reduced sodium content are selected.

Key words: zeolite, ZSM-5, synthesis, crystal phase content, microwave processing

Высокий процент химических веществ, производимых в промышленности, получают каталитическими процессами. Реакции изомеризации, алкилирования, этерификации и крекинга катализируются кислотно-основными катализаторами и, в частности, цеолитами [1]. К числу таких цеолитных материалов, которые потенциально могут быть использованы при трансформации углеводородов и борьбе с загрязнениями, относится цеолит ZSM-5 структурного типа MFI.

Следует отметить, что традиционные методы синтеза данного цеолита предлагают использовать неорганическую щелочь, содержащую натрий, поскольку цеолиты успешно взаимодействуют с ним и кристаллизация происходит быстрее [2], однако в некоторых случаях высокое содержание натрия ухудшает ионообменные и каталитические свойства, а также снижает термическую стабильность цеолита [3, 4]. В результате это влечет за собой требование по практически полному удалению ионов натрия, в том числе путем его замещения на редкоземельные элементы (лантан, гольмий, неодим, диспрозий и т.д.), либо подвергают декатионированию. Удаление всего натрия в цеолите приводит к ухудшению эксплуатационных свойств катализаторов. Также необходимо отметить, что операция катионного обмена является трудоемким процессом и связана с большим количеством стоков. Таким образом, исследования по синтезу новых цеолитов ZSM-5, в частности разработка метода прямого синтеза с пониженным содержанием Na^+ , характеризующегося

высокой концентрацией кристаллической фазы, усовершенствование существующих методов синтеза и детальное изучение их физико-химических и каталитических свойств весьма актуальны.

Поскольку большой практический интерес имеет получение ZSM-5 с низким содержанием Na_2O , то особое внимание при синтезе уделяется выбору реагентов для синтеза. В частности, наиболее перспективным является синтез при использовании темплатов, в роли которых выступают спирты, т.к. они наиболее экономически выгодны и доступны на предприятиях химической и нефтехимической промышленности. Согласно работам [5, 6] в качестве структурообразующего агента успешно использовался моноэтаноламин, поскольку этот аминоспирт обладает достаточной основностью ($\text{pH}=13,3$), необходимой для создания определенной щелочности среды в процессе синтеза цеолита. Часть его при формировании структуры цеолита служит катионом, компенсирующим отрицательный заряд алюмоокислородного тетраэдра, другая, не использованная часть переходит в маточный раствор. Это позволяет использовать маточный раствор для повторного синтеза ZSM-5 с низким содержанием Na_2O , обеспечивая замкнутый бессточный цикл его производства.

В области интенсификации процессов синтеза цеолитов перспективными, с точки зрения многих авторов, являются методы физико-химического воздействия, в частности, ультразвуковая (УЗО), сверхвысокочастотная (СВЧ) и механохимическая обработки [7-9].

Цель настоящей работы заключалась в выборе оптимальных параметров синтеза цеолита типа ZSM-5 с пониженным содержанием ионов натрия. В качестве интенсификации процессов синтеза использовали СВЧ-обработку.

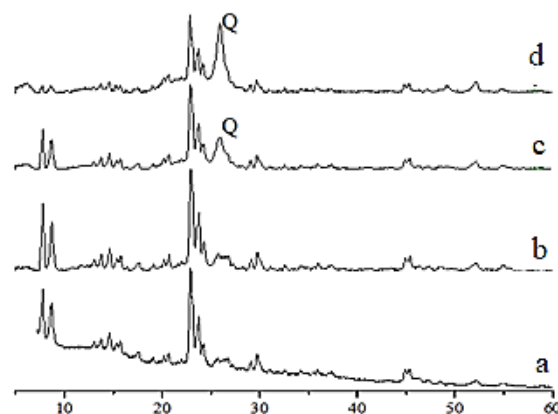
В данной работе образцы готовили по формуле осаждения: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{C}_2\text{H}_5\text{ONH}_2 \cdot 50\text{SiO}_2 \cdot 525\text{H}_2\text{O}$. В качестве источника кремния и алюминия применялся каолин. Предварительно смесь исходных компонентов подвергали СВЧ-обработке в течении 10 мин [10], после чего производили гидротермальный синтез в автоклаве объемом 250 мл в течение 12 – 72 ч при температуре 150 °С. Эксперименты по гидротермальной кристаллизации происходили без температурного градиента $\Delta T=0$ и без перемешивания реакционной массы. Сравнение экспериментальных образцов производили с промышленным цеолитом ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$), производимых в ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов».

Рентгенограммы полученных продуктов кристаллизации оценивались наличием на ней наиболее интенсивных дифракционных пиков, наблюдаемых при следующих углах: 7-9; 22-25 град., присущих только цеолиту ZSM-5, что свидетельствует о высокой фазовой чистоте полученного продукта [11]. В качестве отправной точки использовали среднее время кристаллизации ZSM-5 – 48 часов при различных температурах: 150, 175, 200 °С. На рис. 1 представлены рентгенограммы промышленного цеолита ZSM-5 и синтезированного образца.

Из рентгенограмм видно, что продукт, полученный при 150 °С, имеет дифракционные полосы, идентичные рефлексам чистого ZSM-5, однако при увеличении температуры кристаллизации на углах дифракции 25-27 град. образуется кварц, что может быть связано с перекристаллизацией оксида кремния при более высоких температурах. Следует отметить, что продукт кристаллизовался полностью на 2 сутки и имеет степень кристалличности 95 % (рис.2).

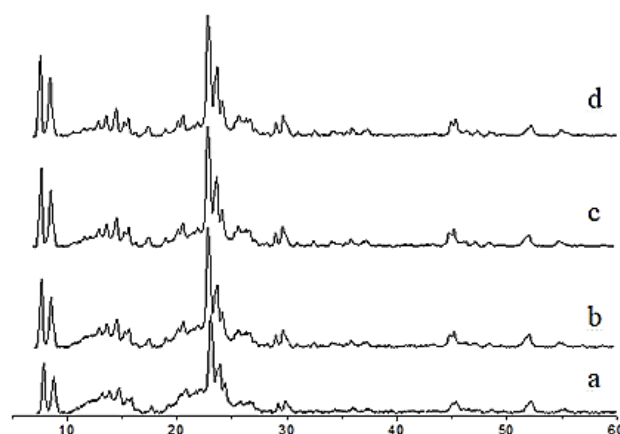
На основании рентгенофазового анализа рассчитаны параметры кристаллической решетки, показывающие, что значения области когерентного рассеивания, межплоскостного расстояния и

микродеформаций близки и находятся в пределах погрешности измерений (табл.1.)



Угол дифракции, 2θ

Рис. 1. Рентгенограммы в течении 48 часов: а–промышленный ZSM-5; экспериментальные образцы при температуре кристаллизации: b – 150 °С; c – 175 °С; d – 200 °С. Q – тригональный SiO_2



Угол дифракции, 2θ

Рис. 2. Рентгенограммы экспериментальных образцов при 150 °С: а – 12 ч.; b – 24 ч.; c – 48 ч.; d – 72 ч.

Таблица 1. Характеристика микроструктуры ZSM-5

Система	Степень кристалличности, %	ОКР ¹ , Å	d, Å	МД ²
Цеолит ZSM-5 (промышленный образец)	99±1	213±2	3,88±0,05	0,67±0,05
Цеолит ZSM-5 (экспериментальный образец)	95±2	211±2	3,86±0,05	0,67±0,05

¹ОКР – область когерентного рассеивания, Å;

²МД – микродеформации.

В результате проведенного комплексного исследования процесса кристаллизации цеолита ZSM-5 подобраны оптимальные условия введения процесса: время кристаллизации – 48 ч при 150 °С, при которых достигаются наибольшие значения степени кристаллизации – 95 %. Данный способ позволяет снизить содержание Na^+ в цеолите ZSM-5 на 43 %.

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

Список литературы

1. Hattori H., Ono Y. Catalysts and catalysis for acid–base reactions //Metal oxides in heterogeneous catalysis. Elsevier. – 2018. – P. 133-209.
2. Chen H. L., Ding J., Wang Y. M. One-step synthesis of mesoporous ZSM-11 composites through a dual-template method //New Journal of Chemistry. – 2014. – V. 38. – N. 1. – P. 308-316.
3. The use of natural zeolite and chamotte clay-based sorbents for the extraction of sodium and potassium ions from saline water: a preliminary study/ G. A. Seilkhanova, A. B. Rahim, A. V. Kan, A. K. Kenesova, I. Mastai //Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2022. – T. 105. – №. 2. – P. 44-53
4. Влияние модифицирования на кислотные и каталитические свойства высококремеземных цеолитов в реакции метилирования этилбензола/ С. Ф. Эминова, Т. О. Гахраманов, С. Э. Мамедов, Е. В. Ахмедов //Kimya Problemleri. – 2017. – №. 3. – С. 309-314.
5. Горбаткина И. Е., Хусид Б. А., Коновальчиков Д.А. и др. Физико-химические свойства высококремнеземных цеолитов ЦВН // Ж.физ.хим. – 1989. – Т.63. – № 4. – С.928–932.
6. Влияние природы структурообразующего компонента на свойства цеолитов ZSM-5/ Скорникова С. А., Гизетдинова А. Ф., Колесников С. С., Резниченко И. Д. //iPolytech Journal. – 2011. – Т. 53. – №. 6. – С. 107-112.
7. Термическое поведение смеси на основе метакеолина для синтеза цеолита LTA. Влияние ультразвуковой обработки/Храмцова А. П., Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е., Чередникова Д. С., Константинова Е. М. //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – №. 2. – С. 65-71.
8. Прокофьев В. Ю., Гордина Н. Е., Жидкова А. Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NaA из каолина //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – №. 12.– С. 77-80.
9. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита/ Мельников А. А., Гордина Н. Е., Тюканова К. А., Гусев Г. И., Гущин А. А., Румянцев Р. Н. //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021.– Т. 64. – №. 8. – С. 63-71.
10. Use of combinations of ultrasonic treatment and microwave crystallization to intensify the synthesis of LTA zeolite membranes/ N. E. Gordina, R. N. Rummyantsev, T. N. Borisova, A. E. Kolobkova, E. V. Tsvetova, E. E. Afanas'eva, E.S. Severgina, V. Y. Prokof'ev // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61. – P. 292-298.
11. Синтез и исследование катализаторов алкилирования бензола этиленом на основе цеолита ZSM-5/ М. Л. Павлов, Д. А. Шавалеев, Б. И. Кутепов, О. С. Травкина, И. Н. Павлова, Р. А. Басимова, А. С. Эрштейн, И. М. Герзелиев//Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – №. 2. – С. 171-171.

УДК 661.183.2:631.561.72.544.723

Сое Хейн Тху, Аунг Чжо Сан, Со Вин Мьинт, Найнг Линн Сое, Клушин Д.В., Клушин В.Н.

РАЦИОНАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ ОРЕХОВ МАКАДАМИИ ПРИ ЕЁ ПЕРЕРАБОТКЕ НА УГЛЕРОДНЫЕ АДсорБЕНТЫ

Сое Хейн Тху – аспирант кафедры химии;

Аунг Чжо Сан – старший преподаватель кафедры химии;

Найнг Линн Сое – старший преподаватель кафедры химии;

Академия Оборона Мьянмы, Город Пьяе У Лвин, Республика Союза Мьянмы.

Со Вин Мьинт – кандидат технических наук, докторант кафедры биотехнологии и промышленной экологии;

sawwinmyint86@gmail.com.

Клушин Виталий Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Орехи макадамии представляют собой семена дерева Macadamia tetraphylla родом из лесов Восточной Австралии, хотя в наши дни его выращивают не столько в этой стране, сколько на юге Китая и, в частности, в Мьянме. Охарактеризованы макадамии, опад его деревьев, компонент опада в виде плодов, условия получения карбонизата (биоуголь) из скорлупы орехов макадамии в стадии пиролиза и, варьируя параметры подъема температуры и изотермической выдержки, получены рациональные условия оптимальных стадий карбонизации.

Ключевые слова: семена фруктов макадамии, опада, биоуголь, варьируя параметры, пиролиза.

RATIONAL CONDITIONS FOR PYROLYSIS OF MACADAMIA NUT SHELLS DURING ITS PROCESSING INTO CARBON ADSORBENTSSoe Hein Thu¹, Aung Kyaw San¹, Naing Lynn Soe¹, Saw Win Myint², Klushin V.N.², Klushin D.V.²¹Defence Services Academy, Pyin U Lwin, Republic of the Union of Myanmar.²D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Macadamia nuts are the seeds of the Macadamia tetraphylla tree, native to the forests of eastern Australia, although these days it is grown less in that country than in southern China and, in particular, Myanmar. Macadamia, the litter of its trees, the component of the litter in the form of fruits, the conditions for obtaining carbonizate (biochar) from macadamia nut shells in the pyrolysis stage and varying the parameters of rising temperature and isothermal exposures were characterized and rational conditions for the optimal stages of carbonization were obtained.

Keywords: macadamia fruit seeds, litter, biochar, varying parameters, pyrolysis.

Введение

Орехи макадамии съедобны и обладают тонким сливочным вкусом. Их принято называть орехами потому, что семена несколько похожи на фундук. По питательной ценности они тоже ближе к орехам, чем, например, к семенам подсолнечника [1]. Скорлупу орехов макадамии можно утилизировать с рядом целей, например, использовать для приготовления спиртовых настоек, в которых она придаёт алкоголю приятный цвет и аромат, однако в Мьянме это – обременительные отходы. Скорлупа ореха макадамии изготовлена из твердого ячеистого материала с низкой плотностью, но большей плотности, чем у воды и высокой прочностью. В отличие от других материалов на основе древесины, скорлупа ореха макадамии демонстрирует высокую изотропность и однородность, со случайно ориентированными 3D-ячейками. Однако принципиальных преимуществ у орехов макадамии нет, в связи с чем их вполне можно заменять грецкими орехами, миндалём, фисташками или фундуком. Ниже освещены результаты исследований лабораторного уровня, связанные с пиролизом данных отходов, ориентированными на их переработку с получением углеродных адсорбентов.

Экспериментальная часть

В работе использован представительный образец скорлупы ореха макадамии (СОМ), собранной на ферме по выращиванию этих орехов в деревне Пве-Гаук

посёлка Пьин-Оо-Лвин округа Мандалай Республики Союз Мьянма. С названной целью собранную скорлупу подвергли грубой очистке водопроводной водой с целью отделения песка, а затем несколькими последовательным промывкам дистиллированной водой для удаления грязи и тонких фрагментов орехов (пыли, дисперсной мелочи). После этого очищенное сырьё сушили на воздухе в течение 7 дней для устранения внешней и, частично, адсорбированной влаги, а затем - в печи при 110 °С в течение 5 часов, обеспечивая получение прекурсора постоянной массы, внешний вид которого характеризует фото на рис. 1. Полученный прекурсор механически дробили и посредством сита из продукта измельчения выделяли фракцию частиц размером 2-5 мм, наиболее подходящую для хорошего распределения тепла и образования пор в процессах пиролиза и активации, помещая её на хранение в герметичную тару.

Результаты экспресс-оценки ряда физико-химических свойств подготовленной указанными способами фракции СОМ (содержания влаги W_a , золы A_a , летучих веществ V^{daf} , углерода C_a , а также насыпной плотности d и значений прочности при истирании Π и pH водной вытяжки), выполненной с привлечением приёмов, традиционно используемых в исследовательской сорбционной практике и являющиеся усреднёнными величинами параллельных измерений, отражают данные таблицы 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели подготовленной к переработке фракции прекурсора

Показатель и его размерность	Wa, %	Aa, %	V ^{daf} , %	Ca, %	d, г/см ³	П, %	pH
Значение показателя	5,93	0,98	79,15	13,94	0,75	97	6,5

Результаты и их обсуждение

Термический анализ порошка СОМ (навеска ~ 6 мг, диаметр частиц до 1 мм) выполнен с привлечением прибора TG/DTA 7300 в атмосферах воздуха (нижняя кривая рис. 1) и баллонного азота чистотой 99,8 % с удельным расходом 50 мл/мин (верхняя кривая рис. 1) при равномерном нагревании образцов с интенсивностью 15 °С/мин от комнатной температуры до 800 °С.

Кривые рис. 1 количественно охарактеризованы для названных атмосфер в таблице 2.

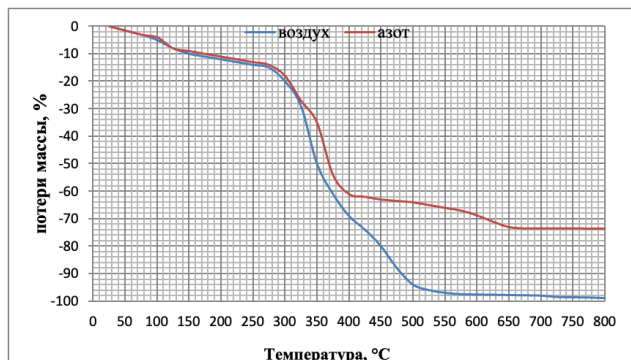


Рис. 1. Термогравиметрические кривые порошка СОМ в воздушной и азотной атмосферах

Таблица 2. Примерные значения потерь массы образцом СОМ в зависимости от температуры и атмосферы анализа

Атмосфера в печи прибора	Деструкция образца (% масс.) при температуре (°С):								
	25	100	200	300	400	500	600	700	800
Воздух	0	4.1	10.2	19,8	69,5	94,5	97,5	98,3	98,9
Азот	0	3.9	9.5	18.7	59.9	62.3	68.7	73.2	73.5

Сопоставление кривых свидетельствует о существенных различиях в термическом поведении масс образца, представленного в основном оригинальной совокупностью гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, указывая на высокую негативную значимость, особенно при повышенных температурах, случайных поступлений в пиролизный реактор атмосферного воздуха и на целесообразность изучения пиролиза сырья в температурном интервале выше 450 °С.

Изучение пиролиза СОМ осуществлено с учётом данных работ [2–4] путём варьирования управляющих этим процессом интенсивности нагревания в области 5–15 °С/мин с шагом 5 °С/мин до конечных температур в области 450–800 °С с шагом в 50 °С и времени выдержки при них обрабатываемого материала в интервале 0–120 мин с шагом 30 мин. Для анализа структурно-адсорбционных свойств получаемых карбонизированных продуктов пиролиза использованы сопровождаемые установлением значений их выхода широко применяемые оценки суммарного объёма пор V_Σ, объёмов сорбирующих пор по парам воды (V_s H₂O) и бензола (V_s C₆H₆) наряду с определением величин

поглощения йода (I) и красителя метиленового голубого (МГ). Анализ ансамбля значений этих показателей позволил констатировать, что наиболее рациональные условия реализации процесса пиролиза СОМ представляет сочетание интенсивности нагревания 10 °С/мин, конечной температуры 700 °С и 60-минутной длительности изотермической выдержки при ней обрабатываемого материала.

По результатам идентичных экспериментов в массивах зерен полученных образцов биоугля может присутствовать от 0,3 до 1,0 % масс. частиц пыли и мелких обломков зерен различных размеров и форм.

В таблице 3 представлен ряд физико-химических показателей полученного биоугля, аналогичных таковым сырья.

Элементный состав поверхности фрагментов продукта пиролиза СОМ представлен по данным РФА в % по массе 90,89 С, 7,99 О, 0,67 К, 0,37 Са и 0,08 Mg. Выход и структурно-адсорбционные свойства полученного биоугля сопоставлены в таблице 4 с таковыми сырья (СОМ) и биоуглей, полученных на базе скорлупы орехов кокоса (СОК) и арахиса (СОА) [5].

Таблица 3. Физико-химические характеристики биоугля

Показатель и его размерность	Wa, %	Aa, %	V ^{daf} , %	Ca, %	d, г/см ³	П, %	pH
Значение показателя	3,46	0,89	47,09	48,56	0,67	91	7,5

Таблица 4. Показатели объемов пор, поглощательной способности и выхода биоуглей на базе скорлупы орехов

Тип адсорбента	Объем пор, см ³ /г			Величина поглощения, мг/г		Выход, %
	V _Σ	V _{SH₂O}	V _{SC₆H₆}	I	МГ	
Сырье (СОМ)	0,17	0,07	0,00	58,85	2,3	-
Биоуголь _{СОМ}	0,58	0,19	0,02	864	23,0	26,53
Биоуголь _{СОК}	0,16	0,15	0,16	400	5,3	25,3
Биоуголь _{СОА}	0,13	-	-	-	-	33

Данные таблицы 4 свидетельствуют, что пиролиз СОМ обеспечивает примерно трехкратное развитие как общей пористости полученного биоугля (существенно превосходя по этому показателю сопоставленные биоугли), так и объема сорбирующих пор по парам воды, причем о хорошем увеличении микропористости свидетельствует и высокая величина поглощения I (оцененная удельная поверхность этого продукта близка 55 м²/г). Эти факты указывают на перспективность использования продукта пиролиза СОМ для его активации водяным паром, хотя выход этого биоугля, сопоставимый с выходом биоугля_{СОК}, существенно ниже такового биоугля_{СОА}.

Заключение

В результате выполненного исследования методом термографии изучен характер деструкции СОМ в атмосферах азота и воздуха, позволивший оценить целесообразные границы температурного воздействия на данное сырье при его пиролизе. С использованием ряда традиционных аналитических средств определены рациональные условия реализации этого процесса, выход и структурно-адсорбционные свойства его целевого продукта, сопоставленные с таковыми биоуглей на базе скорлупы орехов кокоса и арахиса. Обосновано заключение о перспективности исследования процесса активации полученного карбонизированного остатка пиролиза водяным паром.

Список литературы

1. Краткая история орехов макадамия: орех [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://hawaiiioceanproject.com/a-brief-history-of-macadamia-nuts/> (дата обращения: 15.01.2024).
2. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Растительные отходы Республики Союз Мьянма как сырье для производства наноструктурированных адсорбентов / Сб. Материалы Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов», М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – т. 29. – No 9. – с. 187-189.
3. Со Вин Мьинт, Клушин В.Н., Нистратов А.В., и др. Оценка качества отходов переработки риса и кокосов в Республике Мьянма как сырья для производства активированных углей // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – No 2. – с. 20-25.
4. Мин Тху, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт и др. Показатели эффективности переработки фрагментов оболочек семян сливы в угольные адсорбенты парогазовой активацией / Сб. Известия III Всероссийских. научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – 2018. – с. 144-145.
5. Aisha Nazit, Ume L., Firdaus B. etc. Sustainable management of peanut shell through biochar and its application as soil ameliorant // Sustainability. – 2021. – vol. 13. – issue 31. – pp. 1-15. [Electronic resource] Access mode: <https://doi.org/10.3390/su132413796> (access date: 01/06/2024).

УДК 544.723.21

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

ВЫЯСНЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ФИКСАЖНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, НА КУЛЬТУРУ *ESCHERICHIA COLI*

Везенцев Александр Иванович – д.т.н., профессор кафедры общей химии института фармации, химии и биологии;

Ярош Андрей Леонидович – д.м.н., и.о. директора медицинского института

Буханов Владимир Дмитриевич – к.вет.н., доцент кафедры теории и методики физической культуры педагогического института,

Тилинин Максим Сергеевич – аспирант кафедры общей химии института фармации, химии и биологии, 1186673@bsu.edu.ru

ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский университет "Белгородский государственный университет" Россия, г. Белгород, 308015, ул. Победы, 85

В целях борьбы с антибиотикорезистентностью в мире происходит поиск антибактериальных средств с альтернативными механизмами действия. Ранее, под руководством профессора А. И. Везенцева группой исследователей НИУ БелГУ разработан адсорбент на основе бентонитовой глины, модифицированной нитратом серебра. Он показал свою эффективность при лечении гнойных ран в хирургическом отделении белгородской областной больницы имени Святителя Иосафа. В данной статье описан подобный антибактериальный адсорбент, однако в качестве источника серебра выступает отработанный фиксажный фотографический раствор. Это позволяет с пользой утилизировать этот раствор, а также снизить себестоимость адсорбента, сохранив антибактериальный эффект на том же уровне.

Ключевые слова: кишечная палочка, ионы серебра, хирургия, антибактериальный эффект, гнойные раны

CERTIFICATION OF THE ANTIBACTERIAL EFFECT OF AN ADSORBENT BASED ON BENTONITE CLAY, MODIFIED WITH SILVER FROM SPENT FIXING PHOTOGRAPHIC SOLUTIONS, ON THE CULTURE OF *ESCHERICHIA COLI*

Vezentsev A.I., Yarosh A.L., Bukhanov V.D., Tilinin M.S.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research University "Belgorod State University" Russia, Belgorod, 308015, st. Pobeda, 85

In order to combat antibiotic resistance, the world is searching for antibacterial agents with alternative mechanisms of action. Previously, under the leadership of Professor A.I. Vezentsev, a group of researchers from the Belgorod State University had already developed an adsorbent based on bentonite clay modified with silver nitrate. It showed its effectiveness in the treatment of purulent wounds in the surgical department of the Belgorod regional hospital named after St. Joseph. This article describes a similar antibacterial adsorbent, but the source of silver is a used photographic fixing solution. This allows this solution to be usefully disposed of, as well as reduce the cost of the adsorbent, while maintaining the antibacterial effect at the same level.

Key words: Escherichia coli, silver ions, surgery, antibacterial effect, purulent wounds.

Введение

В свете всемирной угрозы антибиотикорезистентности ведется активный поиск новых средств, обладающих антибактериальным эффектом. Одним из перспективных направлений в этой области является разработка и использование адсорбентов, способных эффективно бороться с инфекциями.

На кафедре общей химии института фармации, химии и биологии НИУ БелГУ ранее создан и запатентован адсорбент на основе бентонитовой глины, модифицированной ионами серебра [1]. Адсорбент показал высокую эффективность при лечении огнестрельных ран [2], а также гнойных ран [3]. В этом исследовании он принят за прототип для сравнения.

В настоящее время нашей командой продолжаются исследования в этом направлении. Мы создали адсорбент, в котором в качестве источника серебра для модифицирования адсорбента использован отработанный фиксажный фотографический раствор. Это связано с тем, что после процесса создания рентген-снимка в таких растворах остается серебро в виде комплексных солей [4].

Использование отработанных фиксажных фотографических растворов, как донора серебра, позволит снизить стоимость производства адсорбента и эффективно утилизировать отработанный фиксажный фотографический раствор.

Основной целью этой работы является создание нового адсорбента и сравнение его

антибактериального эффекта с прототипом [1] на примере условно-патогенной бактерии *Escherichia coli*, которая может служить причиной возникновения в ранах гнойных процессов [5]. Наше исследование направлено на разработку эффективного и экологически чистого метода борьбы с инфекциями, что может иметь важное значение для медицинской практики и результативной деятельности системы здравоохранения.

Экспериментальная часть

Для создания адсорбента обогащенную бентонитовую глину смешали с отработанным кислым фиксажным фотографическим раствором в массовом соотношении глина : фиксажный раствор 1:8 и последовательно добавили 4 мл 10 об.% водного раствора аммиака, 5 мл 40 масс.% водного раствора NaOH, 5 мл 22 масс.% водного раствора сахарозы. Смесь в конической колбе нагрели на кипящей водяной бане в течение 20 минут, затем выделившийся черный осадок отфильтровали и высушили при комнатной температуре.

Содержание серебра определили микрорентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного анализатора EDAX в сочетании со сканирующим электронным микроскопом Quanta 200 3D. Содержание серебра равно 0,16 %масс., что сопоставимо с прототипом.

Прототип антибактериального адсорбента для сравнения с содержанием серебра 0,14 %масс. изготовили по методу, указанному в патенте [1].

Сравнение антибактериальной активности полученного адсорбента с прототипом провели на примере эталонной тест-культуры *Escherichia coli*

штамм ATCC 25922 DSM 1103. По классификации микробиологической безопасности *Escherichia coli* относится к условно-патогенным микроорганизмам (ПБА IV группы). Для сравнения подготовили 3 конические колбы, в каждую из которых добавили 100 мл питательной среды (1% раствор пептона) и простерилизовали в автоклаве. В асептических условиях в первую добавили 1 мл суспензии экспериментального адсорбента с концентрацией серебра 0,16 мг/мл, во вторую 1 мл суспензии адсорбента – прототипа с концентрацией серебра 0,14 мг/мл, в третью ничего не добавляли, оставив её как контроль. Затем в каждую колбу внесли взвесь *Escherichia coli* из расчёта $1 \cdot 10^7$ КОЕ (Колониеобразующих единиц) на 1 мл среды. Культивацию провели в шейкере, при температуре 36°C в течение 12 часов.

Размножение бактерий определили, измерив оптическую плотность среды на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ в начале и конце эксперимента. Рост кишечной палочки относительно контроля считали, как отношение разницы оптической плотности образца к разнице оптической плотности в контрольной колбе и умножали на 100% для перевода в процентный вид. Ингибирование роста бактерий считали, как отношение разницы оптической плотности контроля и образца к изменению оптической плотности контроля и умножали на 100% для перевода в процентный вид. Результаты определения антибактериальной активности по отношению к *Escherichia coli* представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследования антибактериальной активности антибактериальных адсорбентов в отношении *Escherichia coli*.

Контроль	Прототип (содержание Ag в питательной среде 1,4 мкг/мл)	Экспериментальный адсорбент (содержание Ag в питательной среде 1,6 мкг/мл)
Значения оптической плотности на 0 час инкубации		
0,061	0,145	0,121
Значения оптической плотности на 12 час инкубации		
0,515	0,153	0,133
Изменение оптической плотности		
0,454	0,008	0,012
Прирост относительно контроля, %		
100	1,76	2,64
Ингибирование роста бактерий, %		
0	98,24	97,36

Заключение

Успешно выполнено модифицирование бентонитовой глины серебром из отработанных фиксажных фотографических растворов. Сравнение с прототипом показало, что полученный адсорбент способен угнетать рост и развитие условно-патогенной культуры *Escherichia coli*. Антибактериальный эффект равен эффекту запатентованного прототипа.

Список литературы

1. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Пономарева Н.Ф. Скворцов В.Н. Способ получения материала с антибактериальными свойствами на основе монтмориллонит содержащих глины. Патент РФ №2522935 С1. Заявл. 19.02.2013; Оpubл. 20.07.2014.

2. Касанов К. Н., Попов В. А., Евсеев Р. А., Андреев В. А., Везенцев А. И., Пономарева Н. Ф., Игнатьева Ю. А., Успенская М. В., Хрипунов А. К. Модифицированный серебром монтмориллонит: получение, антимикробная активность и медицинское применение в биоактивных раневых покрытиях //

Актуальные проблемы медицины. – 2013. – Т. 23. – № 18 (161). – с. 188-197.

3. Ярош А.Л., Аль-Канани Э.С.Х., Солошенко А.В., Жарко С.В., Николаев С.Б., Везенцев А.И., Буханов В.Д., Хмыров А.В., Соколовский П.В., Тилинин М.С. Способ лечения гнойных ран. Патент РФ №2817920. Заявл. 11.10.2023; Оpubл. 23.04.2024.

4. Стезержанский Э. А., Гурьянова-Доскоч И. А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на электрохимическое восстановление тиосульфатного комплекса серебра // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – с. 200-202.

5. Илбуть В.А., Шлевыда А.И. Чувствительность содержимого гнойных ран к антибиотикам // Сборник материалов конференции студентов и молодых ученых, посвященный 60-летию учреждения образования "Гродненский государственный медицинский университет". Гродно, 26–27 апреля 2018 г. / Редколлегия: В.А. Снежицкий (отв. ред.) и др. – Гродно: Гродненский государственный медицинский университет, 2018. – С. 229-230.

УДК 669.849

Трошкина И.Д., Солодовников М.А., Тарганов И.Е., Майборода А.П.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕНИЯ ИМПРЕГНАТАМИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Трошкина Ирина Дмитриевна – д.т.н., профессор, troshkina.i.d@muctr.ru;

Солодовников Максим Александрович – аспирант;

Тарганов Игорь Евгеньевич – аспирант;

Майборода Александр Петрович – студент;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены закономерности сорбционного концентрирования рения импрегнатами, содержащими амины, при комплексной переработке отходов рений-никелевых суперсплавов. Исследована эксплуатационная устойчивость этих сорбентов в циклах сорбции-десорбции.

Ключевые слова: сорбция, импрегнат, рений, амины, изотерма, кинетика, циклы

SORPTION CONCENTRATION OF RHENIUM WITH IMPREGNATES DURING PROCESSING OF SECONDARY RAW MATERIALS

Troshkina I.D., Solodovnikov M.A., Targanov I.E., Mayboroda A.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article examines the patterns of sorption concentration of rhenium by impregnates containing amines during the complex processing of waste rhenium-nickel superalloys. The operational stability of these sorbents in sorption-desorption cycles was studied.

Key words: sorption, impregnate, rhenium, amines, isotherm, kinetics, cycles

Введение

Исключительность использования одного из редких элементов периодической системы – рения при изготовлении сплавов для авиакосмической отрасли и катализаторов рениформинга обуславливает необходимость получения и использования селективных материалов для разработки эффективных методов его извлечения, концентрирования и очистки из первичного и вторичного, как правило, комплексного полиметалльного сырья [1, 2].

При переработке природного сырья для выделения рения из низкоконцентрированных растворов применяют сорбционный метод с использованием сильно- и слабоосновных анионитов. Адсорбцию рения активированными углями проводили на Балхашском горно-металлургическом комбинате [3].

К числу специфических сорбентов относят материалы с подвижной фазой экстрагента – импрегнаты и ТВЭКсы, получаемые при пропитывании, как правило, полимерного носителя или в процессе его синтеза введением экстрагента в полимеризующую смесь [4–9] соответственно. Реализация процессов с использованием импрегнатов позволяет исключить применение токсичных и пожароопасных органических разбавителей, избежать трудностей, связанных с отделением труднорасщепляемых эмульсий («третьей фазы»), дает возможность извлекать металлы из неосветленных растворов и пульп, а также унифицировать оборудование при осуществлении сорбционного передела.

Экстрагент в поре носителя может располагаться в соответствии с рис. 1, на котором отражены и

процессы, происходящие при извлечении ионов элемента.

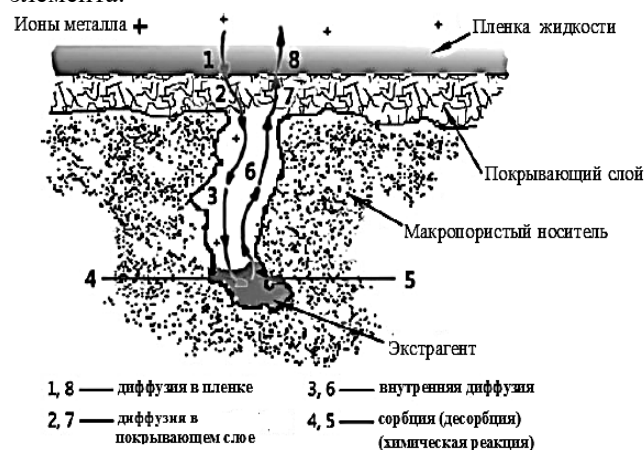


Рис. 1. Расположение экстрагента в поровом пространстве носителя и возможные процессы, протекающие при извлечении элемента

В работе [10] исследована кинетика импрегнирования третичным амином полимерного носителя.

В качестве носителя импрегнатов для сорбции рения были использованы также активированные угли. Пропитку экстрагентом проводили с использованием углей различного происхождения, в том числе полученных из отходов дерево-, зернообрабатывающей промышленности, скорлупы кокоса и полимеров.

В статических и динамических условиях изучены равновесные и кинетические характеристики импрегнатов, содержащих третичные амины, активированных углей с нанесенным экстрагентом и нанокмозитов, содержащих углеродные нанотрубки, при сорбции рения из сернокислых

растворов в широком диапазоне концентрации кислоты.

Оценена возможность элюирования рения аммиачными растворами [11].

Отсутствие химического взаимодействия модифицирующего агента с носителем приводит к потерям экстрагентов при эксплуатации.

Цель настоящей работы – сорбционное концентрирование рения импрегнатами, содержащими амины, при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевых суперсплавов и оценка их устойчивости при циклических испытаниях.

Экспериментальная часть

В работе приведены результаты исследований, проведенных в Российском химико-технологическом университете, по получению импрегнатов различного состава и изучению их сорбционных характеристик при извлечении рения из модельных и технологических растворов, образующихся при комплексной переработке шлифотходов рений-никелевых суперсплавов.

Для экстракции рения – одного из наиболее рассеянных элементов земной коры применяют

третичные амины, в частности, триалкиламин (ТАА) [1]. Не менее эффективными экстрагентами для извлечения рения являются вторичные амины, которые характеризуются меньшей конкурирующей экстракцией минеральных кислот, например, диизододециламин (ДИДА).

Кроме того, ДИДА может стать основой для синтеза ТВЭКСа, в отличие от ТАА, синтез ТВЭКСов на основе которого не приводит к получению продукта приемлемого качества из-за низкой механической прочности.

В работе получены импрегнаты двух типов: содержащие третичный амин – триалкиламин и триоктиламин и вторичный – диизододециламин.

Для получения импрегнатов, содержащих третичные амины, исследовали влияние растворителя, природы носителя на сорбцию по рению [12].

Сорбцию рения изучали как в статических, так и динамических условиях [13].

Обработку кинетических данных сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА осуществляли по известным моделям (таблица 1).

Таблица 1. Значения констант скоростей сорбции рения ТВЭКСом-ДИДА

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии		Модель Еловича	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2	$\beta, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
0,0117	0,920	0,0067	0,998	5,05	0,867	0,042	0,949

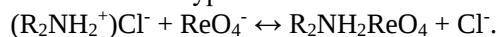
Процесс сорбции рения характеризуется высокой скоростью и, как показали результаты обработки, лимитируется в диффузионной области.

Значение полной динамической емкости ТВЭКСа-ДИДА по рению при сорбции из растворов выщелачивания шлифотходов ренийсодержащего сплава составило 105 мг/г, кинетического коэффициента при значении сбросной концентрации 15 мг/л – 0,05 ч.

Выходная кривая сорбции рения описывается по модели Юна-Нельсона (R^2 0,916) со значением константы 0,0091 мин⁻¹.

Получены динамические характеристики десорбции рения 8 % аммиаком с ТВЭКСа-ДИДА при скорости пропускания раствора 1 м/ч: максимальная концентрация рения в элюате – 27 г/л, основное количество рения (80 %) концентрируется в 2 удельных объемах элюата (рис. 2).

Методом ИК-спектроскопии показано, что взаимодействие рения с функциональными группами ТВЭКСа-ДИДА протекает по механизму ионного обмена в соответствии с уравнением:



Определение снижения содержания экстрагента в матрице импрегнатов на основе ДИДА и ТАА, а также ТВЭКС-ДИДА проводили в аналогичных условиях.

При изучении устойчивости экстрагентов в полимерной матрице отмечается более высокая фазовая стабильность материалов на основе ДИДА.

Содержание экстрагента в импрегнате с исходным содержанием ТАА – 57 % за 9 циклов сорбции-десорбции снизилось до 46,6 %, в то время как импрегнат на основе ДИДА после аналогичных процессов содержит ~51 % экстрагента [13].

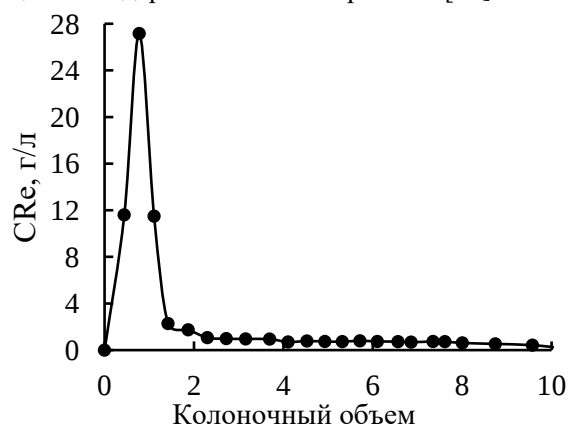


Рис. 2. Выходная кривая элюирования рения аммиачным раствором из ТВЭКСа-ДИДА

Если рассматривать потери экстрагента в циклах сорбции-десорбции относительно исходного содержания экстрагента в сорбенте, следует отметить, что импрегнаты на основе ТАА теряют до 34 % за 9 циклов сорбции-десорбции, снижение содержания экстрагента для материала ТВЭКС-ДИДА составило ~11 %, что подтверждает

доступную информацию о фазовой стабильности ТВЭКСов. По-видимому, это связано с методом их синтеза и более равномерным распределением экстрагента в порах матрицы.

Заключение

В результате проведенных исследований, направленных на сорбционное извлечение рения при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов, выявлен сорбент с лучшими емкостными и кинетическими характеристиками – материал с подвижной фазой экстрагента на основе вторичного амина ТВЭКС-ДИДА. Проведены циклические испытания полученных импрегнатов, позволяющие оценить потери экстрагента. Большей фазовой стабильностью по сравнению с импрегнатами на основе вторичных и третичных аминов отличается ТВЭКС-ДИДА. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых пожаровзрывобезопасных и ресурсосберегающих методов комплексной переработки первичного и вторичного ренийсодержащего сырья.

Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-принт», 2015. 329 с.
2. Петухов О.Ф., Санакулов К., Курбанов М.А., Шарафутдинов У.З. Рений. Навои: типография НГМК, 2020. 397 с.
3. Лебедев К.Б. Рений. М.: Металлургиздат, 1960. 100 с.
4. Troshkina I.D., Obruchnikova Y.A., Pestov S.M. Metal Sorption by Materials with a Mobile Phase of Extractants // Russ. J. Gen. Chem. – 2019. – V. 89. – P. 2721–2732. <https://doi.org/10.1134/S107036321912048X>.
5. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. хим. Журнал. – 2017. – Т. LXI. – № 4. – С. 54–65.
6. Меретуков М.А. Использование импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов: Обзор. информ. ЦНИИЭИЦМ. М. 1980. вып. 3. – 49 с.
7. Warshawsky A., Cortina J.L. Solvent impregnated resins: performance and environmental applications in metal extraction // Proc. of the Intern. solvent extract. conf.: ISEC. 2002. Johannesburg. 2002. – p. 493–499.
8. Zagorodni A.A. Ion Exchange Materials. Chapter 6. Properties and Applications. Impregnated Resins. Amsterdam: Elsevier. – 2007. – p. 113–131.
9. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. Boca Raton: CRC Press. – 2008. – P. 261–301.
10. Troshkina I.D., Obruchnikova Y.A., Veselova O.A., Pestov S.M. Kinetics of polymer carrier impregnation by trialkylamine // Periodico tche quimica. – 2019. – V. 16. – N. 31. – P. 729–737.
11. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Вацура Ф.Я. и др. Импрегнаты и ТВЭКСы в технологии редких элементов // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. XXXIII. – № 1 (211). – С. 66–67.
12. Troshkina I.D., Balanovsky N.V., Obruchnikova Ya.A. et al. Recovery of rhenium by amine-contained sorbents // Proceedings and selected lectures of the 10th Intern. Symp. on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3–6 – Moscow – Russia, Eds.: K. German, X. Gaona, M. Ozawa et al. Moscow: Publishing House Granitsa, 2018. P. 356. DOI: 10.13140/RG.2.2.31744.07686.
13. Тарганов И.Е. Сорбция рения и кобальта при комплексной переработке шлифотходов никелевых суперсплавов: Автореф. дис. ... канд. техн наук. Москва, 2024.

УДК 666.322.4

Труфанов Д.А., Везенцев А.И., Чернобровенко О.Д., Шайдорова Г.М.

АКТИВАЦИЯ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ В ПАСТЕТруфанов Даниил Александрович – аспирант; 1491661@bsu.edu.ru.

Везенцев Александр Иванович – д.т.н., профессор, профессор кафедры общей химии;

Шайдорова Галина Михайловна – аспирант; shaydorova@bsu.edu.ru.

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Россия, Белгород, 308015, ул. Победы, дом 85.

Чернобровенко Ольга Дмитриевна – главный технолог;

ООО «Исследователь КМА», Россия, Старый Оскол, тер. станция Котел промузел, пл-ка Дорожная проезд Ш-7, к. 6

В статье рассмотрены способы модифицирования бентонитовой глины с целью повышения адсорбционной ёмкости материала. Предложен способ кислотной активации бентонитовой глины в пасте, который заключается в измельчении комовой глины природной влажности, смешивании дробленого материала с концентратом кислоты, гранулировании смеси в экструдере-гомогенизаторе и активации в печи при температуре 200–500 °С. Способ позволяет работать непосредственно с природной комовой глиной, в 2–3 раза сократить расход кислоты по сравнению с традиционным суспензионным способом активации и уменьшить время обработки до 30–60 минут.

Ключевые слова: бентонитовая глина, адсорбенты, кислотная активация, рафинация масла.

ACTIVATION OF BENTONITE CLAY IN PASTETrufanov D.A.¹, Vezentsev A.I.¹, Chernobrovenko O.D.², Shaidorova G.M.¹¹ Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation² Researcher KMA LLC, Russia, Stary Oskol, Russian Federation

The article discusses methods for modifying bentonite clay in order to increase the adsorption capacity of the material. A method for acid activation of bentonite clay in paste has been proposed, which consists of grinding lump clay of natural moisture, mixing the crushed material with an acid concentrate, granulating the mixture in an extruder-homogenizer and activation in an oven at a temperature of 200–500 °C. The method allows you to work directly with natural lump clay, reduce acid consumption by 2–3 times compared to the traditional suspension activation method and reduce the processing time to 30–60 minutes.

Key words: bentonite clay, adsorbents, acid activation, oil refining.

Введение

Бентонитовая глина является материалом с высокой ёмкостью катионного обмена (до 80–120 мг·экв/100 г) и площадью удельной поверхности (40–120 м²/г) [1], поэтому её широко применяют в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства в качестве адсорбента. Например, для очистки технических и сточных вод от ионов тяжелых металлов [2–4], поверхностно-активных веществ, катионных красителей и др. Модифицирование природной бентонитовой глины позволяет повысить селективность её адсорбции по отношению к конкретным загрязнителям. Самый простой и распространенный способ модифицирования – это замещение катионов обменного комплекса на другие катионы металлов или катионогенные органические молекулы. Но применяют также и обработку горячими растворами органических или неорганических кислот, в результате которой на поверхности глинистого минерала образуются кислотные активные центры. Активированная кислотой глина обладает не только ионообменными свойствами, хотя и в несколько раз меньшими, по сравнению с природной формой глины, но приобретает повышенную способность к хемсорбции и каталитическую активность.

Экспериментальная часть

Кислотная обработка бентонитовой глины связана с высокими издержками. Активацию обычно выполняют в обогреваемых реакторах при температуре около 100 °С, в течение 2–6 часов при постоянном перемешивании. Расход безводной серной кислоты на 100 г сухой глины составляет до 90 г. Активированную глину промывают обильным количеством воды, а сточные воды нейтрализуют и очищают от растворенных в ней металлов, что ставит дополнительную задачу утилизации продуктов нейтрализации.

Авторами статьи и коллективами ООО «Исследователь КМА» и ООО «Калачбент» был предложен способ кислотной активации в пасте, который заключается в измельчении комовой глины природной влажности, смешивании дробленого материала с концентратом кислоты, гранулировании смеси в экструдере-гомогенизаторе. Гранулы подают в печь и выдерживают при температуре 200–500 °С заданное время до завершения активации. Способ позволяет работать непосредственно с природной комовой глиной, в 2–3 раза сократить расход кислоты по сравнению с традиционным суспензионным способом активации и уменьшить время обработки до 30–60 минут.

Работу выполняли с природной бентонитовой глиной Никольского месторождения (Калачеевский р-н, Воронежской области). Вещественный состав и текстурные характеристики глины ранее были представлены в статье Везенцева А. И. и др. [5]. Ёмкость катионного обмена (ЕКО) испытуемой глины составила 57,9 мг-экв/100г. Структурные изменения оценивали по адсорбции триэтилтетрааминного комплекса меди, а адсорбционные характеристики по адсорбции бета-каротина в н-гексане с перспективой использования полученного материала при рафинации подсолнечного масла на этапе отбелки.

Зависимости равновесной адсорбции бета-каротина от количества используемой кислоты и продолжительности обработки при различной температуре показали, что на величину адсорбции сильнее влияет содержание кислоты, чем температура. Максимальная величина адсорбции достигается при использовании 28,1 г серной кислоты в пересчете на 100 г сухой глины уже спустя 30 минут после начала активации. Добавление воды в глину помимо кислоты позволяет увеличить адсорбцию, для лучшего образца предельная адсорбция составила 130 мг/г.

Заключение

Так как изменение ЕКО в основном отражает кинетику травления катионов магния октаэдрического слоя монтмориллонита, то для выявления скорости определяющей стадии реакции глины с кислотой результаты определения ЕКО были обработаны в соответствии с моделью сжимающегося ядра.

Установлено, что скорость-определяющей стадией реакции растворения поверхности монтмориллонита является диффузия катионов

водорода или продуктов реакции в прореагировавшем слое глинистого минерала.

Выполнено в соответствии с планом Научного совета РАН по физической химии, регистрационный номер темы V4 2.15.4М (23-03-460-12).

Список литературы

1. Hussin F., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 170, № 1. P. 90–106.
2. Данг М.Т., Чуев В.П., Везенцев А.И., Перистая Л.Ф. Адсорбция ионов никеля (II) адсорбентами на основе бентонитоподобных глин // Научные разработки: евразийский регион: материалы международной научной конференции теоретических и прикладных разработок / отв. ред. Хисматуллин Д.Р. Москва: Издательство Инфинити, 2019. С. 189–194.
3. Везенцев А.И., Королькова С.В., Буханов В.Д. Текстуальные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. 2010. Т. 11, № 9(80). С. 119–123.
4. Везенцев А.И., Горбунова Н.М., Соколовский П.В., Марьянских С.Г., Чуб А.В., Нгуен Х.Т., Грейш А.А. О механизме адсорбции ионов меди на бентонитовой глине // Известия академии наук. Химическая серия. 2022. Т. 71, № 4. С. 651–655.
5. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В., Труфанов Д.А., Кзар Даилал Али. Комплексная оценка вещественного состава глины месторождения «Никольское» как природного неорганического сорбционно активного материала // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, № 7. С. 38–42.

УДК 544.723.2+666.7+547.98

Усов Н.О., Гапоненко Я.И., Михаленко И.И., Подзорова Л.И.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНИНА И РУТИНА ИЗ ВОДНОГО И ВОДНО-СПИРТОВОГО РАСТВОРОВ ДОПИРОВАННЫМИ НАНОПОРОШКАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Усов Никита Олегович – студент 4 курса бакалавриата; usov_no@pfur.ru;

Гапоненко Яна Игоревна – студент 4 курса бакалавриата;

Михаленко Ирина Ивановна – д.х.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии;

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Россия, Москва, 117198, Миклухо-Маклая ул., д. 6.

Подзорова Людмила Ивановна – в.н.с.; podzorova_li@imet.ru;

Института металлургии и материаловедения имени А.А.Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, д. 49.

В статье получены характеристики адсорбции танина, рутина и экстракта из кожуры граната из водного и водно-спиртовых растворов алюмоциркониевыми порошками, приготовленными гидролизным золь-гель методом и прокаленных при 950 °С. Образцы аттестованы методами РЭМ, БЭТ и РФА. Определено влияние на степень извлечения и адсорбцию полифлаваноидов оксидов церия, самария, иттербия, иттрия, стабилизирующих тетрагональную фазу диоксида циркония, и оксида стронция, наличия этанола в растворителе, длительности адсорбции. Коэффициент экстинкции растворов танина увеличивается в ряду растворителей 0-25-50 %Et, каждый повышается во времени, скорость изменения есть линейная функция состава растворителя, что важно учитывать в расчетах адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, танин, рутин, экстракт граната, алюмоциркониевый композит, водно-спиртовой растворитель

REMOVAL OF TANNIN AND RUTIN FROM AQUEOUS AND AQUEOUS ALCOHOL SOLUTIONS WITH DOPED NANOPOWDERS $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Usov N.O.¹, Gaponenko Y.I.¹, Mikhailenko I.I.¹, Podzorova L.I.²¹ Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia² IMET RAS, Moscow, Russia

The article presents the characteristics of adsorption of tannin, rutin and extract from pomegranate peel from aqueous and aqueous-alcohol solutions with alumina-zirconia powders prepared by hydrolysis sol-gel method and calcined at 950 °C. The samples were characterized by SEM, BET and XRD methods. The effect of cerium, samarium, ytterbium, and yttrium oxides, stabilizing the tetragonal phase of zirconium dioxide, and strontium oxide, the presence of ethanol in the solvent and the duration of adsorption on the degree of extraction and adsorption of polyflavonoids was determined. The extinction coefficient of tannin solutions increases in a number of solvents 0-25-50 %Et, each increases over time, the rate of change is a linear function of the solvent composition, which is important to take into account in the calculations of adsorption.

Key words: adsorption, tannin, rutin, pomegranate extract, alumina- zirconia composite, water-alcohol solvent

Введение

Получаемые золь-гель методом нанопорошки являются прекурсорами алюмоциркониевой (AZ) керамики, имеют высокую удельную поверхность и могут быть использованы в качестве адсорбентов [1].

Цель работы – протестировать прокаленные при 950 °С мультиоксидные порошки $50\text{A}[\text{Z}(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ce})]$ без и с добавкой SrO , улучшающей прочность AZ керамики, в извлечении танина, рутина и полифлаваноидов экстракта кожуры граната из водно-спиртового и водного растворов.

Порошки $50\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (AZ) были получены обратным золь-гель синтезом в реакции гидролиз-конденсации и содержали стабилизирующую тетрагональную фазу диоксида циркония добавку оксида РЗМ (Y, Yb, Sm, Ce) 3 % от ZrO_2 и 1 мольных % оксида ЦЗМ (Sr), повышающего трещиностойкость керамики [2]. Удельная поверхность порошков варьировалась при изменении состава в интервале от 35 до 60 $\text{м}^2/\text{г}$, средний диаметр частиц 20 – 34 нм, что

подтверждалось данными СЭМ. Порошки представляли собой агломераты этих частиц. В работе определено влияние на степень извлечения и величины адсорбции состава растворителя и длительности адсорбции с анализом роли добавок РЗМ и ЦЗМ в AZ композит. В качестве адсорбатов выбраны фенольные соединения растительного происхождения (танин, рутин), содержащие большое количество групп –ОН, а также полученный методом перколяции экстракт кожуры граната.

Экспериментальная часть

Адсорбционную способность порошков охарактеризовали величинами степени извлечения вещества (1) и гиббсовской адсорбции (2,3).

$$\beta\% = 100 \cdot \frac{(A_0 - A)}{A_0} (1), \Gamma_m = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} =$$

$$= \frac{(A_0 - A) \cdot V}{E \cdot m \cdot x} (2), \Gamma_s = \frac{\Gamma_m}{S_{\text{уд}}} (3)$$

где:

c_0 и c – весовые концентрации растворов до и после установления адсорбционного равновесия, соответственно, г/л; A_0 и A – оптическое поглощение на аналитической длине волны до и после установления адсорбционного равновесия, соответственно; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г; x – длина оптического пути (толщина кюветы), равная 1 см; E – коэффициент экстинкции, л·г⁻¹·см⁻¹; адсорбция, отнесенная к единице массы Γ_m , г·г⁻¹ и к единице поверхности порошка Γ_s , г·м⁻².

Длительность адсорбции составляла 2 и 7 дней, температура комнатная. Адсорбционные системы и калибровочные растворы находили в темноте. Спектры поглощения калибровочных растворов танина регистрировали для свежеприготовленных растворов и тех же растворов через 7 и 14 дней для учета изменения состояния полифенола в разных растворителях, что важно и для расчета адсорбции, длительность которой составляла 2 и 7 дней. Значения экстинкций возрастают в ряду растворителей 0–25 %Et–50 %Et, а также линейно увеличиваются во времени (рис. 1), что

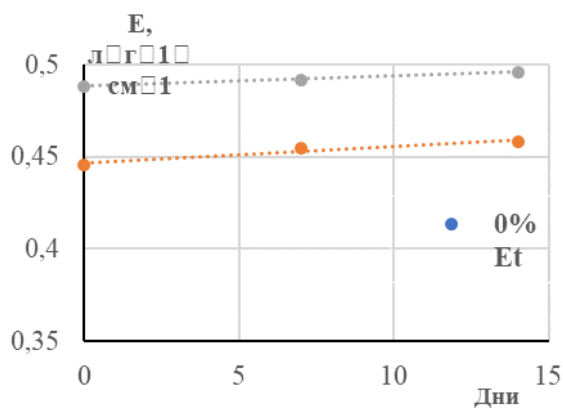


Рис.1. Изменение во времени коэффициента экстинкции растворов танина (T)

может указывать на изменение состояния танина в растворе, например, конденсацию молекул полифенолов [1] с возможностью и фото деградации [3]. Скорость увеличения коэффициента экстинкции танина во времени E_t линейно уменьшается с ростом содержания этанола (рис. 2), т. е. с уменьшением полярности растворителя, которая характеризуется диэлектрической проницаемостью ϵ . Антибатная линейная зависимость $E_t = f(\epsilon)$ получена для значений ϵ из работы [4].

Значения степени извлечения танина (β) порошками массой 50 мг из раствора с начальной концентрацией $C_0 = 5$ г/л объемом 10 мл из водной и в водно-спиртовой сред демонстрирует диаграмма рис. 3а. Степень извлечения возрастает с увеличением длительности адсорбции от 2 до 7 дней. На рис. 3б показано влияние состава сорбента на относительное процентное увеличение степени извлечения

$$\Delta\beta_{\text{отн}} = 100 \cdot \frac{(\beta_7 - \beta_2)}{\beta_2}$$

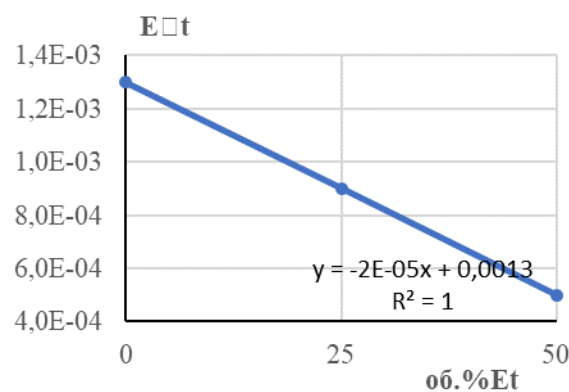


Рис.2. Влияние содержания этанола в воде на скорость увеличения коэффициента экстинкции T

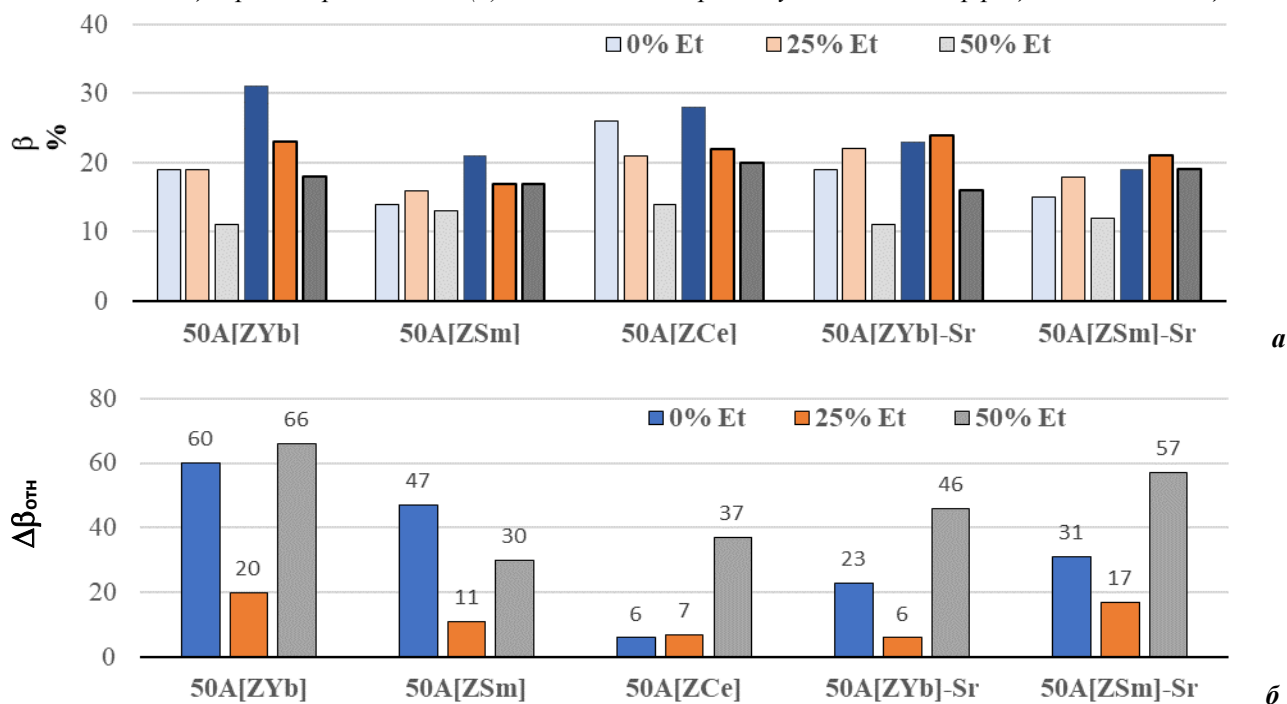


Рис.3. Влияние состава нанопорошков на степень извлечения танина из разных сред β % для длительности адсорбции 2 дня (слабая заливка) и 7 дней (яркая заливка) (а) и относительное увеличение $\Delta\beta_{\text{отн}}$ (б)

Видно, что наименьший рост адсорбции во времени $\Delta\beta_{\text{отн}}$ на всех образцах показали системы с бинарным растворителем, содержащем 25 % этанола. Присутствие стронция снижает извлечение танина образцом с Yb, но увеличивает для образца с Sm из раствора с 50 %Et. Наблюдается рост относительного повышения адсорбции в ряду образцов без стронция $50A[ZCe] < 50A[ZSm] < 50A[ZYb]$, при этом значения $\Delta\beta_{\text{отн}}$ линейно коррелируют с порядковым номером и

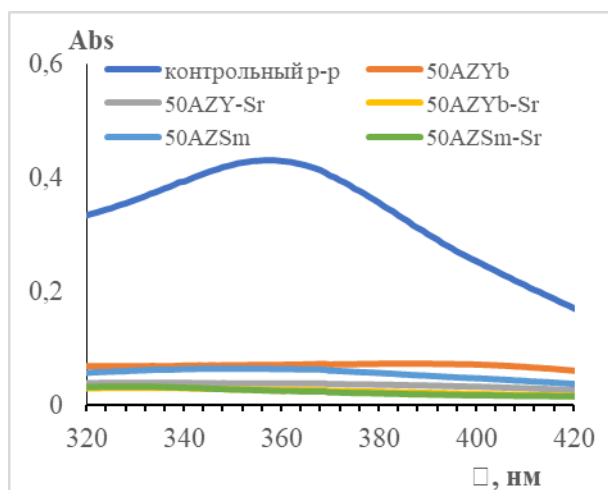


Рис.4. Спектры поглощения водного раствора рутина

Заключение

На мультиоксидных порошках оксида алюминия и тетрагонального диоксида циркония медицинского назначения, легированных оксидом РЗМ и оксидом стронция, была изучена адсорбция танина из водного и водно-спиртового растворов, рутина и экстракта из кожуры граната. Установлены следующие спектральные особенности растворов танина, которые необходимо учитывать при изучении адсорбции: повышение коэффициента экстинкции в ряду растворителей 0–25 %–50 %Et и его линейное увеличение во времени. Скорость изменения линейно снижается с содержанием этанола и линейно возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости в указанном ряду растворителей.

Найдены линейные корреляции относительного увеличения адсорбции танина через 7 дней в сравнении с 2 днями выдерживания систем с атомным весом, а также порядковым номером редкоземельного элемента. Присутствие оксида стронция ингибирует дополнительную адсорбцию танина из водного раствора порошком $50A[ZYb]$.

Были получены характеристики адсорбционного извлечения из водных растворов рутина и экстракта кожуры граната, входящих в состав ополаскивателя для рта. Степень извлечения рутина лежит в интервале от 91 % (AZSm) до 99 % (AZYb). Самые

атомным весом РЗМ, что указывает на его роль как центра адсорбции.

При изучении адсорбции рутина и экстракта кожуры было установлено, что за 2 суток выдерживания их водных растворов с адсорбентами практически весь рутин удаляется из жидкой фазы, а адсорбционное обесцвечивание раствора экстракта кожуры граната проходит медленнее, возможно из-за большего числа компонентов. Спектры поглощения показаны на рис. 4 и рис. 5.

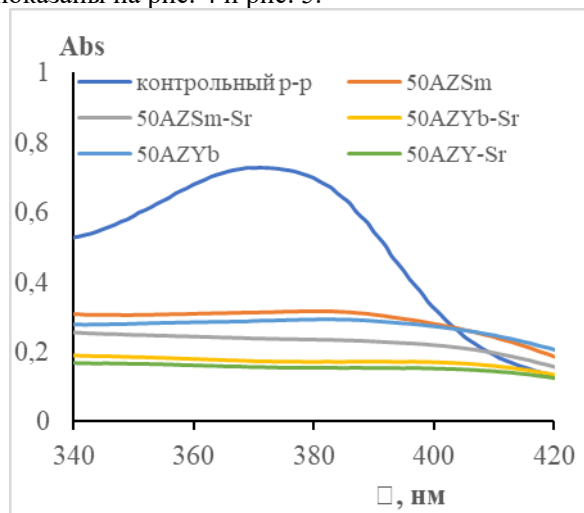


Рис.5. Спектры поглощения водного раствора экстракта из кожуры граната

высокие степени извлечения экстракта граната показали порошки с оксидом стронция в образцах с $M=Y_2O_3$, Yb_2O_3 , но они не превышали 80 %.

Авторы выражают благодарность д.фарм.н., профессору Института биохимической технологии и нанотехнологии РУДН Мараховой Анне Игоревне за помощь и консультации.

Список литературы

1. Вахрушев, Н.Е., Михаленко, И.И., Подзорова, Л.И. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – N. 6. – С. 61-68.
2. Подзорова, Л.И., Ильичёва, А.А., Пенькова, О.И., Сиротинкин, В.П., Антонова, О.С., Каплан, М.А., Фролова, М.Г. // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59, – N 6. – С. 696-704.
3. Tong, Q., Xiao, Y. et al. // Green Chem.. – 2023. – V.25, – P. 4387 - 4401.
4. Dbira, S., Bensalah, N., Zagho, M.M., Ennahoui, M., Bedoui, A. // Appl. Sci. – 2019. – V.9 (1). – P.156.
5. Cengiz Okay // AKU J. Sci. Eng. 24. – 2024. – 021101. – P.255-259.

УДК 549.731.15:54.057

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Хренов Д.В., Артюшин А.С.

СВОЙСТВА МАГНЕЗИОХРОМИТА, ПОЛУЧЕННОГО СООСАЖДЕНИЕМФилатова Наталья Владимировна, к.х.н., зав. каф., zyanata@mail.ru;

Косенко Надежда Федоровна, д.т.н., профессор;

Хренов Дмитрий Владимирович, магистрант;

Артюшин Артем Сергеевич, аспирант;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

В работе охарактеризованы свойства магнезиохромита (пирохромита) $MgCr_2O_4$, синтезированного соосаждением аммиаком и карбамидом с последующим термолизом гидроксидов. Выполнен анализ продукта с помощью рентгенофазового, термического, ИК-спектрального методов, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Оценена его фотокаталитическая активность по реакции разложения родамина 6G; определена константа скорости реакции.

Ключевые слова: магнезиохромит $MgCr_2O_4$, соосаждение, термолиз, фотокаталитическая активность, родамин 6G

PROPERTIES OF MAGNESIOCHROMITE OBTAINED BY COPRECIPITATION

Filatova N.V., Kosenko N.F., Khrenov D.V., Artyushin A.S.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Ivanovo state university of chemistry and technology», Ivanovo, Russian Federation

The characteristics of magnesiochromite (pyrochromite) $MgCr_2O_4$ synthesized by ammonia and urea coprecipitation followed by hydroxide thermolysis were given. The product was analyzed using X-ray, thermal, IR spectral methods, scanning electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. Its photocatalytic activity by the decomposition reaction of rhodamine 6G was evaluated; the reaction rate constant is determined.

Key words: magnesiochromite $MgCr_2O_4$, coprecipitation, thermolysis, photocatalytic activity, rhodamine 6G

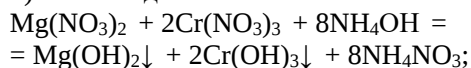
Сложные оксиды типа шпинелей с общей формулой AB_2O_4 где А и В – двух- и трехзарядные катионы металлов соответственно, являются технологически очень важными материалами. Магнезиохромит $MgCr_2O_4$, называемый также пирохромитом, – единственное химическое соединение, образующееся в системе $MgO-Cr_2O_3$ с температурой плавления $\sim 2400^\circ C$ [1]. Магнезиально-хромитовая шпинель, кроме высокой температуры плавления, обладает такими ценными характеристиками, как хорошие механические и термические свойства при обычных и повышенных температурах, термостойкость и химическая инертность к кислым и основным шлакам, низкий коэффициент термического расширения, отличные оптические, магнитные, электрические показатели, каталитическая активность и др. [2,3]. $MgCr_2O_4$ – основа многих высококачественных огнеупоров для черной металлургии, цементной и цветной промышленности [1], материалов высокотемпературной и multifunctionальной керамики [4], соединительных деталей для твердых топливных элементов [5], коммерчески выгодных датчиков влажности [3], пигментов [6] и др. Магнезиохромит применим как селективный катализатор [7] и фотокатализатор [8,9].

Традиционным методом получения $MgCr_2O_4$ является керамический синтез [10]. Однако его проведение требует высоких температур обжига, что не только повышает энергозатраты, но и приводит образованию порошков нестабильного фазового состава с низкой удельной поверхностью, а значит, и

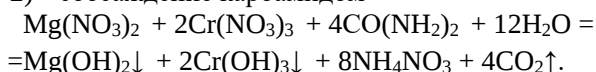
невысокой каталитической активностью. В связи с этим большой интерес представляют так называемые "мокрые" методы: золь-гель [3, 8], соосаждение [9] и т.п.

В данной работе были использованы два варианта соосаждения гидроксидов из смешанных растворов нитратов магния (0,15 М) и хрома (0,3 М):

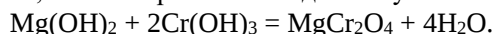
1) соосаждение аммиаком:



2) соосаждение карбамидом



Смесь гидроксидов отфильтровывали, промывали для отделения ионов аммония и нитрат-ионов, а затем прокаливали для получения шпинели:



Продукт соосаждения в обоих случаях был рентгеноаморфным, а значит, обладал высокой реакционной способностью. Вследствие этого обжиг смешанных гидроксидов даже при достаточно низкой температуре ($700^\circ C$) давал мономинеральный продукт – магнезиохромит $MgCr_2O_4$, хотя и не в полной мере закристаллизованный. На рис. 1 представлена дифрактограмма продукта, полученного соосаждением аммиаком после прокаливания при $700^\circ C$. Все пики соответствовали магнезиохромиту (JCPDS 10–0351). Дифрактограммы для прекурсоров, осажденных аммиаком и карбамидом, практически идентичны.

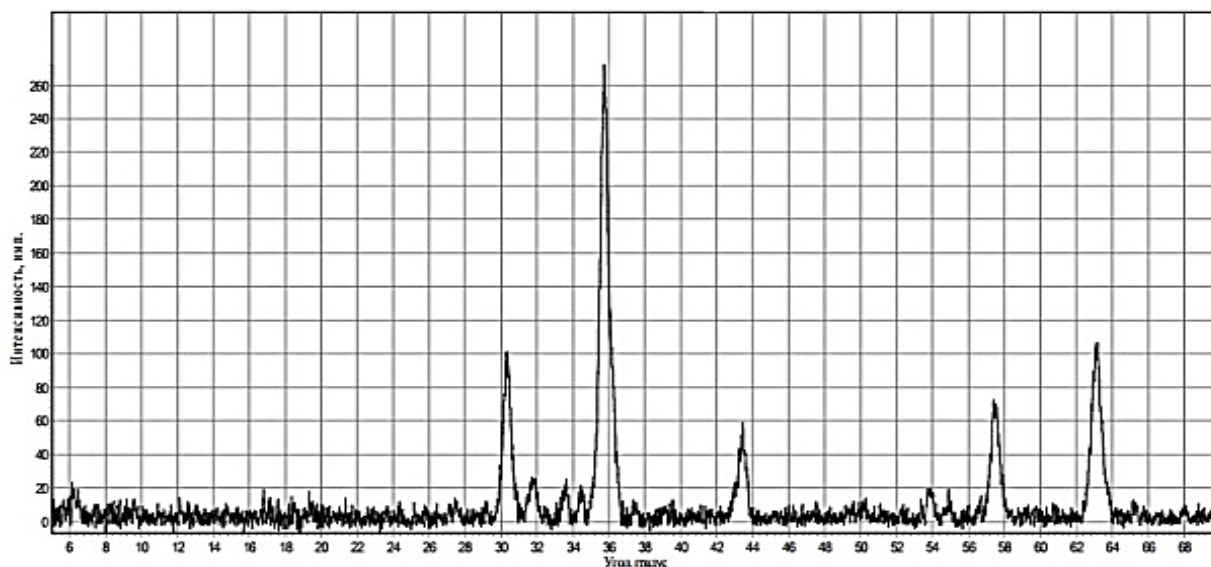


Рис. 1. Дифрактограмма прекурсора, полученного соосаждением гидроксидов Mg и Cr аммиаком после термообработки при 700 °C

Сравнение этих данных с ранее полученными [10] для керамического синтеза при 800 и 1150 °C из реактивных гидроксидов показало, что использование соосажденного прекурсора является более эффективным. Твердофазная реакция даже после обжига даже при 1150 °C давала продукт, содержащий непрореагировавшие исходные вещества (Cr_2O_3). При прокаливании (1150 °C) средний размер областей когерентного рассеяния, нм, составил для прекурсора: осажженного аммиаком – 23,2; осажженного карбамидом – 20,4; полученного твердофазным синтезом из гидроксидов – 44,3.

По данным термического анализа слабый экзотермический пик в интервале 765–860 °C, не сопровождавшийся изменения массы, был отнесен к образованию и кристаллизации MgCr_2O_4 .

На рис. 2 представлен ИК-спектр продукта, осажженного аммиаком, после обжига при 700 °C. Четко выраженные полосы пропускания (644 и 526 cm^{-1}) свидетельствуют о формировании характерной для шпинели структуры, что находится в хорошем соответствии с термическим и рентгенофазовым анализом.

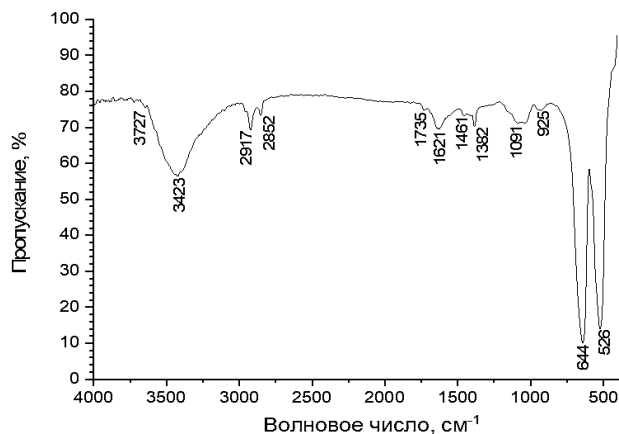


Рис. 2. Инфракрасный спектр прекурсора шпинели после обработки при 700 °C

Полученные порошки характеризовались высокой удельной поверхностью ($\text{m}^2/\text{г}$) порошков по БЭТ: 52,5 при осаждении аммиаком и 66,7 при осаждении карбамидом. Эти величины превышали значения для магнезиохромита, синтезированного золь-гель методом [8]. По данным низкотемпературной адсорбции азота было установлено, что порошки имели мезопористую структуру.

Для оценки фотокаталитических свойств синтезированного магнезиохромита была выбрана реакция разложения одного из ксантовых люминесцентных красителей – родамина 6G, чтобы иметь возможность сопоставить данные для образцов магнезиохромита, полученных нами соосаждением и золь-гель методом [8]. Фотокаталитическую активность изучали спектрофотометрически при облучении ультрафиолетом красителя в суспензии исследуемого порошка магнезиохромита в термостатируемой ячейке.

Родамин 6G имел четко выраженный максимум поглощения при ~555 нм (рис. 3), интенсивность которого понижалась с увеличением времени облучения. В соответствии с рассчитанными величинами C/C_0 (C_0 – начальная и C – текущая концентрации красителя) было установлено, что 32 % родамина 6G подвергались деструкции в течение 5 мин и 74 % - за 20 мин. По уравнению псевдопервого порядка была рассчитана константа скорости фотокатализа: $0,086 \pm 0,005 \text{ мин}^{-1}$.

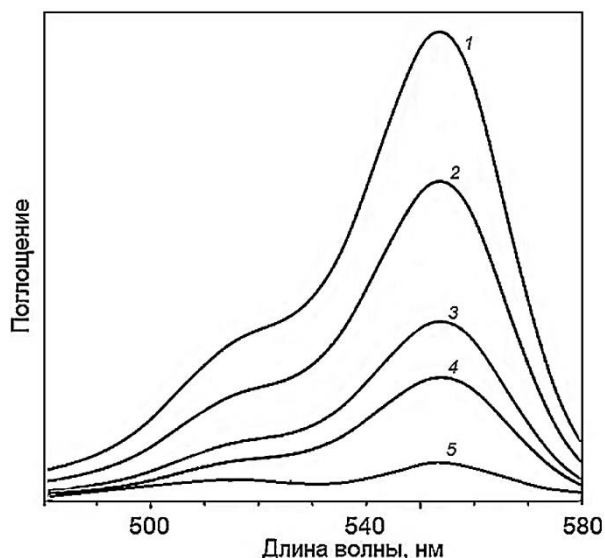


Рис. 3. Спектры поглощения родамина 6G: исходный (1), после облучения ультрафиолетом в присутствии магнезиохромита, полученного осаждением аммиаком и прокаливанием при 700 °C, в течение, мин: 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20, 5 – 40

Таким образом, в работе показана высокая эффективность синтеза магнезиально-хромитовой шпинели MgCr_2O_4 методом соосаждения (как аммиаком, так и карбамидом). Однофазный магнезиохромит образовывался при термоллизе продукта соосаждения уже при 700 °C. Синтезированная шпинель проявила высокую эффективность в реакции фотокаталитического разложения родамина 6G.

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

Список литературы

1. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учеб пособие для студ. вузов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.
2. Kassem, M.A., El-Fadl, A.A., Nashaat, A.M., Nakamura, H. Structure, optical and varying magnetic properties of insulating MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Zn , Mg and Cd) nanospinels // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 790. – P.853-862.
3. Mykhailovych, V., Kanak, A., Cojocaru, S., Chitoiu-Arsene, E.-D., Palamaru, M.N., Iordan, A.-R., Korovyanko, O., Diaconu, A., Ciobanu, V.G., Caruntu, G., et al. Structural, optical, and catalytic properties of MgCr_2O_4 spinel-type nanostructures synthesized by sol-gel auto-combustion method // Catalysts. – 2021. – V. 11. – N. 12. – Art. 1476.
4. Morozova, L.V., Kalinina, M.V., Drozdova, I.A., Poliakova, I.G., Shilova, O.A. Synthesis and study of nanoceramics of the spinel class // Glass Phys. Chem. – 2015. – V. 41. – N 6. – P. 650-655.
5. Stefan, E., Connor, P.A., Azad, A.K., Irvine, J.T.S. Structure and properties of $\text{MgM}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Li}$, Mg , Ti , Fe , Cu , Ga) spinels for electrode supports in solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 42. – N. 2. – Art. 18106.
6. Verger, L., Dargaud, O., Chassé, M., Trcera, N., Rousse, G., Cormier, L. Synthesis, properties and uses of chromium-based pigments from the manufacture de Sèvres // J. Cultural Heritage. – 2018. – N 30. – P. 26-33.
7. Ding, Ch., Hu, X., Sun W., Hailili, R., Liao, F., Shu, Ch., Huang, J., Huang, L., Wang, N. Interface of $\text{Ni-MgCr}_2\text{O}_4$ spinel promotes the autothermal reforming of acetic acid through accelerated oxidation of carbon-containing intermediate species // ACS Catal. – 2023. – V. 7. – N. 13. – P. 4560-4574.
8. Tripathi, V.K., Nagarajan, R. Rapid synthesis of mesoporous, nano-sized MgCr_2O_4 and its catalytic properties // J. of the American Ceramic Society. – 2016. – V. 99. – N. 3. – P. 814-818.
9. Abbasi, A., Sajadi, S.M.S., Amiri, O., Hamadani, M., Moayedi, H., Salavati-Niasari, M., Beigi, M.M., MgCr_2O_4 and $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ nanostructures: Facile size-controlled synthesis and their photocatalytic performance for destruction of organic contaminants // Composites Part B: Engineering. – 2019. – V. 175. – Art. 107077.
10. Kosenko, N.F., Filatova, N.V., Egorova, A.A. Magnesiochromite (MgCr_2O_4) synthesis: effect of mechanical and microwave pretreatment // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. – 2020. – V. 63. – N 8. – P. 96-102.

УДК 544.72

Фомкин А.А., Школин А.В.

АДСОРБЦИЯ И СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В МИКРОПОРАХ

Фомкин Анатолий Алексеевич, д.ф.-м.н., заведующий Лабораторией сорбционных процессов ИФХЭ РАН, e-mail: fomkinaa@mail.ru

Школин Андрей Вячеславович, к.х.н., ведущий научный сотрудник, Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН, e-mail: shkolin@phych.ac.ru

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

Россия, 117091 Москва, Ленинский проспект, д.31. корп.4

В работе рассмотрены общие вопросы адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах при давлениях до ~40 МПа и температурах (120-600) К. Адсорбированные молекулы в микропорах (до 3.0-3.3 нм), из-за малости размеров пор, находятся в условиях суперпозиции полей противоположных стенок микропор твердого тела. Наложение этого поля изменяет свойства вещества и позволяет определить его как особое состояние нанодиспергированного сорбата: НДС - состояние. Потенциальное внешнее поле, создаваемое микропористым твердым телом, существенно изменяет физико-химические свойства адсорбированного вещества по сравнению со свойствами веществ, находящемся в свободном состоянии.

Ключевые слова: адсорбция, микропоры, термодинамика адсорбции, структура адсорбата в микропорах.

ADSORPTION AND STATUS OF SUBSTANCES IN MICROPORES

Fomkin A.A., Shkolin A.V.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Russia, 117091 Moscow, Leninsky prospect, 31. 4

The paper considers general issues of adsorption of gases and vapors on microporous adsorbents at pressures up to ~40 MPa and temperatures (120-600 K). Adsorbed molecules in micropores (up to 3.0-3.3 nm), Due to the small size of the pore, are in the conditions of superposition of fields of opposite walls of micropores of a solid body. The overlay of this field changes the properties of the substance and allows it to be defined as a special nanodispersive state: NDS - state. Potential external field, created by a microporous solid, significantly changes the physicochemical properties of the adsorbed substance compared to the properties of substances, in a free state.

Key words: adsorption, micropores, thermodynamics of adsorption, adsorbate structure in micropores.

Адсорбированное вещество в микропорах твердых тел обладает особыми свойствами, отличающимися от свойств известных состояний - газа, пара, жидкости, твердого тела, плазмы [1]. Общие закономерности абсолютной адсорбции и состояние адсорбата в микропорах (поры с размерами меньше 3.0-3.2 нм) рассмотрены на адсорбентах, различающихся характеристиками пористой структуры и химического состояния поверхности - активных углях, цеолитах и металлоорганических каркасных структурах (МОКС), в областях докритических и сверхкритических состояний равновесной газовой фазы при давлениях до ~40 МПа и температурах (120-600) К. Рассчитаны термодинамические функции адсорбции: дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции, изменения энтропии адсорбционных систем, дифференциальные молярные изостерические теплоемкости адсорбционных систем. При переходе из области докритического в сверхкритическое состояние, изостеры адсорбции в координатах $\ln p = f(1/T)_a$ остаются линейными, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов первого рода, типа конденсации.

Исследованы закономерности адсорбционной деформации микропористых адсорбентов при

адсорбции газов в зависимости от величины адсорбции, температуры и давления.

Зависимости адсорбционной деформации микропористых адсорбентов от давления газов имеют общий вид. На примере адсорбции веществ, которые в нормальных условиях находятся в состоянии газа: азот, кислород, инертные газы, метан и диоксид углерода в координатах $\Delta l/l = f(p)$ относительная линейная деформация микропористых адсорбентов в области малых величин адсорбции, имеет знакопеременную температурную зависимость. При низких температурах, в среднем меньших 300 К, адсорбции первых молекул приводит к сжатию адсорбента, причем величина сжатия, тем больше, чем ниже температура; при более высоких температурах, адсорбции первых молекул (~1 молекула в микропоре) приводит к расширению адсорбента и деформация тем выше, чем больше температура. Температурная зависимость начального деформационного эффекта в первом приближении имеет линейную зависимость от обратной температуры: $\Delta l/l = f(1/T)$ при заполнении ~1 молекула в микропоре. В изотермических условиях после прохождения участка начального сжатия/расширения адсорбент несколько сжимается под действием дисперсионных сил взаимодействия молекул адсорбента со стенками микропор и затем с

ростом внутреннего давления в порах начинает расширяться. Особенностью адсорбционной деформации расширения микропористых адсорбентов в области высоких давлений является их относительно малая величина, достигающая при высоких заполнениях 0.1-1 % (линейная) и 0.3-3% (объемная). Величина деформации зависит также от температуры и модуля всестороннего сжатия адсорбента. Учет адсорбционной деформации особенно важен при расчете термодинамических характеристик адсорбционных систем при высоких давлениях газовой фазы.

Для расчетов адсорбционных процессов важна информация о модуле всестороннего сжатия адсорбентов. В связи с этим разработан подход для оценки модуля всестороннего сжатия микропористых адсорбентов K , через экспериментально определенные максимальные величины деформации. Для определения модуля всестороннего сжатия K в изотермических условиях использовали допущение об образовании молекулярных ассоциатов высокой плотности в микропорах. При приведенных температурах $T/T_{cr} < 0.8$ средняя плотность адсорбата в микропорах близка к плотности жидкости. Указанное свойство использовали для определения сжимаемости микропористого адсорбента.

Изотермическую сжимаемость термодинамической системы определяли по (1):

$$\gamma = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right) T, \quad (1)$$

где v - удельный объем; p - внешнее давление на систему; T - температура системы.

Относительную деформацию адсорбционной системы определяли по (2)

$$\Delta V/V|_{T=\text{const}} = \gamma_a \cdot (\pi - p) \quad (2)$$

γ_a - сжимаемость адсорбционной системы; π - внутреннее давление адсорбата в микропорах; p - равновесное давление газовой фазы.

Считали, что деформация адсорбента изотропна, а на линии насыщения $p=p_s$ свойства адсорбата термодинамически эквивалентны свойствам свободной жидкости, то есть внутреннее давление π равно кинетическому давлению в жидкости $P_{кин}$.

Таким образом, относительная линейная адсорбционная деформация, определяемая в эксперименте, может быть рассчитана для случая предельной адсорбции (деформации) на линии давления насыщенного пара по (3)

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{p=p_s} = \frac{\gamma_a}{3} (P_{кин} - p) = \frac{\gamma_a}{3} \left(-T \left(\frac{dv}{dp} \right)_T - p \right) \quad (3)$$

v - удельный объем жидкости; p - внешнее давление.

Сжимаемость адсорбционной системы определяли по (4)

$$\gamma_a = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_{p=p_s} / (P_{кин} - p) \quad (4)$$

В тоже время, модуль всестороннего сжатия, является обратной величиной сжимаемости (5).

$$K = 1/\gamma_a \quad (5)$$

Результаты определения модуля всестороннего сжатия по указанной методике показали, что в среднем для микропористых углеродных адсорбентов, синтезированных из органического сырья (торф, древесина, косточки, и др.) находится в диапазоне 6...9 ГПа.

С ростом адсорбции, в большинстве случаев, дифференциальная мольная теплота адсорбции газов падает по мере отработки высокоэнергетических центров адсорбции и заполнения объема микропор. Иначе ведут себя теплоты адсорбции газов при адсорбции на монопористых гомогенных сорбентах при отсутствии специфических взаимодействий. Для таких систем в области высоких заполнений наблюдается максимумы теплоты адсорбции, обусловленные проявлением притяжения между молекулами в адсорбате, сменяющегося отталкиванием при высоких заполнениях на малых расстояниях. Эти особенности механизма адсорбции в микропорах приводят к появлению максимумов на зависимостях дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбционных систем от температуры, которые могут быть интерпретированы как фазовые переходы второго рода.

Методом молекулярной динамики исследована адсорбция метана (CH_4), углеводородов (C_5^+) и стандартного пара бензола (C_6H_6) в модельных щелевидных микропорах разной ширины, образованных плоскопараллельными фрагментами графеновых плоскостей. Для метана показано, что при высоких заполнениях в микропорах образуются адсорбционные ассоциаты в виде упорядоченных молекулярных слоев, обладающие разной структурой в соответствии со структурно-энергетическими характеристиками адсорбента и физико-химическим свойствами адсорбата. Для линейных молекул углеводородов C_5^+ и стандартного пара бензола C_6H_6 расположение молекул в поре за счет различий в структуре и размерах молекул приобретает большую вариативность. В узких порах линейные и планарные молекулы углеводородов располагаются посередине поры равноудаленно от стенок микропор. С увеличением ширины поры центр масс молекул в среднем остается по центру поры, но молекулы адсорбата разворачиваются перпендикулярно стенкам пор. Дальнейшее увеличение ширины поры приводит к переориентации молекул адсорбата к стенкам микропор. Для примера на рисунках 1 и 2 приведены распределения плотности вероятности нахождения центра масс молекулы н-пентана в зависимости от ширины микропоры, рис. 1, а также угла поворота молекул н-пентана и н-октана, относительно стенок микропор, рис. 2.

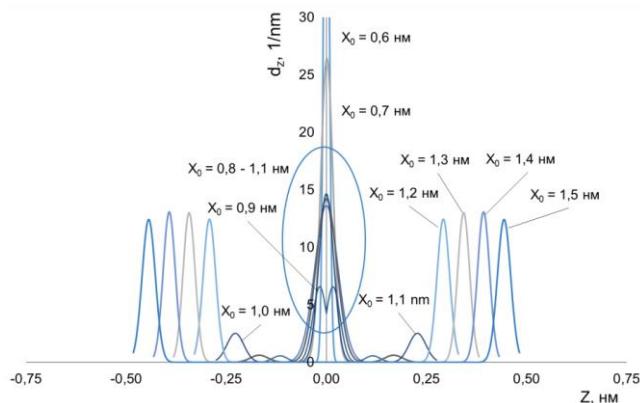


Рис. 1. Плотность вероятности d_z (1/нм) нахождения молекулы *n*-пентана по ширине модельной микропоры углеродного адсорбента Z (нм). $Z=0$ – центр микропоры. Эллипсами выделены профили плотности вероятности близкие по характеру зависимости.

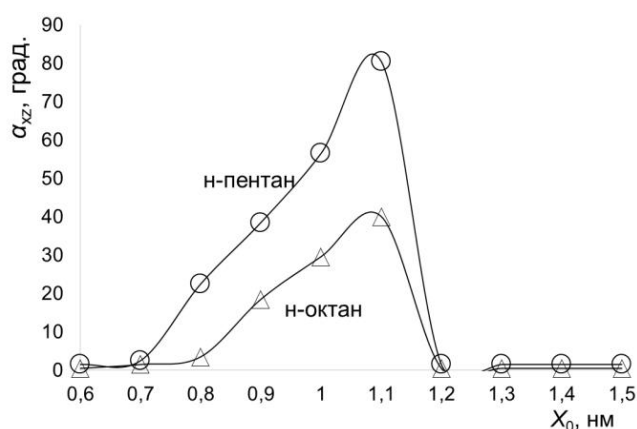


Рис. 2. Зависимость угла поворота α_{XZ} (градусы) молекул нормальных углеводородов *n*-пентана и *n*-октана от ширины модельной микропоры X_0 (нм).

Таким образом, принцип расположения молекул линейных и планарных молекул углеводородов в щелевидных порах микропористых адсорбентов одинаков, однако различия в размерах молекул проявляют различия в ширинах пор, при которых проявляются те или иные эффекты.

Адсорбированные молекулы, из-за малости размеров пор, находятся в перекрывающихся полях противоположных стенок микропор твердого тела, таким образом, что количество адсорбированных молекул на единичных порах в пределе не превышает нескольких десятков молекул, что недостаточно для формирования объемной фазы. Наложение этого поля изменяет свойства вещества, характерные для макроскопического состояния и позволяет определить его как особое **нанодиспергированное состояние: НДС - состояние**. Потенциальное внешнее поле, создаваемое микропористым твердым телом, существенно изменяет физико-химические свойства адсорбированного вещества по сравнению со свойствами веществ, находящемся в свободном состоянии.

Работа выполнена при поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации 122011300053-8
«Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных
системах, физико-химическая механика,
адсорбционные и хроматографические процессы»

Список литературы

1. Фомкин А.А. Адсорбция в микропорах. Нанодиспергированное состояние вещества // Материалы II Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 2015. Москва. 13-17 апреля 2015 г. – с.7.

УДК 543.544

Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Баранова П.Е.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БИОУГЛЕЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ

Ходосова Наталия Анатольевна, к.х.н, доцент кафедры химии и биотехнологии;

Томина Елена Викторовна, д.х.н, доцент, заведующий кафедрой химии и биотехнологии;

Мануковская Варвара Евгеньевна, студент 3 курса;

Баранова Полина Евгеньевна, студент 2 курса.

Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, 394087, Россия, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8

В работе получены биоугли карбонизацией опилок древесины хвойных и лиственных пород, определены физико-химические характеристики и сорбционная способность исходных и модифицированных образцов в отношении ионов меди в водных растворах. Биоугли модифицировали раствором КОН в концентрации 2М. Получены изотермы сорбции и рассчитаны параметры уравнения Ленгмюра. Установлено, что проведение модификации приводит к увеличению сорбционной способности биоуглей в 2-2,2 раза в зависимости от вида биоуглеродного материала.

Ключевые слова: биоуголь, опилки, сорбция, ионы меди, уравнение Ленгмюра, изотермы.

POSSIBILITY OF USING BIOCHAR FOR SORPTION OF COPPER IONS

Khodosova N.A., Tomina E.V., Manukovskaya V.E., Baranova P.E.

«Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F.Morozov», Voronezh, Russia

In this work, biochars were obtained by carbonization of sawdust from coniferous and deciduous trees, and the physicochemical characteristics and sorption capacity of the original and modified samples with respect to copper ions in aqueous solutions were determined. Biochars were modified with solution of 2 M KOH. Sorption isotherms were obtained and the parameters of the Langmuir equation were calculated. It has been established that modification leads to an increase in the sorption capacity of biochars by 2-2.2 times, depending on the type of biocarbon material.

Key words: biochar, sawdust, sorption, copper ions, Langmuir equation, isotherms.

Введение

Проблема загрязнения водоемов на территории Российской Федерации является в настоящее время серьезнейшей проблемой, для решения которой необходимо задействовать все возможные ресурсы. По данным ООН, более 80% сточных вод в мире возвращаются в окружающую среду без очистки или повторного использования; в некоторых странах этот показатель превышает 95%. Интенсификация промышленности и увеличение потребления воды способствует росту количества сточных вод. Сточные воды, образующиеся в сельском хозяйстве, промышленности и быту, содержат различное количество вредных неорганических (тяжелые металлы и избыточное количество питательных веществ) и органических (пигменты, полиароматические углеводороды и т.д.) загрязняющих веществ, которые представляют серьезную опасность для окружающей среды и здоровья [1, 2].

Среди веществ, загрязняющих водные объекты, наибольший интерес для различных служб контроля качества воды представляют тяжелые металлы. Это обусловлено токсичностью многих из них. Ионы тяжелых металлов Cu, Fe, Zn, Mn и Mg в низких концентрациях являются жизненно важными микроэлементами и необходимы для физиологического функционирования организма. Большинство из них относится к 1 классу опасности [3]. В природных водах тяжелые металлы не

разрушаются, а лишь перераспределяются между составляющими водоемов, изменяя их форму [4].

Очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов необходима для обеспечения чистоты окружающей среды. Считается, что наиболее эффективным методом очистки является сорбция с использованием различных адсорбирующих материалов. Существует большое количество разнообразных сорбентов, однако, многие из них не отвечают обширному набору требований, предъявляемых к таким материалам. Это способствует постоянному поиску и разработке сорбентов нового поколения. Ученые заинтересованы в получении новых сорбционных материалов, так называемых биоуглей, на основе отходов растительного происхождения: древесные опилки, кора, щепка; лузга кукурузы, подсолнечника и др. [5]

Цель работы состояла в получении биоуглей на основе опилок сосны, березы и тополя, проведении предварительной модификации раствором КОН, определении физико-химических параметров и сорбционной способности в отношении ионов меди.

Экспериментальная часть

Биоуглеродные сорбенты получены карбонизацией отходов деревоперерабатывающей индустрии – опилок тополя, березы и сосны. Используемая фракция опилок для получения карбонизаторов составляла менее 1 мм. Процесс проводили при температуре 500°C, в закрытом реакторе, скорость нагрева 10 °C/мин, что

соответствует медленному пиролизу. Продолжительность карбонизации 3 ч. Выход биоугля составляет 29 -38 % в зависимости от вида опилок.

Обработку раствором щелочи проводили при постоянной температуре 21 °С в течении 2 часов, концентрация щелочи 2 М, соотношение щелочь : биоуголь составило 4 : 1.

Определение меди проводили фотоколориметрическим методом, используя прибор КФК-2, длина волны 660 нм. Сорбцию ионов меди (II) на биоуглях проводили в статических условиях при постоянной температуре 21 °С из раствора $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. 0,2 г биоугля помещали в колбу, добавляли 20,0 мл раствора CuSO_4 с концентрациями ионов меди в интервале $2,0 \times 10^{-3} - 6,0 \times 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до установления состояния равновесия. Затем раствор фильтровали, определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе и рассчитывали равновесную сорбционную емкость:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – равновесная сорбционная емкость, ммоль/г, C_n – начальная концентрация раствора, моль/л, C_p – равновесная концентрация раствора, моль/л, V – объем раствора, л, m – масса образца, г.

Результаты

Биоуголь имеет ряд определенных характеристик: устойчив к разложению, имеет большую площадь поверхности и значительный отрицательный заряд. Это послужило сигналом для использования его в качестве устойчивого средства удаления положительно заряженных ионов тяжелых металлов и полярных органических молекул из воды путем ионного обмена, электростатического притяжения, физической сорбции и осаждения.

В работе определены некоторые характеристики для полученных карбонизацией биоуглей и биоуглей после модификации (табл.1.)

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходного и модифицированного биоугля

Образец	Насыпная плотность, г/л	Влажность, W, %	pH
Т	378,5	3,9	7,0
Т+KOH	413,8	4,3	7,1
С	189,5	3,4	6,5
С+ KOH	193,6	4,1	6,8
Б	141,5	4,3	7,1
Б+KOH	334,6	5,9	7,4

Обозначения: Т, С, Б – образцы биоугля (тополь, сосна, береза);

Т+KOH, С+KOH, Б+KOH – образцы биоуглей, модифицированных раствором KOH.

Согласно данным, представленным в таблице, можно отметить, что насыпная плотность для всех образцов после щелочной модификации увеличивается, в большей степени это характерно для березового биоугля. Аналогичная тенденция характерна и для влажности образцов, отмечается небольшое увеличение данного показателя для всех образцов. Это является косвенной причиной увеличения насыпной плотности модифицированных сорбентов. Подобное явление обусловлено уменьшением размера частиц биоуглей вызванное воздействием модификации, а также доказательством увеличения площади удельной поверхности и объема пор синтезированного биоугля. Величина pH образцов зависит от количества органических функциональных групп, растворимых органических соединений и содержания золы в образце. Можно отметить, что образцы биоугля на основе опилок лиственных деревьев имеют pH в нейтральной и слабо щелочной области, а величина pH соснового биоугля смещена в слабокислую область.

Используя РЭМ исследования, было установлено значительное уменьшение размера

частиц биоугля после щелочной активации. Анализ изображения позволяет отметить, что образца соснового биоугля дисперсия размеров частиц биоугля составляла 30-125 мкм, а преобладающая фракция находилась в интервале 60-80 мкм, после проведения щелочной модификации дисперсия уменьшается до 10-60 мкм, а максимальная фракция лежит в диапазоне 10-25 мкм. Это позволяет предположить, что такое уменьшение размеров частиц биоугля сопровождается увеличением пористости образцов. Для березового биоугля характерна аналогичная картина: размер фракции исходного биоугля содержит частицы размером до 160 мкм, в результате модификации карбонизата березовых опилок щелочью отмечается исчезновение частиц биоугля размером более 100 мкм и увеличение фракции частиц размером 20-60 мкм.

Для образцов биоуглей изучена кинетика сорбции ионов меди из водных растворов и получены изотермы сорбции. Установлено, что время достижения равновесия составляет 1 час [6]. Для образцов биоуглей получены изотермы сорбции ионов, представленные на рис. 1.

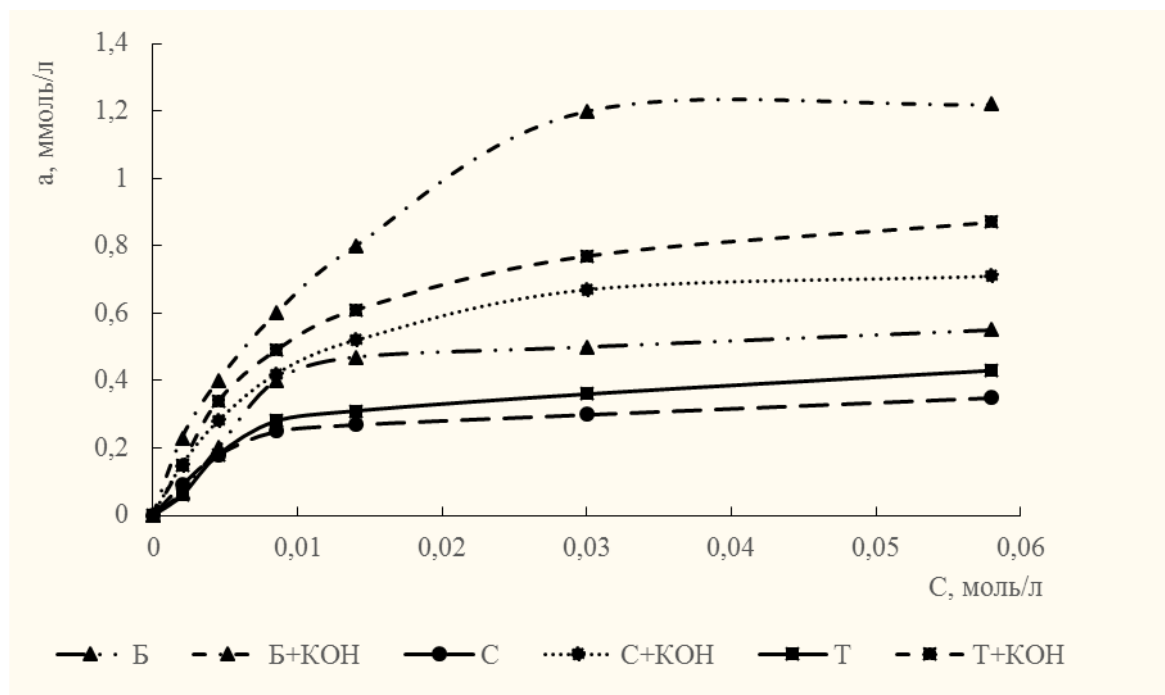


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Cu(II) исходными и модифицированными образцами биоуглей.

При малых концентрациях сорбция на биоуглях одинакова, при концентрации 0,015 моль/л изотермы, полученные для всех исходных биоуглей выходят на плато. Согласно полученным изотермам можно отметить, что ионы меди в большей степени сорбируются на биоугле из опилок березы. Проведение щелочной модификации исходных образцов биоуглей способствует росту сорбции ионов меди на сосновом биоугле и угле из опилок тополя в 2 раза, на березовом – 2,2 раза. Полученные изотермы удовлетворительно описываются в рамках модели Ленгмюра, что указывает на формирование мономолекулярного слоя при взаимодействии ионов металла со специфическими центрами сорбции биоуглей. Определены параметры уравнения Ленгмюра – Амах и к. Установлено, что проведение модификации раствором 2М щелочи исходных образцов биоуглей способствует возрастанию емкости адсорбционного монослоя и приводит к увеличению константы равновесия. Следовательно, анализ полученных данных дает возможность сделать вывод о возрастании взаимодействия между ионами меди и модифицированными биоуглями, полученными на основе опилок хвойных и лиственных пород деревьев.

Список литературы

1. Paul B. Tchounwou, Clement G. Yedjou, Anita K. Patlolla & Dwayne J. Sutton. 2012. Heavy metal toxicity

and the environment. // Molecular, clinical and environmental toxicology. – P. 133-164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

2. Stern, B.R., 2010. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations. // Journal of Toxicology and Environmental Health. – Part A. – V. 73(2-3). – P. 114-127.

3. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – Введ. 1985-01-01. – М.: Стандартинформ, 2005. – 3 с.

4. Бактыбаева З.Б., Сулейманов Р.А., Валеев Т.К. Эколого-гигиеническая оценка загрязнения поверхностных и подземных вод в Зауралье республики Башкортостан. // Здоровье населения и среда обитания. – 2017. – № 7 (292). – с. 14-17.

5. Xueyan Guo, Shuzhen Zhang, Xiao-quan Shan 2008. Adsorption of metal ions on lignin. J. Hazard. Materials. – V. 151. – №1. – p.134-142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>

6. Томина Е.В., Ходосова Н.А., Мануковская В.Е., Лукин А.Н., Корчагина А.Ю. Влияние ультразвуковой обработки на сорбционно-поверхностные характеристики березового биоугля. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – №3. – С.384-394. doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11318

УДК 544.723.21

Чуднова Т.А.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Чуднова Татьяна Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлен обзор материалов о сорбентах на основе гальваношамов, приведены сведения о методах получения композиционных сорбентов и сорбентов на основе ферритизированных шамов, результатах применения сорбентов для очистки стоков различного происхождения и рекомендациях об использовании.

Ключевые слова: гальванические шамы, сорбенты, композиционные сорбенты, ферритизация, очистка стоков.

SORBENTS BASED ON GALVANIC SLUDGE

Chudnova T.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article provides an overview of materials on sorbents based on galvanic sludge, provides information on methods for producing composite sorbents and sorbents based on ferritized sludge, the results of using sorbents for the treatment of wastewater of various origins, and recommendations for use.

Keywords: galvanic sludge, sorbents, composite sorbents, ferritization, wastewater treatment.

Введение

На территории промышленных предприятий России накоплены миллионы тонн гальваношамов и осадков сточных вод и их объём продолжает увеличиваться. Например, при работе линий травления печатных плат производительностью 12 м²/ч количество шамов за 8 ч работы достигает величины примерно 100 кг, что при месячной односменной работе составит 2100...2200 кг.

Гальванический шлам образуется при: переработке жидких отходов – промывных и сточных вод, отработанных технологических растворов и электролитов, концентратов; использовании методов очистки стоков – ионообмен, электродиализ, обратноосмотический, ультрафильтрационный, сорбционный, экстракционный, метод выпаривания и диафрагменный электролиз.

Методы очистки гальваносток, приводящие к образованию наибольшего количества твёрдого шлама: реагентный, электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный, электрофлотационный; метод прямого электролиза.

Шамы, которые хранятся в ёмкостях, полиэтиленовых мешках, в случае нарушения последних, попадают в окружающую среду, в результате из них вымываются соли, что создает риск загрязнения поверхностных и подземных вод, почв токсичными элементами.

Утилизация образующихся гальваношамов является одной из сложных нерешённых экологических проблем.

Методы утилизации и переработки классифицируют следующим образом:

- захоронение или долговременное складирование;
- способы утилизации в разных отраслях промышленности, не связанные с извлечением полезных компонентов, а переводящие компоненты

осадков в относительно экологически безопасную форму;

– связанные с регенерацией ценных компонентов из осадков сточных вод и гальванических шамов.

Одним из направлений утилизации гальваношамов является получение на их основе сорбентов, в том числе, для очистки гальваносток.

Основная часть

В настоящее время основным способом очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжёлых металлов является их нейтрализация, в результате которой образуются твёрдые продукты, содержащие гидроксиды кальция, магния, алюминия и железа, соотношение между которыми колеблется в широких пределах в зависимости от способа очистки. Авторами [1] предложено использовать гальваношамы в качестве сырья для производства композиционных ионообменных материалов, т. к. твёрдые отходы гальванических производств представляют собой гидроксиды и оксиды тяжелых металлов. Сорбенты на основе гальваношамов НПО «Искра» и ОАО «Телта» (г. Пермь) в работе [1] получали по технологии, включающей в себя изготовление органо-минеральной суспензии и её диспергирование в воду с последующим отделением гранул от водноорганической фазы и их гидротермальной обработкой. В качестве органического связующего использовали перхлорвинил и акрилатбутадиенстирол. Сорбенты представляли собой органо-минеральные композиции, содержащие 80 % активной составляющей, обладали сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов и высокой гидромеханической устойчивостью. Представленные результаты испытаний композиционных сорбентов по очистке сточных вод названных предприятий свидетельствуют о достижении степени очистки от

ионов тяжёлых металлов в диапазоне 33–95 %, что позволяет рекомендовать сорбционную очистку как дополнение к реагентной очистке.

В патенте [2] представлен способ получения сорбента на основе гидроксида железа, в качестве исходных компонентов авторами использованы отработанные растворы различных гальванических производств. Это позволяет утилизировать отходы производства и получить дешёвый, механически прочный и обладающий высокой обменной ёмкостью сорбент, который может быть использован в адсорбционных установках очистки сточных вод от тяжёлых металлов. В работе описан вариант получения сорбента на основе гидроксида железа, в качестве исходных компонентов для которого использованы отработанные растворы травления печатных плат и металлических изделий в кислотах, содержащие двух- и трёхвалентное железо и растворы химического никелирования. Сорбент имеет следующий состав: Fe_2O_3 60-70 %; CuO 20-30 %; NiO 8-10 %.

Известно много работ, посвящённых получению сорбентов из ферритизированных шламов.

Процесс ферритизации может быть осуществлён различными способами и позволяет получать экологически безопасный продукт с развитой поверхностью.

Известно, что при температурном воздействии (1000–1100 °C) на механически активированный гальванический шлам, содержащий в составе различные металлы, главным образом никель, цинк и железо, возможно получение магнетита с примесью ферритов тяжёлых металлов. Данное соединение, как указывает автор работы [3], представляет собой магнитно-мягкие материалы, обладающие незначительной коэрцитивной силой, но в целом достаточной способностью взаимодействия с постоянным магнитом, что делает их перспективными материалами при получении на их основе магнитного сорбента.

Ферритизированный гальваношлам (ФГШ) представляет собой мелкодисперсный осадок темного цвета. При высокотемпературной обработке гидроксиды тяжёлых металлов гальваношлама превращаются в оксиды, которые взаимодействуют между собой, образуя кристаллическую решетку ферритов шпинельного типа. Благодаря такой структуре ФГШ обладает хорошо выраженными магнитными свойствами (B_r) – 0,05–0,09 Тл. [4]

В работе [5] отмечено, что ферриты переходных металлов являются перспективным материалом для сорбции из жидких и газовых сред, они способны поглощать ионы тяжёлых металлов, в том числе при очистке стоков, загрязнённых стронцием и ураном. Ферриты, выделенные из гальванических шламов, способны поглощать сероводород из дымовых газов после сжигания каменного угля.

Автором [5] представлен процесс образования ферритов переменного состава при обработке суспензии гальваношламов сернокислым железом (II) в щелочной среде при 70-80 °C и окислении

реакционной смеси кислородом воздуха. Ферритизированный гальваношлам показал высокую адсорбционную способность по отношению к ионам цинка, никеля и меди. Степень извлечения в статическом и динамическом режимах в лабораторных условиях достигала 82-98 %. Представленная в работе технологическая схема сорбционной очистки сточных вод гальванических производств с использованием ферритизированного гальваношлама в качестве сорбента позволит снизить концентрацию ионов тяжёлых металлов до требуемых нормативов сброса сточных вод в городские очистные сооружения и минимизировать экологическую опасность сточных вод для окружающей среды, извлекать до 98,5 % ионов тяжёлых металлов и вторично использовать очищенную воду.

В работах [6, 7] описан способ получения магнитных сорбентов из гальванических шламов, в основу которого положен метод экзотермического горения в растворах, в качестве восстановителя использовался глицин в стехиометрическом соотношении с окислителем. Этот метод используется, в том числе, для получения порошков с высокой удельной поверхностью или покрытий соответствующих металлов [8, 9,10] по схеме (пример):



Время самоподдерживающейся реакции составляет менее минуты, в результате её отсутствуют сточные воды и отходы, выбрасываемые вещества не нормируются к выбросу, процесс легко масштабируем.

Магнитные сорбенты получены с одновременным использованием отходов железо- и никельсодержащих гальванических шламов, железо в них содержится преимущественно в виде фазы магнетита. По сорбции красителя метиленового голубого определены полная статическая обменная ёмкость и удельная поверхность синтезированных образцов сорбента (до 130 м²/г). Сорбент использован для удаления нефтепродуктов, его ёмкость достигает 3 г/г, а наличие в составе отходов гальваношламов железа и никеля обеспечивает магнитные свойства получаемых материалов, что позволит эффективно выделять их из обрабатываемых сред.

Патент [11] содержит описание способа очистки сточных вод гальванических производств включая получение ферритизированного гальваношлама (ФГШ). Он образуется в процессе обезвреживания осадков сточных вод гальванических производств методом ферритизации с дальнейшим обезвоживанием, сушкой и измельчением. Сорбент (измельченный ферритизированный гальваношлам) добавляют в реактор к сточным водам, перемешивают полученную смесь в течение 120 минут, разделяют фазы и возвращают очищенную воду в производство, причем часть суспензии ферритизированного гальваношлама влажностью примерно 95% при массовом отношении ионов тяжёлых металлов, содержащихся в сточных водах, к твердой фазе

шлама, равном 1:10, подают на стадию нейтрализации сточных вод, а другую часть после сушки используют в качестве сорбента для очистки сточных вод при массовом соотношении ионов тяжелых металлов, содержащихся в сточных водах, к твердой фазе шлама, равном 1:15. Как показали проведенные исследования, применение ФГШ в процессах реагентной и сорбционной очистки СВ гальванических производств от катионов металлов позволяет значительно повысить эффективность указанных процессов. Если при нейтрализации СВ известковым молоком средняя степень очистки по всем металлам составляет 96,5%, то при добавлении определенного количества суспензии ФГШ данный показатель увеличивается до 97,8%. При сорбционной очистке СВ степень очистки составляет уже 98,8%. Кроме того, экспериментально установлено, что при использовании ФГШ по сравнению с обычным режимом нейтрализации скорость осветления сточных вод увеличивается в 3-3,5 раза, объем образующего осадка уменьшается в 1,5-2 раза.

В работах [12,13, 14] представлены результаты разработки композиционных сорбционных материалов с использованием ферритизированных гальванических шламов и оценки эффективности их применения для очистки сточных вод от различных загрязнений.

Автором [13] проведена модификация отходов промышленности, обеспечивающих получение полифункциональных композиционных сорбционных материалов для очистки вод химических и нефтехимических предприятий от нефти, нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}). Сорбционные материалы получены на основе полиэтилентерефталата и полиэтилена, гальванического шлама, остаточной биомассы *Chlorella sorokiniana*.

В работе [14] предложены технологии получения эффективных нефтесорбентов на основе отходов химической промышленности. Сорбенты изготавливали из отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в качестве связующего при получении нефтесорбентов со специфическими свойствами (гидрофобность, олеофильность, магнитные свойства), используя в качестве наполнителей терморасширенный и окисленный графит (ТРГ и ОГ) и ферритизированный железосодержащий гальваношлам (ФГШ). Ферритизацию гальваношлама проводили при $t \approx 1000^\circ\text{C}$ и $\tau = 1,5$ ч с предварительной механической активацией. Установлено, что сорбционные материалы обладают 100 % плавучестью, проявляют высокую активность при очистке водной поверхности от пленок нефтепродуктов с различной толщиной (1–5 мм).

Заключение

Из обзора литературных данных следует, что в настоящее время разработаны разнообразные методы утилизации гальваношламов, в том числе, экологически безопасные методы переработки их с целью получения эффективных сорбентов для

очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.

Список литературы

1. Е.А. Тиньгаева, М.В. Зильберман, Д.Ю. Бузмакова. Синтез сорбента на основе гальваношламов//Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – т.10. – 2009. – с.85-90
2. Казанцева Н.М. Никифоров А.Ю. Ильина Л.А. Золотова Т.П. Способ получения сорбента на основе смешанных гидроксидов металлов RU 2 060 814 C1 МПК B01J 20/06(2006.01) Опубликовано: 1996.05.27
3. Подольская З.В. Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов сорбционной очисткой на ферритизированных гальваношламах и захоронением шламов в почву : дисс. ... канд. хим. наук : 03.02.08 / Подольская Зоя Владимировна; [Место защиты: Нижегород. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского].- Нижний Новгород, 2011.- 120 с.
4. Моняк Т.М., Романовский В.И. Магнитные сорбенты из гальванических шламов для очистки нефтесодержащих сточных вод// ВСТ Водоснабжение и санитарная техника. – 2022 – №6. DOI 10.35776/VST.2022.06.07
5. Моняк Т.М., Кульбицкая Л.В., Романовский В.И. Анализ перспектив использования отходов гальванических производств // Вестник Полоцкого государственного университета. – 2020. серия F. – С. 96-102
6. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment / V.I. Romanovskiy [et al.] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. – 2018. – Vol. 61. – № 9–10. – P. 43–48.
7. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky [et al.] // Environmental Research. – 2020. – Т. 182. – P. 108996.
8. Romanovski V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment / V. Romanovski // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 31706–31714.
9. Мишин В.А., Семенов В.В., Лейбель И.Г., Лейбель О.И. RU2301777C1 Способ очистки сточных вод гальванических производств с использованием ферритизированного гальваношлама публикация патента: 27.06.2007
10. Макаров В.М. Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов): дисс. ... д.т.н./В.М. Макаров. - Иваново, 2001.-406 с.
11. Нефтесорбент на основе гальваношлама / И. В. Долбня, Е. А. Татаринцева, К. В. Козьмич, М. В. Комиссаренко // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства : сборник научных трудов по материалам V Международной научной экологической конференции, посвященной 95-летию Кубанского ГАУ, Краснодар, 28–30 марта 2017 года.

– Краснодар: Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина, 2017. – С. 676-678.

12. Очистка вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов магнитными сорбционными материалами / И. В. Долбня, Е. А. Татаринцева, К. В. Козьмич [и др.] // Экологические проблемы промышленных городов : сборник научных трудов по материалам 8-й Международной научно-практической конференции, Саратов, 20–22 апреля 2017 года. – Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2017. – С. 271-276.

13. Татаринцева, Е. А. Полифункциональные сорбционные материалы на основе модифицированных отходов промышленности для очистки вод : специальность 03.02.08 "Экология (по отраслям)" : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Татаринцева Елена Александровна, 2021. – 425 с.

14. Татаринцева Е.А., Ольшанская Л.Н. Получение эффективных нефтесорбентов для очистки вод на основе отходов химической промышленности//Промышленные процессы и технологии. – 2021. – № 1. – С.6-13 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-1-6-16

УДК: 541.183

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

ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ МЕТАНА

Школин Андрей Вячеславович – к.х.н. в.н.с..

Фомкин Анатолий Алексеевич – д. ф.-м.н., зав. лаб.

Хозина Елена Вадимовна – к. ф.-м.н., н.с.,

Соловцова Ольга Вячеславовна – н.с.,

Гринченко Александр Евгеньевич – аспирант, техник 1-й категории.

Меньщиков Илья Евгеньевич – к.х.н, в.н.с.

Князева Марина Константиновна – м.н.с.

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

Ленинский проспект, 31, стр. 4. shkolin@phych.eas.ru

Представлены результаты определения относительной линейной деформации формованного блока металлоорганического координационного полимера на основе циркония ZrBDC (UiO-66) при адсорбции метана при температурах 213; 243; 273; 293, 333; и 393 K в интервале давлений 0-100 Бар. Величина деформации меняется в зависимости от температуры и величины адсорбции. В случае температур 213-393 K в области низких давлений, адсорбционная деформация принимает отрицательные значения, проходит область инверсии при 10-12 бар в области высоких давлений достигает значений 0.30 - 0.42 %, причем это значение больше в случае меньших температур. С увеличением температуры область сжатия становится менее выраженной и при температуре >300 K деформация полностью переходит в область расширения. В области высоких давлений, при 100 бар деформация адсорбента падает с ~0.45% при 213K до 0.13% при 393K.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбционно-индуцированная деформация, метан, высокие давления, дилатометрия in-situ, теория объемного заполнения микропор, металлоорганические координационные полимеры, UiO-66.

DEFORMATION OF UIO-66 METALLORGANIC COORDINATION POLYMER STIMULATED BY METHANE ADSORPTION

Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V., Solovtsova O.V., Grinchenko A.E., Men'shchikov I.E., Knyazeva M.K.

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Prospect, 31, build. 4, 119071

The results of determination relative linear deformation of a molded block of zirconium-based MOF ZrBDC (UiO-66) under methane adsorption at temperatures of 213; 243; 273; 293, 333; and 393 K in the pressure range of 0-100 bar are presented. The magnitude of strain varies with temperature and the magnitude of adsorption. In the case of temperatures 213-393 K in the low-pressure region, the adsorption strain takes negative values, passes the inversion region at 10-12 bar in the high-pressure region reaches values of 0.30 - 0.42 %, and this value is larger in the case of lower temperatures. With increasing temperature, the compression region becomes less pronounced and at temperatures >300 K the deformation completely passes into the expansion region. In the high-pressure region, at 100 bar, the adsorbent strain drops from ~0.45% at 213K to 0.13% at 393K.

Keywords: adsorption, adsorption-induced deformation, methane, high-pressures, in-situ dilatometry, micropore volume filling theory, metalorganic frameworks, UiO-66.

В ходе адсорбции происходит изменение состояния как адсорбированного вещества, так и твердого адсорбента - ключевого участника процесса адсорбции, что проявляется в его деформации [1]. Деформационный эффект зависит от различных факторов, включая жесткость адсорбента, его пористость, химические свойства поверхности, величину адсорбции или степень заполнения пористого пространства молекулами адсорбата, а также физико-химические характеристики адсорбируемых молекул и термодинамические параметры системы адсорбции. Для кристаллических структур, таких как металлоорганические координационные полимеры, исследования деформации крайне важны, т.к. они позволяют соотнести изменения состояния адсорбента, а также положение молекул в порах на микроуровне с

макроскопическими деформационными проявлениями.

Несмотря на то, что исследование адсорбционной деформации крайне важно для проектирования адсорбционных процессов и возрастающий интерес к использованию металлоорганических координационных полимеров в качестве адсорбентов для широкого спектра веществ, в литературе имеется крайне мало информации по исследованию адсорбционно стимулированной деформации данного вида адсорбентов. Ввиду чего в работе исследовали деформацию, одного из самых известных циклически стабильных металлоорганических координационных полимеров UiO-66 (ZrBDC) [2], который, как известно из литературы [3] имеет перспективы использования в качестве аккумулятора метана при повышенных давлениях.

Измерения деформации MOF ZrBDC проводили в следующих интервалах термодинамических параметров: в интервале температур от 213 до 393 К; в интервале абсолютных давлений от 10^{-6} до 10 МПа. Измерения проводили на dilatометре индуктивного типа с использованием оригинального dilatометрического стенда, изготовленного и аттестованного в ИФХЭ РАН [4-5]. Неопределенность измерения относительной линейной деформации адсорбента составила $u_c(\eta)=2,0\%$, а расширенная неопределенность $U(\eta)$ при уровне доверия 95 % $U(\eta) = 6.0\%$. Для проведения измерений исходный порошок MOF UiO-66 (ZrBDC) подвергали одноосному прессованию в специализированном прессе. Сохранение металлоорганического каркаса и пористой структуры после формования

подтверждается рентгеновскими исследованиями и исследованием структурно-энергетических характеристик, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота [3]. Для целей настоящей работы, чтобы исключить влияние связующего, формование порошка MOF проводили без каких-либо присадок, а также без связующего. Удельная поверхность по методу БЭТ формованного адсорбента сохранилась на уровне $S_{\text{БЭТ}} = 750 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты определения зависимостей относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации MOF ZrBDC от давления метана в интервале температур от 213 до 393 К и абсолютных давлений от 1 Па до 10 МПа, представлены на рис. 1.

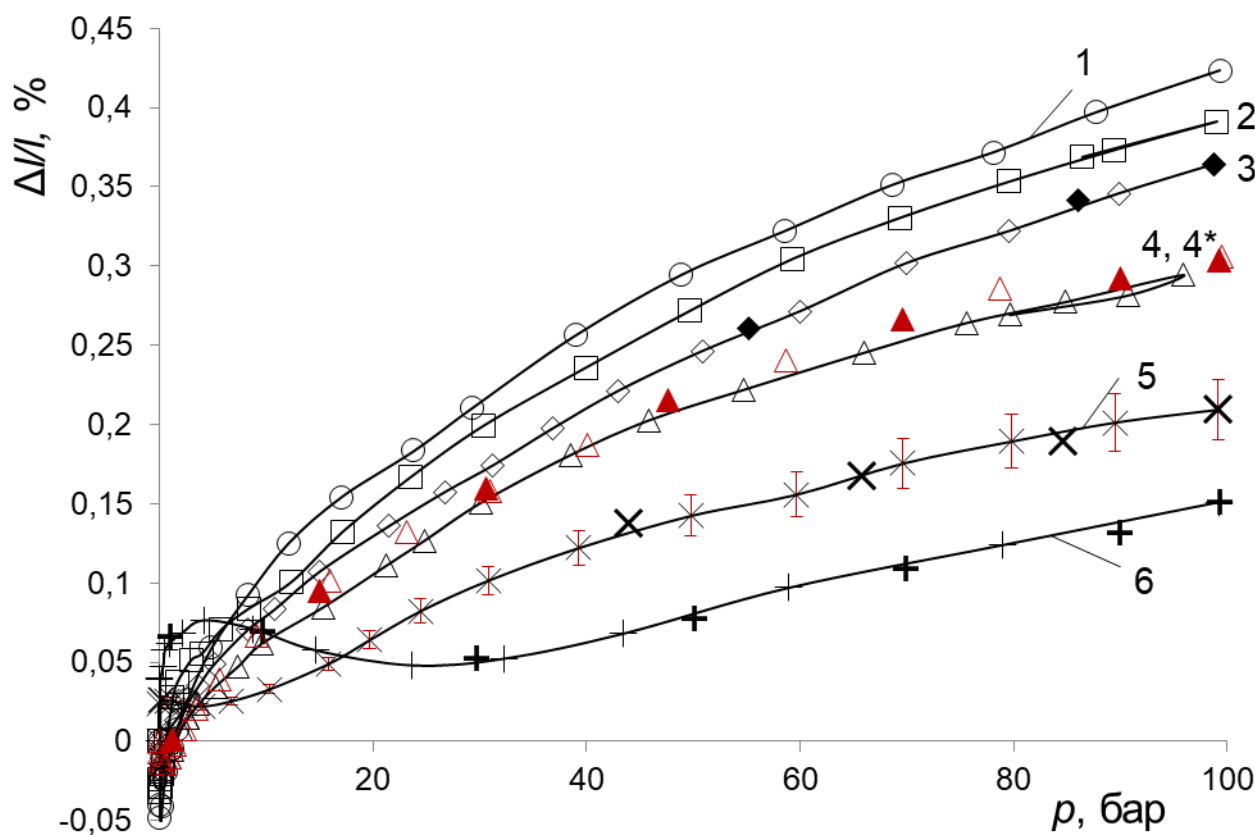


Рис. 1. Изотермы относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации блоков MOF UiO-66 (ZrBDC), измеренные в процессе адсорбции метана при температуре, К: 213 (1), 243 (2), 273 (3), 293 (4, 4*), 333 (5); 393 (6) в диапазоне давлений от 1 Па до 10 МПа. Кривые 4 (черные треугольники) и 4* (красные треугольники) соответствуют данным, полученным в начале и в конце серии dilatометрических измерений, соответственно. Для всех кривых: зачерненные символы – деформация в процессе десорбции. На кривой 5 показаны планки расширенной неопределенности измерения.

Следует дополнительно отметить, что изотерма относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации блоков MOF UiO-66 (ZrBDC) измерялась при температуре 293 К два раза: в начале и в конце серии dilatометрических измерений. Как видно из рисунка, изотермы деформации совпадают во всем диапазоне давлений, с точностью не выходящей из диапазона погрешности измерения. Таким образом, можно утверждать, что таблетка ZrBDC обладает высокой устойчивостью к адсорбционным нагрузкам в широком диапазоне

температур и давлений. Кроме того, для температур от 273 до 393 К исследовались изотермы деформации, как в процессе адсорбции, так и в процессе десорбции. Совпадение экспериментальных точек свидетельствует об обратимости процесса адсорбционно-стимулированной деформации MOF UiO-66 (ZrBDC).

Как следует из рис.1, как знак, так и величина деформации зависят от температуры и давления. Температурная зависимость деформации в начальной области давлений имеет знакопеременный вид. При

температурах от 213 до 293 К адсорбция метана вызывает сжатие адсорбента при низких давлениях (кривые 1-4). В исследованном интервале изменения термодинамических параметров величина сжатия MOF тем больше, чем ниже температура эксперимента. При более высоких температурах 333 и 393 К деформация MOF UiO-66 (ZrBDC) положительна во всем диапазоне давлений (кривые 5 и 6). При этом в области малых давлений наблюдается сравнительно резкий деформационный скачок, как в область сжатия, так и в область расширения, особенно при температурах на границах исследованного диапазона. Подобное поведение деформационных зависимостей может быть объяснено особенностью деформационного поведения так называемых иерархических структур, когда деформация одной поры, приводит к деформации микрокристалла, что в свою очередь приводит к деформации макрокристалла. Это ранее было показано, например, в [4, 6] Таким образом, адсорбция первых молекул адсорбата приводит к непропорциональной деформации адсорбента.

В изотермических условиях, с ростом адсорбции деформация ведет себя следующим образом. При низких температурах, например, MOF сначала резко расширяется из-за стресс-эффекта [6]. Сжатие каркаса при низких давлениях индуцируется дисперсионными взаимодействиями с молекулами газа. Адсорбированные молекулы, выступающие в роли “мостиков” между молекулами каркаса в совокупности с отрицательным адсорбционным напряжением, вызывают деформацию сжатия каркаса. Максимальное сжатие (для 213 К $\approx 0,5\%$) соответствует минимуму адсорбционного напряжения, которое характеризует “наиболее комфортную” упаковку адсорбированных молекул в поре адсорбента. По мере дальнейшего увеличения адсорбции возникает отталкивание, обусловленное уплотнением упаковки адсорбированной фазы, и адсорбционное напряжение увеличивается. В определенный момент адсорбционное напряжение меняет знак и становится положительным. Т.е., адсорбент расширяется, и объем насыщенного образца может превышать объем вакуумированного образца. Максимальное расширение для MOF UiO-66 (ZrBDC) наблюдается при минимальной температуре эксперимента и максимальном давлении (10 МПа) и составляет $\sim 0,45\%$. В области высоких температур

ввиду изменения состояния подвижности элементов каркаса MOF UiO-66 (ZrBDC), а также повышения сил отталкивания между молекулой адсорбата и каркасом MOF за счет увеличения интенсивности колебаний, наблюдается расширение образца MOF во всем исследованном температурном интервале. При этом в связи с уменьшением адсорбции с ростом температуры при одинаковых давлениях, максимальная величина деформации в области высоких давлений снижается с ростом температуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы».

Список литературы

1. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. Адсорбционная деформация адсорбентов // Колл. Жур. 2018, 80, 610-619.
2. M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino and K. P. Lillerud, Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs // Chem. Mater. 2010. 22. 6632-6640.
3. Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V., Shiryaev A.A. // ZrBDC-Based Functional Adsorbents for Small-Scale Methane Storage Systems // Adsorption Science & Technology. 2022. 4855466.
4. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Simonov V.N., Fomkin A.A. Deformation of microporous carbon adsorbent Sorbonorit-4 during methane adsorption // Journal of Chemical & Engineering Data. 2022. 67. 7. 1699-1714.
5. Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. 2022. 17. №6. 858-864.
6. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Menshchikov I.E. The Stress Effect of Adsorption Deformation Coal-Based Carbon Adsorbent During Methane Adsorption // Prot Met Phys Chem Surf. 2024. <https://doi.org/10.1134/S2070205124701417>

УДК 554.7 + 25.00.26

Силушкина Э.А., Яковлева А.А.

АДСОРБЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Силушкина Элла Алексеевна, старший преподаватель Восточно-Сибирский институт МВД России, Россия, 664017 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 110;

Яковлева Ариадна Алексеевна, д.т.н., профессор, профессор, Иркутский научно-исследовательский государственный технический университет, Россия, 664017 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ayakovistu@mail.ru
В статье исследованы механизмы поверхностных явлений в системе «песок – техногенный сток» для определения их роли в ситуации загрязнения песков Тажеранской степи ионами железа (III). Эксперименты проведены на основе имитационного моделирования с использованием искусственно созданных техногенных стоков – водных растворов железа (III). Результаты свидетельствуют, что степень удерживания ионов железа (III) из водного раствора подчиняется закономерностям мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и зависит от зернистости песка, его однородности и кристаллохимических особенностей.

Ключевые слова: песок, минеральный состав, адсорбция, поглощательная способность, ионы тяжелых металлов, экозащитный барьер.

ADSORPTION ASPECTS OF GEOECOLOGICAL TASKS

Silushkina E.A., Senior Lecturer, East Siberian Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia, 664017 Irkutsk, 110 Lermontov Street;

Yakovleva A.A., Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor, Irkutsk Scientific Research State Technical University, 664017 Irkutsk, 83 Lermontov St., ayakovistu@mail.ru

The mechanisms of surface phenomena in the sand – technogenic runoff system have been studied to determine their role in the situation of contamination of the sands of the Tazheran steppe with iron ions. The experiments were carried out on the basis of simulation modeling using artificially created technogenic effluents – aqueous solutions of iron (III). The results indicate that the degree of retention of iron (III) ions from an aqueous solution obeys the patterns of monomolecular Langmuir adsorption and depends on the granularity of the sand, its homogeneity and crystal chemical features. Keywords sand, mineral composition, adsorption, absorption.

Keywords: sand, mineral composition, adsorption, absorption capacity, heavy metal ions, environmental barrier

Введение

С точки зрения современного экологического состояния окружающей среды важным является влияние деятельности человека на природу, при этом в особом положении оказываются уголки природы, где промышленной деятельности не ведется. В настоящее время такие места все более и более становятся привлекательными для обустройства мест отдыха. В Иркутской области к таким местам можно отнести Тажеранскую степь [1, 2]. Пролит Ольхонские Ворота ограничивает степь с севера, побережье Байкала на востоке, Приморский хребет на западе, а река Ангa на юге. Степь граничит с удобными бухтами, где можно отдыхать в любое время года. Степные просторы, зеленые сосны и ели, скалы-останцы, пещеры с красивейшими сталактитами и сталагмитами, множество минеральных озер и ледники делают пейзаж привлекательным для туристов. Территория Тажеранской степи – уникальный с точки зрения геологии. природный комплекс, где найдено множество драгоценных, полудрагоценных камней и минералов, Небольшие, необычайной красоты озера и болотца служат местами гнездовья многих птиц: журавлей, гусей, аистов и других видов птиц, поэтому студенты (геологи, биологи, экологи и др.) охотно проходят здесь производственную практику. Кроме того, Тажеранская степь - сакральная местность для местного населения, что привлекает этнографов. Ежегодно Тажеранскую степь посещают тысячи

туристов, как тех, которые направляются до переправы на Ольхон, так и тех, кто выбирает эти места, этот ландшафт с его особой атмосферой для отдыха. Таким образом, антропогенная нагрузка этой территории связана с пребыванием человека отдыхающего, приезжающего на автомобилях и стремящегося к комфортному отдыху.

Это определяет особое внимание к вопросу изучения сорбционных характеристик местных песков [3]. Исследования способности поглощать и задерживать загрязнители, которые попадают в грунтовые и поверхностные воды, и тем самым вовлекаются в малый биологический и большой геологический круговороты, актуальны и своевременны, поскольку необходим экологический контроль территории [4, 5]. Из общего комплекса вопросов по оценке роли песков в обеспечении способности экосистемы к самовосстановлению и сохранению своего стабильного состояния, по оценке поведения поллютантов (тяжелых металлов, нефтепродуктов, ПАВ и бытовых стоков) в настоящем сообщении представлены результаты изучения адсорбции ионов железа с использованием образца песка, отобранного в Тажеранской степи.

Экспериментальная часть

Проведен ситовый анализ пробы песка с целью определения его гранулометрического состава. Результаты показывают, что в исследуемой пробе более 40 % принадлежат фракциям (+0,5-1) мм и (+2). Фракции, в которой размер зерен соответствует

ячейки сита равной (+0,25–0,5) соответствует 17 %, по 14 % – фракциям (+1-2) и (+0,125-0,25). Т.е. 85 % исследуемой пробы имеет размер более 0,125 мм. Видно, что предоставленная проба песка имеет неоднородную структуру, частицами имеют большой разброс размеров.

На рис. 1 на примере одной из дифрактограмм приведены характеристики фазового состава и минеральных особенностей образца, полученная с помощью рентгеноструктурного анализа.

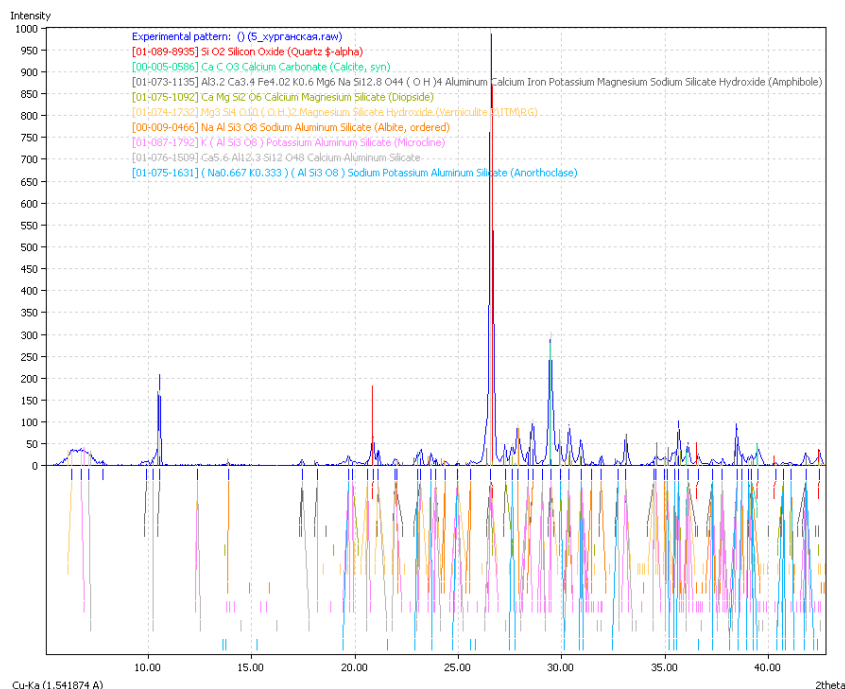


Рис. 1. Дифрактограмма образца песка

По результатам РФА кроме α -кварца (36,4 %) в песках находятся силикаты щелочных и щелочно-земельных металлов (альбит, микроклин), кальцит, амфибол, вермикулит, диопсид, а также другие минералы в количествах менее 1 масс. процента. Они имеют различную кристаллическую структуру – ленточную, слистую, пластинчатую и т. п., что важно для адсорбции ионов. Для наблюдения поверхностных изменений структуры зерен песка и анализа поверхности частиц использовали микроскоп «Микромед – Mc2 Zoom Digital» с 40-кратным увеличением (рис. 2).

Исследования адсорбции проведено в статическом режиме. В экспериментах приливали известный объем исследуемого раствора в коническую колбу с навеской песка. Использовали встряхиватель «Water bath shaker Elpan-357» для перемешивания одновременно 8 конических колб при заданных режимах. После перемешивания колбу оставляли для осаждения до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась прозрачной. Опыты проводили при температуре 298 ± 2 К. Концентрацию ионов железа (III) до и после адсорбции определяли спектрофотометрическим методом по ПНД Ф 14.1:2.50.

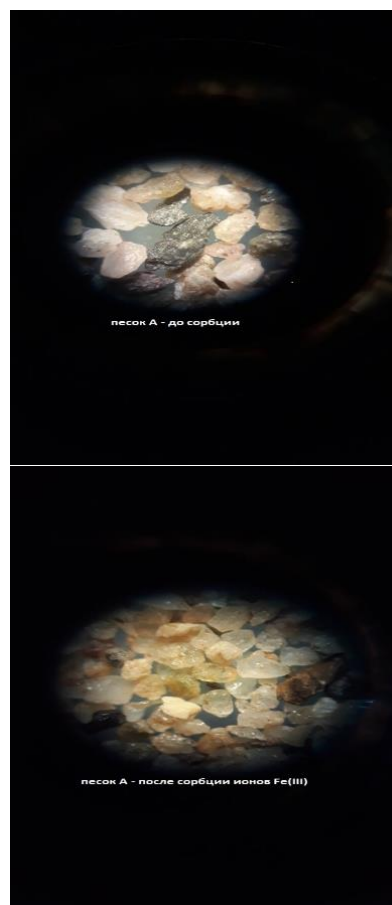


Рис. 2 Морфология поверхности песка

Растворы, имитирующие загрязнения ионами тяжелых металлов, готовили из навесок соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки Ч. Исходные растворы железа (III) имели концентрацию 100,00 мг/дм³ и 14,82 мг/дм³, растворы для построения калибровочной кривой получали разведением для получения 10 – 13 точек на графике. Величину адсорбции A (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_p}{m} V$$

в которой C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрация адсорбата (мг/дм³); m – масса адсорбента (г); V – объем рабочего раствора (дм³).

Для обобщения результатов использовали модель изотермы Ленгмюра, предполагающую, что адсорбция может происходить только на конечном числе определенных локализованных участков, а адсорбированный слой имеет толщину в одну молекулу:

$$A = A_\infty \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

где A_∞ – предельная величина адсорбции (мг/г); K_L – константа уравнения Ленгмюра.

Установлено, что в рассмотренном диапазоне концентраций ионов железа (III) изученная изотерма имеют ленгмюровский характер: $A = 0,67 \cdot \frac{0,063 \cdot C}{1 + 0,063 \cdot C}$. Достоверность аппроксимации R^2 составляет 0,92.

Для протекания поверхностных явлений необходимы благоприятные условия. Используемый песок, как и большинство других, является примером сложных минеральных образований, а структура поверхности песчинок является совокупной характеристикой минералов [6, 7]. Для минеральных сорбентов соотношение граней кристаллов с различной активностью является некоторой природной данностью. Приведенные минералы имеют различную кристаллическую структуру, обеспечивающие гидрофильно-гидрофобную мозаичность рельефа поверхности. Очевидно, минеральный состав песка определяет особенности его адсорбционных свойств по отношению к ионам железа (III).

Исследования показали, что процесс сорбции отражает склонность песка накапливать ионы железа (III) на поверхности. Вероятно, в последующем возможно встраивание их в кристаллическую решетку по механизму обмена или замещения. Способности песков к удерживанию и поглощению загрязняющих веществ в естественных условиях определяют их экобарьерные функции для нижележащих слоев. Однако концентрирование загрязняющих веществ на поверхности песков способствует также и созданию проблем для

окружающей среды, особенно если происходят, и не могут не происходить, процессы постоянного воздействия, такие как испарение, механическое перемешивание под колесами автомашин, под ногами людей и т. п.

Заключение

Пески Тажеранской степи активно поглощают и накапливают на поверхности ионы железа (III), Необратимость такого процесса может иметь последствия, приводящие к нарушению состояния почвенного покрова. Результаты исследований сорбционных процессов подчёркивают важную роль песков как индикаторов состояния прибрежных зон и их способности к самовосстановлению и самосохранению. Из полученных результатов следует необходимость проведения постоянного мониторинга уровня загрязненности песков прибрежных зон.

Список литературы

1. Геохимия окружающей среды Прибайкалья (Байкальский геоэкологический полигон) / В.И. Гребенщикова, Э.Е. Лустенберг, Н.А. Китаев, И.С. Ломоносов. – Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2008. – 234 с.
2. Мусихин, М.А. Проблема рационального природопользования территорий (на примере озера Байкал) / М.А. Мусихин // Мониторинг. Наука и технологии. – 2014. – Т. 4, № 21. – С. 41-50.
3. Яковлева, А.А. Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам / А.А. Яковлева, Ч.Т. Нгуен, В.Т. До // Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнол. – 2020. – Т. 10, № 1. – С. 159-168.
4. Максимович, Н.Г. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды / Н.Г. Максимович, Е.А. Хайрулина. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2011. – 248 с.
5. Никашина, В.А. Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от загрязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. / В.А. Никашина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 289-304.
6. Яковлева А.А., Гусева Е.А., До Туан Ван. Поглощительные свойства песков рекреационных зон юго-западного побережья Байкала по отношению к некоторым агентам. V Всеросс. НПК с международным участием «Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока», г. Улан-Удэ, ВСГУТУ, 2018, с.94 – 100.
7. Яковлева, А.А. Характеристика сорбционных процессов на поверхности речных песков с участием ионов железа (III) / А.А. Яковлева, Ч.Т. Нгуен // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 6. – С. 1-6.

УДК 661.183

Григорьева Л.В., Далидович В.В., Рыкалова Т.А.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Григорьева Людмила Владимировна – к.т.н., доцент, доцент кафедры, sekretar_sorbentov@mail.ru;

Далидович Вера Владимировна – к.х.н., доцент, доцент кафедры;

Рыкалова Татьяна Анатольевна – студент кафедры.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
Российская Федерация, Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., д. 24/26 лит. А.

В статье рассмотрены влияние природы связующего при создании композиционных сорбционно-активных материалов на основе отходов (имитаторов отходов) промышленных силикагелей на их сорбционные характеристики и возможность получения пригодных к эксплуатации формованных изделий из данных материалов.

Ключевые слова: композиционные сорбционно-активные материалы, связующее, отходы промышленных силикагелей.

COMPOSITE SORPTION-ACTIVE MATERIALS BASED ON INDUSTRIAL SILICA GEL WASTE

Grigorieva L.V., Dalidovich V.V., Rykalova T.A.

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russian Federation.

The article discusses the influence of the nature of the binder in the creation of composite sorption-active materials based on waste (waste simulators) of industrial silica gels on their sorption characteristics and the possibility of obtaining serviceable molded products from these materials.

Keywords: composite sorption-active materials, binder, waste of industrial silica gels.

Введение

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды является одной из самых актуальных и важных. Из-за интенсивного развития промышленности и повышенной потребности в различных материалах, объем отходов, образующихся в результате производства, значительно увеличивается. Однако, эти отходы могут стать ценным источником вторичных ресурсов, если правильно использовать их. Одним из таких отходов является крошка промышленных силикагелей.

Уникальные свойства силикагеля сделали возможным его применение в самых разных отраслях промышленности. Силикагель применяют для очистки продуктов нефтепереработки, для осушения газов, также возможно использование сорбента в качестве носителя различного рода добавок, которые придают им каталитические и характерные поглотительные свойства.

Силикагель представляет собой гранулы от мелких до крупных с различным размером пор. Из характерных особенностей адсорбента можно отметить следующее: универсальность, химическая инертность, пожаро- и взрывобезопасность. Силикагель также широко известен как ионообменник. Основным недостатком силикагелей является низкая устойчивость к капельной влаге, приводящая к разрушению их при контакте с водой, и как следствие, образование в процессе эксплуатации крупнотоннажного отхода в виде отработанного силикагеля. Разрушение гранул или зерен при этом приводит к сокращению срока службы силикагелей. Технический силикагель пожаро- и взрывобезопасен, поэтому его возможно и необходимо утилизировать.

В настоящее время существует несколько способов переработки и утилизации силикагеля.

Одним из способов повышения влагостойкости силикагелей, который можно использовать также и для переработки отходов силикагеля, является создание композиционных материалов на основе различных связующих [1, 2, 3]. В некоторых случаях для повышения осушающей способности композиционные сорбционно-активные материалы импрегнируют, вводя в состав конечного материала различные гигроскопические соли.

Подводя итог, можно сделать вывод об актуальности проведения исследований, направленных на создание композиционных сорбционно-активных материалов на основе отходов промышленных силикагелей.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходного материала использовались отходы отработанной шихты силикагеля марок КСМ и КСК, либо их имитаторы. В качестве связующего для получения композиционного сорбционно-активного материала (КСАМ) применяли 32 %-й щелочной золь кремниевой кислоты.

Для последующего импрегнирования в качестве гигроскопических добавок использовались 3 и 10 %-ые водные растворы солей CaCl_2 , Na_2CO_3 .

Метод получения композиционного сорбционно-активного материала включал предварительное дробление отработанных отходов шихты силикагеля до необходимых фракций, что позволяло повысить дисперсность исходного материала и его величину удельной поверхности. Фракции силикагеля подвергались сушке при температуре 180 °С в течение (1,5 – 2) ч. Далее высушенная крошка

силикагеля в определенных заданных пропорциях смешивалась с 32 %-ым щелочным золем кремниевой кислоты и подвергалась прессованию с целью формирования таблеток при давлении прессования 1 МПа. Далее таблетированные изделия проходили термическую обработку при температуре 180 °С в течение 2 ч для закрепления связей между компонентами.

Для повышения осушающей способности таблетированный носитель пропитывался гигроскопическими реагентами – солями различной растворимости, способными образовывать кристаллогидраты – 10 %-ым водным раствором CaCl_2 ; 3 % и 10 %-ым водным раствором Na_2CO_3 после предварительной регенерации в течение 1 ч при температуре (130 – 150) °С. Объем пропиточного раствора $V_{\text{пр}}$ вычислялся по формуле (1)

$$V_{\text{пр}} = m \times V_{\Sigma}, (1)$$

где V_{Σ} – суммарная пористость материала, $\text{см}^3/\text{г}$,
 m – масса навески материала, г.

Таблетки пропитывали водными растворами солей, взятых в объеме, рассчитанном по формуле 1, и после вылеживания в течение 3 ч подвергали сушке при температуре (170 – 180) °С в течение 4 ч.

На первом этапе исследовалась зависимость прочностных характеристик образцов (прочность на раздавливание – P) от дисперсности. Фракции дробленой крошки силикагеля КСМ смешивали с золем кремниевой кислоты в массовых соотношениях, представленных в таблице 1.

Также были исследованы сорбирующие характеристики, параметры пористой структуры образцов. Характер полученных результатов показал, что хотя сорбционные свойства полученных материалов соответствуют свойствам исходной шихты силикагеля марки КСМ и по сравнению с отработанным отходом показывают лучшие результаты по параметрам пористой структуры, таким как предельный объем сорбционного пространства, объем микропор, вследствие создания золем кремниевой кислоты дополнительного сорбирующего объема, следует учитывать, что лучшую устойчивость к механическим нагрузкам показывает образец, в котором не содержится фракции с размером частиц более 0,5 мм. Поэтому в дальнейшем наиболее крупная фракция отходов силикагеля была исключена из эксперимента. Дробление отработанной шихты проводилось до более мелких фракций.

На втором этапе работы проводилось исследование влияния на характеристики полученных образцов варьирования качественного состава шихты.

Исходную шихту силикагеля марки КСМ и КСК дробили до фракций с размером частиц (0,5 – 0,25) мм, (0,25 – 0,1) мм, менее 0,16 мм. Далее измельченный силикагель смешивали с золем кремниевой кислоты. Массовые соотношения компонентов для полученных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 1. Влияние на прочность состава исследуемых материалов

Номер образца	Содержание фракции с размером частиц, %			Содержание ЗКК, %	P, МПа
	(1,0–0,5) мм	(0,5–0,16) мм	менее 0,16 мм		
1	30	-	30	40	1,15
2	30	30	-	40	0,59
3	-	30	30	40	2,09
4	20	20	20	40	0,33

Таблица 2. Состав материалов, исследуемых на втором этапе работы

Номер образца	Содержание фракции, % масс				Содержание ЗКК, % масс.
	КСК		КСМ		
	с размером частиц				
	(0,5–0,25) мм	(0,25–0,1) мм	(0,5–0,25) мм	(0,25–0,1) мм	
1	30	-	30	-	40
2	-	40	20	-	40
3	-	20	-	40	40
4	20	40	-	-	40
5	-	-	20	40	40

Для материалов на основе смеси крошки шихты силикагелей марки КСМ и КСК были получены изотермы адсорбции по парам воды, определены кинетические параметры, параметры пористой структуры: предельный объем сорбционного пространства W_s , объем микропор $V_{\text{ми}}$, объем мезопор $V_{\text{ме}}$, суммарная пористость V_{Σ} (Таблица 3).

Исходя из полученных данных, можно утверждать, что использование смеси КСК и КСМ в различных заданных пропорциях позволяет получить сорбционно-активные композиты, характеризующиеся свойствами, соответствующими совокупности свойств компонентов этих составов. Последнее позволяет утверждать, что подбор определенного массового соотношения компонентов

смешанной шихты отходов промышленных силикагелей позволяет осуществлять регулирование свойств получаемых композитов.

На основании проведенных исследований на данном этапе были выявлены оптимальные

соотношения качественного состава материала, который импрегнировали гигроскопическими солями (Таблица 4).

Таблица 3. Характеристики КСАМ на основе смешанной шихты силикагелей

Образец состава	Ws, см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	V _Σ см ³ /г
КСК (0,5-0,25) мм :КСМ (0,5-0,25) мм (1:1)	0,50	0,15	0,35	0,75
КСК (0,25-0,1) мм :КСМ (0,5-0,25) мм (2:1)	0,56	0,13	0,43	0,73
КСК (0,5-0,25) мм :КСМ (0,25-0,1) мм (1:2)	0,51	0,17	0,34	0,69
КСК (0,5-0,25) мм :КСК (0,25-0,1) мм (1:2)	0,49	0,07	0,42	0,77
КСМ (0,5-0,25) мм :КСМ (0,25-0,1) мм (1:2)	0,37	0,22	0,15	0,61
КСМ	0,30	0,16	0,14	0,60
КСК	0,63	0,06	0,57	0,81

Таблица 4. Состав импрегнируемых материалов

Номер образца	Содержание фракции, % масс.				Содержа ние ЗКК, % масс.
	КСК		КСМ		
	с размером частиц, мм				
	(0,5–0,25)	(0,25–0,1)	(0,5–0,25)	(0,25–0,1)	
1	-	40	20	-	40
2	20	-	-	40	40

Исследование параметров пористой структуры импрегнированных 10 %-ым водным раствором CaCl₂, а также 3 % и 10 %-ым водным раствором Na₂CO₃ таблетированных материалов, определение их кинетических характеристик и изотермы адсорбции по парам воды, показало, что внесение гигроскопических добавок снижает Ws и V_Σ композитов на 10-15 %, в то время как осушающая способность их возрастает в 2 раза в случае превалирования в образце шихты силикагеля КСК, и на 25-30 % при превалировании силикагеля марки КСМ. Наблюдается увеличение прочности материалов в 1,3-1,5 раза. Прочность возрастает тем выше, чем больше содержание импрегнирующей соли в образце.

Заключение

Таким образом, в работе были получены сорбирующие композиционные материалы на основе отходов шихты силикагелей марки КСМ и КСК и золя кремниевой кислоты. Подобран оптимальный состав наполнителя. В состав композитов были введены гигроскопические добавки и исследованы свойства полученных материалов до и после импрегнирования, в том числе прочность. Было выявлено, что сорбционные свойства материалов на основе силикагелей марки КСК и КСМ не снижаются в процессе переработки отходов, а даже превосходят исходную отработанную шихту. В то же время, смеси КСК и КСМ в различных пропорциях позволяют получить композиты, характеризующиеся свойствами и видом изотермы адсорбции, соответствующим этим составам. Импрегнирование образцов положительно сказалось на улучшении

осушающих и прочностных характеристик материалов.

Показана возможность прогнозирования и регулирования характеристик получаемых материалов в зависимости от состава и вводимых добавок.

Данное исследование имеет практическую пользу при реализации ресурсосберегающих технологий и производств.

Список литературы

1. Акулинин Е.И. Перспективные технологии и методы создания композиционных сорбционно-активных материалов для циклических адсорбционных процессов / Е.И. Акулинин, Н.Ф. Гладышев, С.И. Дворецкий // Вестник Тамбовского Государственного Технического Университета. – 2017. – Т. 23. – С. 75-103.
2. Гильгенберг А. Ю. Методы утилизации отработанных сорбентов / А. Ю. Гильгенберг, А. А. Сахарова // Материалы Научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности», 22-27 апр. 2019 г. – Волгоград: ВолгГТУ, 2019. - С. 154 – 156.
3. Композиционные сорбционно-активные наноматериалы / В.В. Далидович, Л.В. Григорьева, В.В. Самонин [и др.]; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический универс университет). Кафедра химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. - 81 с.

УДК:533.583.2:544.478.32

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

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ МАРКИ АСД АКТИВИРОВАННОГО ГИДРОГЕЛЕМ ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯРябина Анна Владимировна, к.х.н., с.н.с., anna-ryabina@yandex.ru;

Шевченко Владимир Григорьевич, д.х.н., г.н.с., зав.лаб.;

Красильников Владимир Николаевич, д.х.н., г.н.с.;

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145620219 г. Екатеринбург, Первомайская, 91

Для разработки основ технологии нанесения активных покрытий на поверхность алюминия, находящегося в дисперсном состоянии, требуется знание морфологии частиц различной дисперсности, адсорбционных свойств исходного и модифицированного порошка. Необходимо подобрать такую концентрацию модификатора, чтобы это не привело к проблемам равномерного распределения металлического горючего в смесевых составах конденсированных систем и не снижало содержание активного алюминия в энергетическом материале.

Для этих целей была изучена адсорбция азота на поверхности порошка алюминия, полученного распылением расплава газом и модифицированного ксерогелем пентоксида ванадия (V) в концентрации 2% масс. Исследован дисперсный состав порошков, форма частиц, удельная поверхность и другие структурные свойства образцов. Удельная поверхность вычислялась по методу БЭТ, пористость методом БДДТ [1]. Ранее при изучении окисления порошков в неизотермических условиях нагрева было определено оптимальное количество гидрогеля V₂O₅ для модификации алюминия в количестве 2% масс [2].

Ключевые слова: адсорбция, удельная поверхность, пористость, пентоксид ванадия, ксерогель, мезопоры, окисление.

ADSORPTION AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ASD GRADE ALUMINUM POWDER ACTIVATED BY VANADIUM PENTOXIDE HYDROGEL

Ryabina A.V., Shevchenko V.G., Krasilnikov V.N.

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, GSP-145,620990 Yekaterinburg, Pervomaiskaya Street, 91, Russia

To develop the basics of technology for applying active coatings to the surface of aluminum in a dispersed state, knowledge of the morphology of particles of various dispersities, the adsorption properties of the initial and modified powder is required. It is necessary to select such a concentration of the modifier so that it does not lead to problems of uniform distribution of metallic fuel in the mixtures of condensed systems and does not reduce the content of active aluminum in the energy material.

For these purposes, nitrogen adsorption on the surface of aluminum powder obtained by spraying the melt with gas and xerogel-modified vanadium (V) pentoxide at a concentration of 2% by weight was studied. The dispersed composition of the powders, particle shape, specific surface area and other structural properties of the samples were studied. The specific surface area was calculated using the BET method, porosity by the BDDT method [1]. Previously, when studying the oxidation of powders under non-isothermal heating conditions, the optimal amount of V₂O₅ hydrogel for aluminum modification in the amount of 2% by weight was determined [2].

Keywords: adsorption, specific surface area, porosity, vanadium pentoxide, xerogel, mesopores, oxidation.

С целью отработки технологии нанесения активных покрытий на порошки алюминия проводилось изучение адсорбционно-структурных характеристик сферического дисперсного порошка АСД марки А95, модифицированного малой добавкой ксерогеля пентоксида ванадия. Азот имел чистоту 99,9 % и дополнительно перед подачей его в измерительную часть прибора очищался от оставшихся паров воды, легколетучих органических и неорганических веществ пропусканием газа через активированный уголь, вымораживанием при температуре жидкого азота с последующей сушкой в условиях форвакуума и температуры около 500 К. Порошок АСД представляет собой сферические частицы практически правильной формы и одного размера. После модификации порошка АСД появилось некоторое количество агрегатов (рис.1).

Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе удельной поверхности «Gemini», 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. Диапазон измерения этим методом удельной поверхности от 0,01 до 4000 м²/г, погрешность измерения не более 5%. До и после эксперимента все образцы взвешивались на электронных весах высокой точности марки Shimadzu AUW 120D. Форма и размер частиц порошков получены с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390L (JEOL) с энергодисперсионным анализатором (EDX).

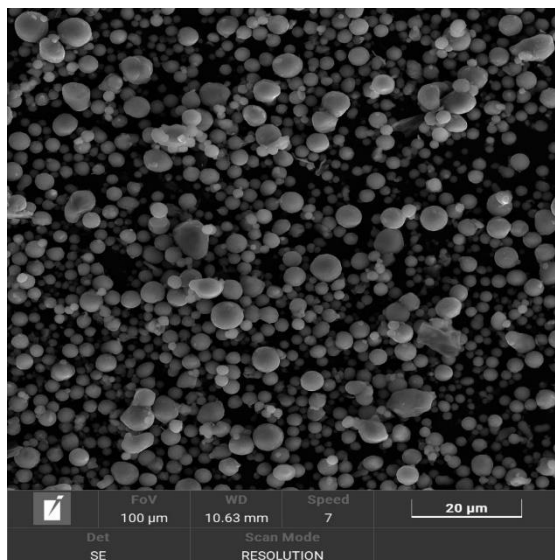


Рис. 1. Микрофотография порошка АСД модифицированного пентаоксидом ванадия

Результаты исследований и их обсуждение

Изучение адсорбции ведет к возможности вычисления удельной поверхности адсорбента. В работе определение удельной поверхности образцов проводилось, используя метод БЭТ. Уравнение БЭТ [1] не свободно от гипотетических допущений и недостатков, тем не менее, оно общепринято и в упрощенном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{P_a}{V_a \cdot (P_0 - P_a)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C \cdot \frac{P_a}{P_0}} \quad (1)$$

где: P_a – равновесное давление, мм рт. ст., P_0 – давление насыщения адсорбируемого газа, над образцом при температуре охлаждающей бани, мм рт. ст., V_a – объем, адсорбированный при давлении P_a , см³, C – константа, выражающая энергию адсорбции, V_m – объем газа, соответствующий образованию мономолекулярного слоя, см³, P_a/P_0 – относительное давление адсорбции. Емкость мономолекулярного слоя находилась графическим нанесением на оси ординат величин $P_a/P_0/V_m(1-P_a/P_0)$, а на оси абсцисс P_a/P_0 . Затем определялись величины константы C и V_m . Зная V_m можно вычислить удельную поверхность. Поверхность вычислялась по формуле:

$$S = V_m \cdot N \cdot w_0, \quad (2)$$

где N – число Авогадро, w_0 – площадка, занимаемая одной молекулой при плотной упаковке. Величину w_0 для простых молекул, форма которых мало отличается от сферических, вычисляют по формуле:

$$w_0 = 1,531V^{2/3}, \quad (3)$$

где V – молярный объем вещества, см³/моль для конденсированной жидкой фазы. Для азота w_0 была принята равной 16,2 Å². Относительная погрешность

определения удельной поверхности не превосходит 5 %.

Вычисленная по уравнению БЭТ удельная поверхность образца АСД составила 1,18 м²/г, удельная поверхность АСД, модифицированного ксерогелем пентоксида ванадия (V) в концентрации 2 % масс. составила 1,8 м²/г. Образцы являются макропористыми с некоторым количеством мезопор. Исследование распределения пор по размерам с использованием модельной зависимости (модель Барретта–Джойнера–Халенда, метод ВЛН) [3] показало, что образец АСД является макропористым, средний размер пор по данным десорбции составил 253 Å. Как известно, размер макропор слишком велик для осуществления капиллярной конденсации, поэтому в таких порах происходит лишь обратимая моно- и полимолекулярная адсорбция. Однако, роль этих пор также важна в адсорбционных процессах – такие поры являются транспортными каналами по переносу вещества и определяют скорость адсорбции. В модифицированном образце средний размер пор составил 190 Å. Общий объем пор составил для исходного порошка 0,002666 см³/г, для модифицированного 0,008169 см³/г.

Согласно адсорбционным данным, модификация порошка алюминия привела к некоторому увеличению удельной поверхности образца. Форма частиц не изменилась. Наиболее активное взаимодействие в модифицированном образце происходит в мономолекулярном слое, где идет взаимодействие адсорбат – адсорбент. Показано, что при нанесении 2 % масс. ксерогеля пентоксида ванадия адсорбционные свойства образца значительно не изменились, при этом отмечается, что при определенной технологии нанесения модификатора, он полностью покрывает частицы порошка, что способствует созданию барьерного слоя на поверхности частиц алюминия.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Регистрационный номер 124020600007-8) и поддержана секцией «Адсорбционные явления» Научного Совета РАН по физической химии (шифр темы 2.15.1.Т)

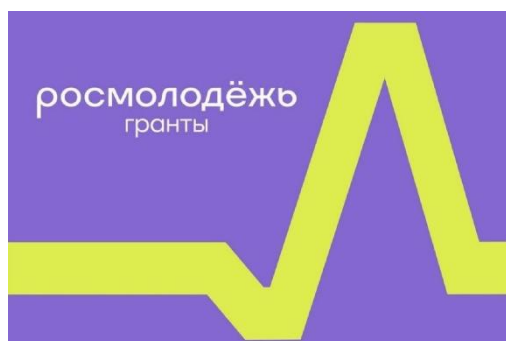
Список литературы

1. Грег С., Синг К. //Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – пер. с англ. 2-е изд. –М: Мир, 1984.–306с.
2. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние V₂O₅ на механизм окисления порошка АСД-4// Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – No. 5. – С. 70–76.
3. Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. 1. Computations from Nitrogen Isotherms//J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 373-380.

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



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 3 (282)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9