

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVII**

**№ 14**

Москва  
2023

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

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

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVII,  
У78 № 14 (276). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 79 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## «Химическая технология неорганических веществ»

Александрова У.В., Бородин С.А., Алехина М.Б., Дудололадов А.О., Иванов А.Г. Полиорганосилоксаны на основе диэтиламинотриметилтриэтоксисилана для селективного выделения аргона из воздуха .....	6
Боброва М.С., Юн Э.А., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В. Каталитическая активность сложнооксидных композиций $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где Me – La, Nd, Ho в реакции глубокой конверсии метана .....	9
Дюкова А.А., Тарарышкин М.В., Нефедова Н.В. Сравнительный анализ восстановления и активности катализаторов синтеза аммиака	11
Захарова П.Г., Нефедова Н.В., Дьяконов В.А. Активация и каталитические свойства железооксидных систем в процессе деструкции озона .....	14
Золотарев Д.Ю., Морозов А.Н. Оптические свойства нанотрубчатых покрытий диоксида титана, допированного медью .....	17
Иванова А.В., Стоянова А.Д., Мухин В.М. Исследование сорбционной способности модифицированного активированного угля ОУ-Б .....	19
Косарева Е.О., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С. Синтез и каталитическая активность $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ в реакции парциального окисления $\text{CH}_4$ .....	21
Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А. Расчетно-графический анализ процесса перекристаллизации технического монокальцийфосфата .....	24
Кошелева А.В., Стоянова А.Д., Мухин В.М. Извлечение неорганических загрязнителей из водных растворов на модифицированном угле MeКС .....	26
Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А. Энергосберегающий режим выщелачивания РЗЭ из природных фосфатов .....	29
Раш А.А., Сударикова Ю.В., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. Перспективы переработки красного шлама .....	32
Савинская Е.А., Буйко М.С., Митрошина А.А., Фидченко М.М., Алехина М.Б. Углеродно-минеральные материалы на основе монтмориллонитовой глины как катализаторы разложения неионогенных поверхностно-активных веществ пероксидом водорода в водных растворах .....	35
Самулионис А.С., Николаевский С.А., Нефедова Н.В. Гетерометаллические пивалаты цинка-кальция с дополнительными N-донорными лигандами: синтез и строения .....	39

Сапаров Л. К., Фидченко М.М., Астахов П.С., Алехина М.Б. <b>Углеродно-минеральные адсорбенты из рисовой шелухи.....</b>	<b>42</b>
Солнцева Д.В., Конькова Т.В., Ванчурич В.И., Власова Т.Г. <b>Оптимизация условий получения нанодисперсного катализатора для дегидрирования циклогексанола .....</b>	<b>45</b>
Тажитдинова В.В., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М. <b>Применение физико-химических методов для очистки водных растворов, содержащих неорганические загрязнения и углеродные материалы.....</b>	<b>48</b>
Чечерина А.Ю., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М., Мухин В.М. <b>Влияние условий модифицирования на сорбционную способность порошкового активированного угля.....</b>	<b>51</b>
Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Зьонг Ван Су, Буи Ба Зюи, Нго Куанг Хюи <b>Выделение суммы РЗО из прокаленного бастнезитного концентрата флотационным методом.....</b>	<b>54</b>
Шишкина Е.В., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М., Мухин В.М. <b>Изучение сорбционных свойств модифицированного гранулированного сорбента в статических условиях.....</b>	<b>57</b>
Юн Э.А., Боброва М.С., Либерман Е.Ю., Косарева Е.О., Конькова Т.В., Клеусов Б.С. <b>Синтез и каталитическая активность Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> в реакции кислородной конверсии метана .....</b>	<b>60</b>
Воронова А.А., Васильков А.Ю., Либерман Е.Ю. <b>Конъюгаты наночастиц Au и Fe с метотрексатом как эффективные противораковые препараты: синтез, структура и биологическая активность .....</b>	<b>63</b>
Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. <b>Влияние молекулярной массы поливинилпирролидона на сольвотермальный процесс получения нанонитей серебра .....</b>	<b>66</b>

### **«Химическая технология электрохимических производств»**

Васильева Д.А., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Шабанов А.К. <b>Влияние условий пробоподготовки на электрохимические измерения в биологических средах.....</b>	<b>69</b>
Назарова Д.Ю., Гайдукова А.М. <b>Анализ методов химического и электрохимического полирования сплава алюминия АМг6 .....</b>	<b>72</b>
Фокин Д.В., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К., Пономарев И.Н..... <b>Исследование влияния величины потенциала оптически прозрачного электрода на адгезионную активность тромбоцитов .....</b>	<b>75</b>

**«Химическая технология неорганических веществ»**

УДК 544.723:546.17/21/293:678.84

Александрова У.В., Бородин С.А., Алехина М.Б., Дудолодов А.О., Иванов А.Г.

## Полиорганосилоксаны на основе диэтиламинометилтриэтоксисилана для селективного выделения аргона из воздуха

Александрова Ульяна Вячеславовна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Бородин Семен Анатольевич, студент 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Алехина Марина Борисовна, д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, [mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru);

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

Дудолодов Александр Олегович, научный сотрудник ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, Москва, 125412, улица Ижорская, дом 13, строение 2.

Иванов Анатолий Григорьевич, к.х.н., старший научный сотрудник АО «Государственный ордена Трудового красного знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Россия, Москва, 105118, шоссе Энтузиастов, д. 38.

*В данной статье получены новые экспериментальные данные по полиорганосилоксанам, их структуре и адсорбционной емкости по макрокомпонентам воздуха. Показано, что для селективного выделения аргона из смеси с кислородом перспективным адсорбентом является полиорганосилоксан с диэтиламинометильным радикалом, обладающий наименьшим значением суммарного объема микро- и мезопор.*

*Ключевые слова: полиорганосилоксаны, адсорбция, бензол, аргон, кислород, азот*

### **Polyorganosiloxanes based on diethylaminomethyltriethoxysilane for selective separation of argon from air**

Alexandrova U.V.<sup>1</sup>, Borodin S.A.<sup>1</sup>, Alekhina M.B.<sup>1</sup>, Dudoladov A.O.<sup>2</sup>, Ivanov A.G.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation

*In this article, new experimental data on polyorganosiloxanes, their structure and adsorption capacity for air macro components are obtained. It is shown that for the selective isolation of argon from a mixture with oxygen, a promising adsorbent is polyorganosiloxane with a diethylaminomethyl radical, which has the lowest value of the total volume of micro- and mesopores.*

*Keywords: polyorganosiloxanes, adsorption, benzene, argon, oxygen, nitrogen*

### **Введение**

Класс полиорганосилоксанов является одним из нескольких представителей кремнийорганических полимеров [1]. Введение органических радикалов в полиорганосилоксаны позволило нам получить нанокomпозиты с разнообразной пористой структурой и отличающимися адсорбционными свойствами по отношению к адсорбтивам различной природы [2,3]

В задачи исследования входил синтез образцов полиорганосилоксанов на основе этилсиликатов и диэтиламинометилтриэтоксисилана (АДЭ) с различным объемом пор, анализ пористой структуры образцов, получение информации о топографии поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии, определение адсорбционных характеристик по макрокомпонентам воздуха на полученных образцах.

### **Экспериментальная часть**

Все образцы полиорганосилоксанов были получены в Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС). В качестве базовой методики была выбрана схема

«золь-гель» процесса, направленной сополиконденсации смеси реагентов.

Условия синтеза образцов на основе АДЭ включали смешение исходных реагентов (этилсиликат, диэтиламинометилтриэтоксисилан, аммиачная вода), разогрев, выпаривание и сушку полученного материала. В качестве этилсиликата были использованы тетраэтоксисилан (ТЭОС), гексаэтоксидисилоксан, октаэтокситрисилоксан и декаэтокситетрасилоксан; образцы получили обозначения соответственно АДЭ, АДЭ-29, АДЭ-29-1 и АДЭ-29-2.

Морфологию полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в ЦКП имени Д.И. Менделеева. Напряжение на ускоряющем электроде изменяли в диапазоне от 10 до 25 кВ. Исследование образцов вели в режиме детектированных вторичных электронов.

На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхности образцов. Как видно из рисунка 1, использование различных видов этилсиликатов для синтеза привело к значительному изменению рельефа поверхности образцов.

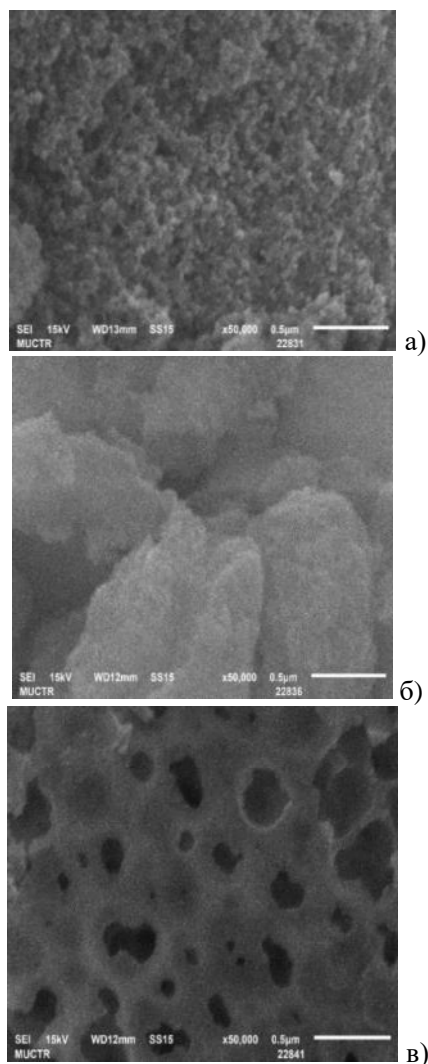


Рис. 1. Результаты СЭМ для образцов полиорганосилоксов на основе АДЭ: а) 29; б) 29-1; в) 29-2

Определены значения насыпной плотности для образцов 29, 29-1, 29-2 они равны: 0,27; 0,33 и 0,38 г/см<sup>3</sup>, соответственно.

Объем сорбирующих пор (по сумме микро- и мезопор) измеряли весовым эксикаторным методом при насыщении пористого объема образца парами бензола до равновесия при комнатной температуре.

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К на образцах полиорганосилоксов проводили на объемно-метрической установке Nova 1200e производства

фирмы Quantachrome (США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 200 °С, остаточном давлении 10<sup>-3</sup> мм рт.ст. в течение 4 ч.

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ. Общий сорбционный объем пор  $V_s$  (суммарный объем микро- и мезопор) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Объем микропор ( $W_0$ ) был определен по уравнению Дубинина – Астахова. Объем мезопор был определен как разность суммарного объема мезо- и микропор ( $V_s$ ) и объема микропор ( $W_0$ ). Средний радиус мезопор определяли методом ВЈН по десорбционной ветви изотермы адсорбции азота.

Изотермы адсорбции азота при 77 К приведены на рисунке 2.

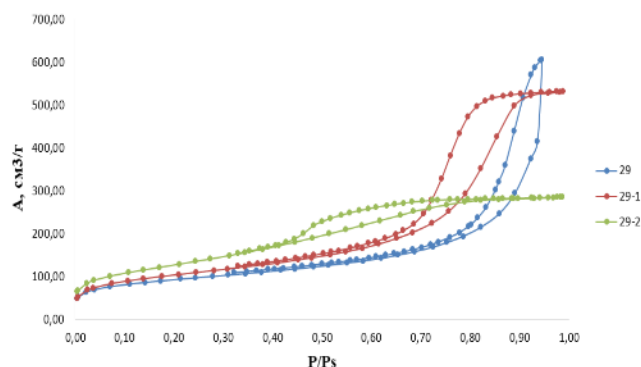


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на образцах 29, 29-1, 29-2. Температура предварительной откачки образцов 200 °С.

Текстурные характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции азота, представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы 1, образцы обладали микро-мезопористой структурой и сильно отличались по объему мезопор.

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

Таблица 1 - Текстурные характеристики образцов полиорганосилоксов с АДЭ-радикалом

Обозначение образца	Объем сорбирующих пор по бензолу, см <sup>3</sup> /г	Характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции азота при 77 К				
		$S_{уд}$ по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем микро- и мезопор $V_s$ , см <sup>3</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Средний радиус мезопор по десорбционной ветви (ВЈН), нм
				микропор $W_0$ , (Д-А),	мезопор ( $V_s - W_0$ )	
АДЭ	1,50	238	0,12	0,10	0,02	-
АДЭ-29	2,48	312	0,86	0,12	0,74	87,3
АДЭ-29-1	2,02	362	0,76	0,19	0,57	42,6
АДЭ-29-2	1,01	457	0,41	0,24	0,17	19,0

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

№ п.п.	Образец	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г			Коэффициент разделения смеси Ar-O <sub>2</sub>
			азот	кислород	аргон	
1	АДЭ	-	-	2,2	5,2	2,4
2	АДЭ-29	0,27	1,83	3,65	5,63	1,5
3	АДЭ-29-1	0,33	1,69	9,43	8,11	-
4	АДЭ-29-2	0,38	0,84	2,11	2,27	1,0

Как следует из результатов, приведенных в таблице 2, наибольшей селективностью в отношении аргона обладал образец полиорганосилана на основе АДЭ с наименьшим значением суммарного объема микро- и мезопор  $V_s$ .

### Заключение

Осуществлен синтез полиорганосилоксанов на основе четырех этилсиликатов и диэтиламинометилтриэтоксисилана (АДЭ). Целью работы являлся синтез материала с энергетически однородной поверхностью, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил, вследствие его большей массы по сравнению с кислородом. Для этого активные центры сорбции кислорода на поверхности адсорбента (катионы металлов, протоны гидроксильных групп и др.) нужно удалить с поверхности или сделать недоступными для адсорбции кислорода. Полученные в работе результаты говорят о том, что для селективной адсорбции аргона из его смеси с кислородом

преимущество имеет адсорбент с неразвитой пористостью, т.е. образец полиорганосилана на основе АДЭ с наименьшим значением суммарного объема микро- и мезопор

### Список литературы

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Решетникова Ю.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Иванов А.Г. Адсорбция азота, кислорода и аргона на полиорганосилоксанах с различными функциональными группами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 33-41.
3. Аунг Хан Хту, Дудолодов А.О., Волков В.Л., Алехина М.Б., Иванов А.Г. Полиорганосилоксаны для селективного выделения аргона при адсорбционном разделении воздуха. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 36, — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. С. 88-90.



УДК 546.655.4

Боброва М.С., Юн Э.А., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Конькова Т.В.

**Каталитическая активность сложнооксидных композиций  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$ , где Me – La, Nd, Ho в реакции глубокой конверсии метана**Боброва Мария Сергеевна<sup>1</sup> – бакалавр 3-ого года обучения кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: [marybobrik222@mail.ru](mailto:marybobrik222@mail.ru);Юн Эрик Артёмович<sup>1</sup> – бакалавр 3-ого года обучения кафедры ТНВ и ЭП, e-mail:Либерман Елена Юрьевна<sup>1</sup> – доктор химических наук, профессор кафедры ТНВ и ЭП;Конькова Татьяна Владимировна<sup>1</sup> – доктор технических наук, профессор кафедры ТНВ и ЭП;

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

Клеусов Борис Сергеевич<sup>2</sup> – научный сотрудник,

АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита"

Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, д.2, стр. 1.

*Синтезированы флюоритоподобные сложнооксидные композиции  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$ , где Me – La, Nd, Ho методом соосаждения в водной и водно-органической среде. Идентификацию образцов проводили методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА), рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность образцов в реакции глубокой конверсии метана определяли проточным методом. Установлена корреляция между каталитической активностью материалов и природой редкоземельного допанта. Показано, что наиболее активными каталитическими системами являются твердые растворы  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}La_{0,05}O_{2-\delta}$ , которые могут также рассматриваться как перспективные носители активного компонента – Pt, Pd.*

*Ключевые слова:* диоксид церия, конверсия метана, твердые растворы.

**Catalytic activity of complex oxide compositions  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$  (Me = La, Nd, Ho) in deep methane conversion reaction**Bobrova M.S.<sup>1</sup>, Yun E.A., Liberman E.Yu.<sup>1</sup>, Konkova T.V.<sup>1</sup>, Kleusov B.S.<sup>2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> JSC "Research Institute of Structural Materials Based on Graphite", Moscow, Russian Federation

*Fluorite-like complex oxide compositions,  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$ , where Me represents La, Nd, and Ho, were synthesized via co-precipitation in both aqueous and aqueous-organic solvents. The samples were characterized using X-ray fluorescence spectroscopy (EDX), X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and low-temperature nitrogen adsorption. The catalytic activity of the samples in the deep methane conversion reaction was determined using a flow-through method. A correlation between the catalytic activity of the materials and the nature of the rare earth dopant was established. It was demonstrated that the most active catalytic systems are solid solutions of  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$ , which can also be considered as promising supports for active components such as Pt and Pd.*

*Keywords:* cerium dioxide, methane conversion, solid solutions.

**Введение**

Флюоритоподобные церийсодержащие композиции, допированные ионами d- и f- элементов, нашли широкое применение в области экологического катализа, в частности для реакции глубокой конверсии метана. В связи с этим представляет интерес исследование взаимосвязи «состав-структура - каталитическая активность» для многокомпонентных церийсодержащих систем. В процессе допирования происходит образование дефектов, анионных вакансий, что сопровождается увеличением мобильности решеточного кислорода, образованием ионов  $Ce^{+3}$  и, как следствие, ростом каталитической активности. Несмотря на проведенные обширные исследования остаются открытыми вопросы о влиянии природы редкоземельных ионов-допантов на дисперсные, текстурные характеристики и каталитическую активность многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов.

Целью данной работы являлся синтез сложнооксидных композиций  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$ , где Me – La, Nd, Ho и исследование их каталитической активности в реакции глубокой конверсии метана.

**Экспериментальная часть**

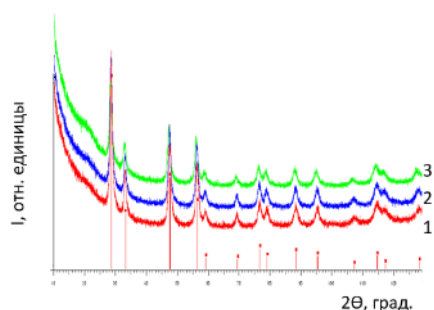
Синтез сложнооксидных композиций  $Ce_{0,9}Zr_{0,05}Me_{0,05}O_{2-\delta}$ , где Me – La, Nd, Ho проводили методом соосаждения в водной и водно-органической среде с последующей термической обработкой. Для получения исходного раствора солей  $Ce(NO_3)_3$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $La(NO_3)_3$ ,  $Nd(NO_3)_3$  и  $Ho(NO_3)_3$ , концентрация которых составляла 0,5 моль/л, проводили их смешивание в заданном стехиометрическом соотношении. В качестве осадителя применяли раствор гидроксида аммония (9,5 моль/л) при pH 10–11. Полученный осадок подвергали «старению» под слоем маточного раствора в течение 30 минут, фильтровали под вакуумом. Образец сушили при 80 °C в течение 6 часов, затем прокаливали при температуре 550 °C в течение 2 часов.

Элементный состав образцов определяли методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (РФЛА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания) в Центре коллективного пользования Д.И. Менделеева. Рентгеновскую дифракцию проводили на порошковом дифрактометре D2 Phazer с использованием медного излучения ( $\lambda = 0,15418$  нм). Обработка данных проводилась с помощью

программы EVA и TOPAS. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) и общий объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (“Quantachrome”, США).

Каталитическую активность образцов в реакции глубокой конверсии метана определяли проточным методом. Навеску катализатора массой 1 г. смешивали с кварцем и помещали в U-образный кварцевый реактор и пропускали через него модельную смесь:  $\text{CH}_4$  – 1 об. %;  $\text{O}_2$  – 8 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО “Линде Газ Рус”). Эксперименты проводили при скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700°C. Концентрацию компонентов газовой смеси ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) определяли на газовом хроматографе CHROM-5 («CHROM», Чехия). Для оценки активности катализаторов применяли температуры 50%-ной и 90%-ной конверсии  $\text{CH}_4$ .

Проведенные исследования синтезированных образцов методом рентгеновской дифракции показали наличие одной фазы – диоксида церия.



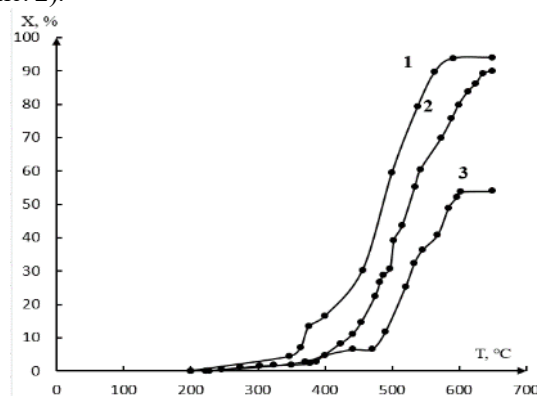
**Рис. 1.** Рентгенограммы синтезированных образцов:  
1 –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ .

Однако по данным элементного анализа соотношение компонентов Ce:Zr:La, Ce:Zr:Nd, Ce:Zr:Ho составляет 9:0,5:0,5, что соответствует заданному условиям эксперимента. По-видимому, в данном случае происходит образование твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия. Параметр решетки синтезированных образцов составляет:  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  – 5,410 Å,  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  – 5,405 Å и  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  – 5,401 Å. Таким образом, наблюдается уменьшение величины параметра решетки в ряду La → Nd → Ho относительно чистого диоксида церия ( $a = 5,412$  Å), что обусловлено инкорпорированием ионов  $\text{Zr}^{+4}$  (0,82 Å по Белову-Бокию) и  $\text{Ho}^{+3}$  (0,86 Å), имеющих меньший ионный радиус по сравнению с ионом  $\text{Ce}^{+4}$  (0,88 Å). Ионный радиус редкоземельных допантов  $\text{La}^{+3}$  составляет 1,04 Å,  $\text{Nd}^{+3}$  – 0,99 Å. Следует отметить, что в результате гетеровалентного допирования диоксида церия ионами РЗМ происходит образование большого количества анионных вакансий и появление ионов  $\text{Ce}^{+3}$  (1,02 Å), что в свою очередь приводит к увеличению параметра. Вследствие этого наблюдается достаточно небольшое изменение параметра решетки относительно такого для диоксида церия. Размер кристаллитов синтезированных образцов составляет 9 – 11 нм.

Исследование морфологии методом СЭМ синтезированного образца  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  показало,

что при проведении синтеза с использованием водно-органической среды происходит формированию более дисперсной системы. Так, для материалов, полученных в водной среде, характерно образование сильно агломерированной структуры. Средний размер агломератов составляет порядка 0,5 мкм. Удельная поверхность синтезированного материала составляет 82,8 м<sup>2</sup>/г. В то время как при проведении синтеза в водной среде образуются более агломерированные системы, на что указывает более низкое значение удельной поверхности 52,6 м<sup>2</sup>/г. Полученный результат демонстрирует целесообразность использования водно-органической среды на стадии получения прекурсоров.

Из результатов исследования каталитической активности синтезированных композиций, представленных на рис. 2, следует наличие корреляции между температурой 50%-ной конверсии метана и природой редкоземельного допанта. Так, наиболее активным является образец  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  (кривая 1, рис. 2), наименее активный –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  (кривая 3, рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость конверсии  $\text{CH}_4$  от температуры:  
1 –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , 2 –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , 3 –  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ .

По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен различиями в структуре синтезированных твердых растворов. Вероятно, что наличие в кристаллической решетке допанта, имеющего ионный радиус, превосходящий размер иона  $\text{Ce}^{+4}$ , приводит к формированию структуры, обеспечивающей большую подвижность кислорода, что способствует повышению каталитической активности. Применение иона  $\text{Ho}^{+3}$ , ионный радиус которого близок к размеру иона  $\text{Ce}^{+4}$ , приводит к существенно меньшим искажениям кристаллической структуры, что в свою очередь отрицательно сказывается на каталитической активности.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что твердые растворы  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  являются перспективными каталитическими системами реакции глубокой конверсии метана, которые могут также рассматриваться как перспективные носители активного компонента – Pt, Pd.

#### Список литературы

- Иванова А.С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе  $\text{CeO}_2$ // Кинетика и катализ. 2009. Т.50. № 6.С.831-849.

УДК541.49

Дюкова А.А., Тарарышкин М.В., Нефедова Н.В.

**Сравнительный анализ восстановления и активности катализаторов синтеза аммиака**

Дюкова Анна Александровна<sup>1</sup> – магистрант 1 года; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», anna43rud@gmail.com  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Тарарышкин Михаил Викторович<sup>2</sup> – к.т.н., главный специалист по катализаторам; Управление технологий аммиака и метанола, ОАО «Красцветмет»

Россия, Красноярск, 660123, Транспортный проезд, дом 1

Нефедова Наталья Владимировна<sup>1</sup> – к.х.н., доцент кафедры; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

*В статье на основе сравнительного анализа восстановления и активности катализаторов синтеза аммиака сделаны выводы о перспективности отечественных катализаторов типа МВ-5.*

*Ключевые слова: катализаторы, синтез аммиака, восстановление, активность, удельная каталитическая активность.*

**Comparative analysis of reduction and activity of ammonia synthesis catalysts.**

Dyukova A.A.<sup>1</sup>, Tararishkin M.V.<sup>2</sup>, Nefedova N.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*In the article based on a comparative analysis of the reduction and activity of ammonia synthesis catalysts, conclusions are drawn about the prospects of local catalysts of the MV-5 type.*

*Keywords: catalysts, ammonia synthesis, reduction, activity, specific catalytic activity.*

**Введение**

Одним из наиболее экономически выгодных способов интенсификации синтеза аммиака является применение более активных катализаторов. Интенсивные исследования по разработке эффективных катализаторов синтеза аммиака как для условий, применяемых в настоящее время, так и для более низких температур и давлений, проводятся в нашей стране и за рубежом.

Повышение активности катализаторов, как правило, достигается за счет введения промотирующих добавок, оптимизации размера и формы катализаторов, технологических особенностей их производства

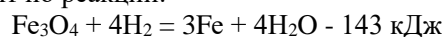
**Экспериментальная часть**

Для исследования были взяты используемые в настоящее время промышленные катализаторы синтеза аммиака производства России - СА-КЖ, СА-1, МВ-5; Китая - А-110-1 (1), А-110-1 (2), А-310-2.

Восстановления катализатора синтеза

аммиака, в основе которого магнетит, проводят в условиях циркуляции стехиометрической азотоводородной смеси, т.е. в основном водородом, при объемной скорости потока 15000 час<sup>-1</sup>, давлении 5 МПа [1].

Режим восстановления образцов в температурном интервале от 300°С до 500°С при ступенчатом подъеме со скоростью 15-20 °С в час и выдержкой при каждой температуре от 2ч до 4 ч. При этом восстановление магнетита водородом проходит по реакции:

**Обсуждение результатов**

Анализ полученных результатов показывает, что быстрее восстанавливается и при более низкой температуре образец катализатора А-310-2, имеющий наименьшее содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1,9 %. Максимальная активность для этого образца составляет 4,6 % об. аммиака при температуре Т=450 °С, давлении Р=5 МПа и объемной скорости W=15000 час<sup>-1</sup> [1].

Таблица 1. Химический состав катализаторов

Катализатор	FeO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Мех.пр-ть, МПа	Уд. пов-ть, м <sup>2</sup> /г
А-110-1 (1)	32,7	0,73	2,2	2,4	-	-	12,8	8
А-110-1 (2)	30,7	0,6	2,8	2,4	-	-	11,8	8
А-310-2	27,7	1,0	1,9	1,2	-	-	15,1	6
СА-КЖ (Бер.)	32	0,9	3,0	2,2	-	-	15	10
СА-1	34,5	0,85	3,5	2,5	-	-		15
МВ-5	29	0,43	2,1	1,6	0,6	0,33		16

Далее с достаточной скоростью, но максимальный выход аммиака на катализаторе СА-КЖ составляет при  $T=475-500^{\circ}\text{C}$  - 3,6% об. Максимальная скорость восстановления на образце А-110-1 (1) достигается при  $T=475^{\circ}\text{C}$ - меньше, чем на катализаторе СА-КЖ- 3,2 %об. Чем меньше концентрация оксида алюминия в катализаторе, тем более в сторону низких температур сдвигается максимум активности, достигнутой при данном режиме восстановления [1].

Расчет удельной каталитической активности катализаторов для  $P=300$  атм при их эксплуатации в используемых в промышленности реакторов с радиальным ходом газа показывает, что наибольшей активностью обладает А-110-1(1) [1]

Для определения устойчивости образца А-110-1(1) к действию кислородосодержащих ядов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) в условиях:  $P=200$  атм,  $t=475^{\circ}\text{C}$  и объемной

скорости  $15000 \text{ ч}^{-1}$  была отключена очистка высокого давления при таких условиях на катализатор попадало 15—20 ppm кислорода в течение 20 часов в проточных условиях. Затем была проведена активация отравленного катализатора: восстановлением его очищенной азотоводородной смесью, поступающей на катализатор после включенной очистки высокого давления и выдержке при температуре  $525^{\circ}\text{C}$  при 200 атм в течение 3 часов, и определена активность.

Далее определяли термоустойчивость при повышении температуры до  $575^{\circ}\text{C}$  и выдержки катализаторов при этой температуре в течение 2 часов. После чего определяли активность при  $P = 200$  атм, в интервале температур от 400 до  $500^{\circ}\text{C}$ . Данные результатов для образца А-110-1(1) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние отравления и перегрева на катализатор образца А-110-1(1)

При $t^{\circ}\text{C}$ А-110-1(1)	Снижение активности при отравлении на %		Не восстановленная активность, %		Потеря активности после перегрева на %	
	400	450	400	450	400	450
	9	10	6	7	15	15

Исследование активности катализатора МВ-5 совместно с традиционным катализатором синтеза аммиака СА-1 при давлении 300 атм показало следующие результаты, которые представлены на рисунке 1.

Из данных в потоке газа после катализатора при  $350^{\circ}\text{C}$  для железомолибденовольфрамового образца на 60% относительных выше, чем имеет место для стандартного СА-1. При температурах синтеза  $400-450^{\circ}\text{C}$  катализатор следует, что активность катализатора МВ-5 выше активности стандартного катализатора СА-1. Содержание аммиака МВ-5 превосходит стандартный катализатор на 10-20% относительных по содержанию аммиака[2].

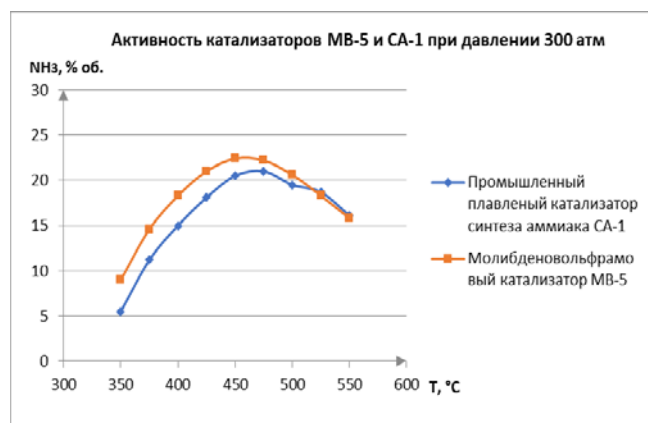


Рисунок 1. Зависимость активности катализаторов МВ-5 и СА-1 при давлении 300 атм от температуры

Кроме того, изучение процесса восстановления катализатора, модифицированного молибденом и вольфрамом, показало, что процесс восстановления начинается на 50-70 градусов ниже начала

восстановления катализатора типа СА-1 и заканчивается уже при  $475^{\circ}\text{C}$ , в то время как у СА-1 при  $525^{\circ}\text{C}$ , т.е. восстановление МВ-5 проходит легче и при более низкой температуре [2].

Данные по перегреву катализаторов МВ-5 и СА-1 представлены в таблице 3. Условия испытания:  $P=30\text{Мпа}$ ,  $W=30000 \text{ ч}^{-1}$ ; условия перегрева  $t=700^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч,  $P=3\text{Мпа}$ ,  $W=15000 \text{ ч}^{-1}$

Таблица 3. Содержание аммиака на выходе из реактора для различных катализаторов до и после перегрева

Катализатор	Содержание аммиака в газе при температуре, $^{\circ}\text{C}$				
	350	400	450	475	500
	До перегрева				
МВ-5	11,9	21,9	24,4	23,8	22,1
СА-1	9,2	21,1	24,2	23,5	21,9
	После перегрева				
МВ-5	8,9	18,6	22,3	21,9	20,6
СА-1	7,7	17,5	22,0	21,7	20,5

Несмотря на то, что в катализаторе типа МВ-5 структурный промотор ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) содержится в меньшем количестве, в сравнении с СА-1, катализатор МВ-5 обладает повышенной термической устойчивостью. Это объясняется особым типом промотирования, обусловленным наличием в катализаторах соединений молибдена и вольфрама [2].

## Заключение

1. Быстрее восстанавливается и при более низкой температуре образец катализатора А-310-2, имеющий наименьшее содержание  $Al_2O_3$  - 1,9 %. Максимальная активность для этого образца составляет 4,6 % об. аммиака при температуре  $T=450$  °С, давлении  $P=5$  МПа и объемной скорости  $W=15000$  час<sup>-1</sup> [1]

2. Наибольшей удельной каталитической активностью при 450 °С и давлении 300 атм обладает катализатор А-110-1(1) и принимает значение  $928,17$  ат<sup>0,5</sup>\* ч<sup>-1</sup>\*м<sup>2</sup> [1]

3. Модифицирование ферритового катализатора синтеза аммиака соединениями молибдена и вольфрама позволяет снизить температуру восстановления по сравнению с стандартным катализатором СА-1, что снижает время непроизводительной стадии и экономит азотоводородную смесь [2].

4. Добавка оксидов молибдена и вольфрама в катализатор на основе железа улучшает каталитические свойства, увеличивая активность в реакции синтезе аммиака по сравнению с лучшими

промышленными катализаторами во всем изученном диапазоне температур от 350 до 500°С, давлении 300 атм и объемной скорости 15000 ч<sup>-1</sup> [2].

5. Катализатор МВ-5 обладает повышенной термической устойчивостью, по сравнению со стандартным катализатором СА-1[2].

## Список литературы

1. Нефедова Н.В., Михайличенко А.И., Бродская И.Г., Кузнецов Л.Д. Сравнительная оценка современных промышленных катализаторов синтеза аммиака.// Сб. трудов международной конференции по химической технологии, ХТ \* 2007,М., ИОНХ , Т.3,с. 342-344

2. Нефедова Н.В., Михайличенко А.И.. Катализаторы синтеза аммиака на основе железа, модифицированного молибденом и вольфрамом.// Международная научно-практическая конференция. Рений, вольфрам, молибден. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение. Сб.тез.докл., 24-25 марта 2016г., Москва. -с.105-108.

УДК 541.128.13:621

Захарова П.Г., Нефедова Н.В., Дьяконов В.А.

## **Активация и каталитические свойства железооксидных систем в процессе деструкции озона**

Захарова Полина Геннадьевна – студент; [space.space.oddity@mail.ru](mailto:space.space.oddity@mail.ru).

Нефедова Наталья Владимировна – к.т.н., доцент кафедры;

Дьяконов Виктор Александрович – к.т.н., ведущий инженер;

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

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

*В статье рассмотрен синтез ферритов никеля и исследование влияния механоактивации и активации в реакционной среде на активность катализатора в процессе термодеструкции озона.*

*Ключевые слова: система газоочистки, нейтрализация озона, ферритовые катализаторы, каталитическая активность.*

## **Activation and catalytic properties of iron oxide systems in the process of ozone destruction**

Zakharova P.G., Nefedova N.V., Dyakonov V.A.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the synthesis of nickel ferrites and the study of the effect of mechanical activation and activation in the reaction medium on the activity of the catalyst in the process of thermal destruction of ozone.*

*Key words: gas purification system, ozone neutralization, ferrite catalysts, catalytic activity.*

### **Введение**

Промышленные загрязнения, такие как выбросы пыли и вредных газообразных веществ, являются одной из глобальных проблем охраны окружающей среды. Охрана атмосферного воздуха – одна из приоритетных задач для любой страны, и в Российской Федерации действует Федеральный закон от 4 мая 1999 г. N 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха», устанавливающий правовые основы охраны атмосферного воздуха и направленный на реализацию конституционных прав граждан на благоприятную окружающую среду и достоверную информацию о ее состоянии [1].

Автотранспортные тоннели, ввиду особенностей конструкции, имеют затрудненную естественную вентиляцию, что делает их местом скопления выхлопных газов и пыли. Загрязнение выхлопными газами является одной из причин загрязнения атмосферы озоном – по данным Департамента природопользования, 83% суммарного выброса, составляющего более 1 млн. тонн в год, приходится на автотранспорт.

В настоящее время одним из основных способов очистки является комплексная система газоочистки «ГРОК», комбинирующая универсальные методы и передовые технологии, способные очистить от взвешенных частиц и дезактивировать большой спектр аэрозольных и газообразных загрязнителей в диапазоне расчетных концентраций.

Целью исследования является синтез ферритов никеля и исследование влияния механоактивации и активации в реакционной среде на активность катализатора в процессе термодеструкции озона.

### **Экспериментальная часть**

Для изучения влияния механоактивации на каталитическую активность несколько образцов были

синтезированы при различном времени механической обработки. В качестве исходных соединений использовались кристаллогидраты оксалатов железа (II) и никеля, а для контроля атмосферы в зону синтеза вводился флюс – оксалат аммония. Смесь исходных реагентов, с соотношением оксалатов железа (II) и никеля 1:1, тщательно измельчали и перемешивали в шаровой мельнице в течении 1-го, 2-х и 3-х часов, перемешивая каждые 15 минут шпателем. Далее образцы помещались в печь, где нагревались до 500, 600, 700 и 800°C со скоростью 150°C в час, затем выдерживались при данной температуре 3 часа, а после охлаждались в печи в течение 1 часа. После прокаливания и остывания образцы опускались в заполненный силикагелем эксикатор, где естественным образом охлаждались до комнатной температуры. Охлажденные образцы были диспергированы до фракции размером 1-3 мм.

### **Обсуждение результатов**

В результате исследования были синтезированы катализаторы на основе феррита никеля для процесса термодеструкции остаточного озона. Выбор рациональных условий синтеза производился с помощью дериватографических исследований исходных оксалатов металлов и механической смеси этих компонентов с флюсом (рисунок 1).

Дериватографические исследования исходных оксалатов металлов и механической смеси этих компонентов с флюсом показали завершение процессов термолитиза в интервале температур от 370 до 407°C, что служило предпосылкой снижения термолитиза до 400°C, но в связи с тем, что ферриты образуются при более высоких температурах, был выбран интервал от 400 до 800°C. Синтезированные образцы были исследованы в реакции термодеструкции озона при различных температурах (рисунок 2).



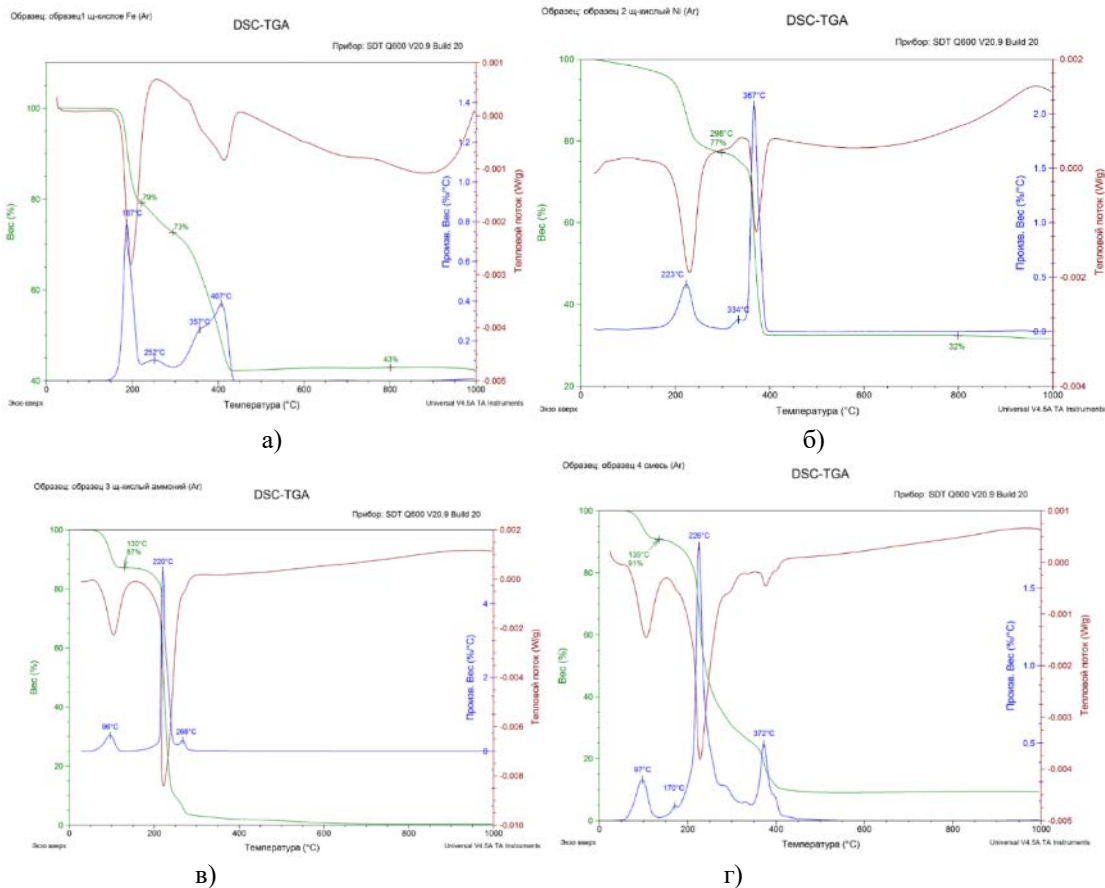


Рис. 1. а – дериватограмма образца  $(Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O)$ ; б – дериватограмма образца  $(NiC_2O_4 \cdot H_2O)$ ; в – дериватограмма образца  $(NH_4)_2C_2O_4$ ; г – дериватограмма разложения смеси оксалатов металлов с флюсом.

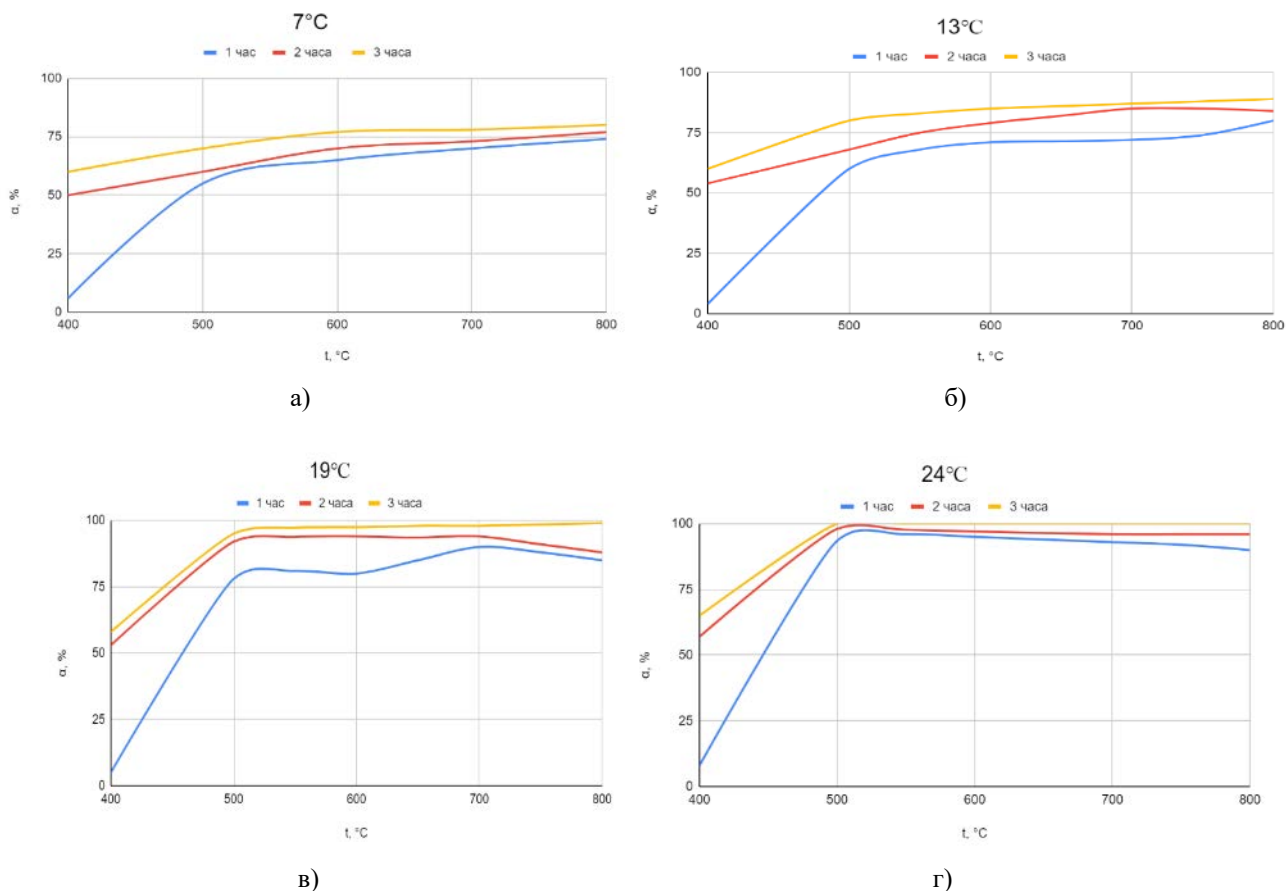


Рис. 2. Зависимость степени превращения от различной температуры спекания образцов при разнй температуре проведения опыта: а – 7°C; б – 13°C; в – 19°C; г – 24°C.

На рисунке 3 показана зависимость степени превращения от температуры среды для образцов с разным временем механоактивации при 600°C.

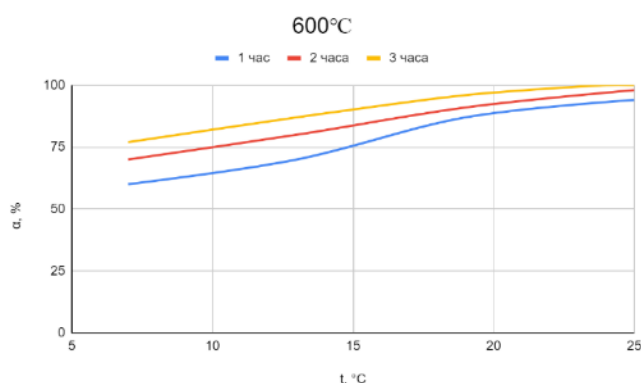


Рис. 3. График зависимости степени превращения от температуры среды для образцов с разным временем механоактивации (600°C).

Наибольший интерес представляли образцы с 3-х часовым временем механоактивации исходной шихты, так как исследования, проведенные ранее в лаборатории, для феррита никеля показали значительные преимущества данной системы в процессе термодеструкции озона. Во всем изученном диапазоне температур от 7 до 24°C этот образец превосходил системы с меньшим временем механоактивации от 0 до 100% абсолютных. Воспроизводимость результатов на установке по

изучению термодеструкции озона составляет  $\pm 2-5\%$  относительных.

### Заключение

Синтезированы катализаторы на основе феррита никеля для процесса термодеструкции остаточного озона. Зависимости активности катализаторов от температуры спекания исходной шихты в интервале 500-800°C соответствуют практически полному разложению озона в области температур от 19 до 25°C. Наибольшую эффективность для всего изученного интервала термолиза от 400 до 800°C показал образец с временем механоактивации 3 часа.

### Список литературы

1. Федеральный закон от 4 мая 1999 г. N 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха». – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_22971/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_22971/) (дата обрац. 27.04.2023)
2. Авакумова Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
3. RU 2050192 С1. 1995
4. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида железа // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – №1. – С. 41 – 44.



УДК 546.824-31

Золотарев Д.Ю., Морозов А.Н.

### Оптические свойства нанотрубчатых покрытий диоксида титана, допированного медью

**Золотарев Дмитрий Юрьевич**, студент группы МН-11 кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева  
**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
[iMOROZOV@gmail.com](mailto:iMOROZOV@gmail.com)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, Москва  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

*Исследовано влияние нового метода допирования медью в газовой фазе на оптические свойства нанотрубок диоксида титана, получаемых анодированием металлического титана. Показано, что предложенный подход допирования приводит к увеличению абсорбции света покрытий диоксида титана в УФ и видимом диапазоне электромагнитного спектра. Определено влияние концентрации меди на оптические свойства получаемых образцов.*

**Ключевые слова:** допирование, диоксид титана, медь, нанотрубки, анодирование, газофазный процесс

### OPTICAL PROPERTIES OF NANOTUBE COATINGS OF TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH COPPER

Zolotarev D.Yu., Morozov A.N.

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

*The effect of a new method of copper doping in the gas phase on the optical properties of titanium dioxide nanotubes obtained by anodizing titanium metal is investigated. It is shown that the proposed doping approach leads to an increase in the light absorption of titanium dioxide coatings in the UV and visible range of the electromagnetic spectrum. The influence of copper concentration on the optical properties of the obtained samples is determined.*

**Keywords:** doping, titanium dioxide, copper, nanotubes, optical properties, gas phase process

Композитные пленки на основе нанотрубок (НТ)  $\text{TiO}_2$ , получаемых анодированием металлического титана [1], представляют большой интерес для таких направлений как сенсорики, катализ и фотоника. Повышенное внимание к данному объекту связано с его высокоупорядоченной нанотрубчатой структурой и возможностью управлять размерами НТ  $\text{TiO}_2$ , что открывает перспективу получения материалов с заданными свойствами и функциями. На сегодняшний день основным направлением получения композитов на основе НТ  $\text{TiO}_2$  является нанесение на их поверхность металлических или полупроводниковых наночастиц. Для получения подобных систем используются методы мокрой химии, которые приводят к частичному закрытию пор, а также к разрушению упорядоченной структуры пленок  $\text{TiO}_2$  [2]. В связи с этим, для получения композитных материалов с необходимыми для практического применения свойствами предпочтительнее является допирование кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$  атомами 3d-, 2p-элементов.

Природа используемой легирующей добавки во многом определяет будущее прикладное назначение получаемого материала. Для улучшения фотокаталитической активности диоксида титана одной из наиболее эффективных добавок является медь. Ранее был разработан метод допирования НТ  $\text{TiO}_2$  в газовой фазе с контролируемым содержанием меди от 0 до  $2.85 \pm 0.15\%$  [3]. Данный метод не влияет на изначальную морфологию получаемых образцов и, в отличие от методов мокрой химии, соответствует основным положениям экологического направления «зеленая химия», в связи с чем, является

новым перспективным методом в области допирования НТ  $\text{TiO}_2$ .

Однако эффективность фотокатализа зависит не только от морфологии фотокатализатора, но и от его способности под действием света создавать пары электрон-дырка. Диоксид титана со структурой анатаза, проявляющей наибольшую фотокаталитическую активность, имеет ширину запрещенной зоны около 3,2 эВ, что ограничивает область его собственного поглощения. Чистый диоксид титана поглощает свет только в УФ диапазоне солнечного спектра. Введение меди может привести к смещению спектра поглощения, что позволит использовать видимое излучение солнечного света для осуществления процессов фотокатализа. В связи с этим исследование оптических свойств фотокатализаторов является обязательной частью любой работы по данному направлению.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния газофазного процесса допирования НТ  $\text{TiO}_2$  медью на оптические свойства получаемых образцов.

Исходные пленки из НТ  $\text{TiO}_2$  были получены путем анодирования металлического титана марки ВТ1-00 при постоянном напряжении 60 В и температуре электролита 25°C. В качестве электролита использовали этиленгликоль, содержащий 0,5 мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$  и 4 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ . Продолжительность анодирования составляла 3 часа [1]. Допирование НТ  $\text{TiO}_2$  медью проводили из газовой фазы при давлении 1000 Па и температурах от 80 до 200°C. В качестве прекурсора меди использовали ацетилацетонат меди II ( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) [3]. Кристаллизацию синтезированных пленок

осуществляли путем термической обработки при температуре 450°C в потоке воздуха

Оптические свойства пленок оценивали, используя спектры диффузного отражения, полученные на приборе Specord 200 Plus (Analytik Jena, Германия) с интегрирующей сферой в интервале длин волн 190 – 900 нм.

В качестве изучаемых образцов были выбраны исходный и допированные медью НТ TiO<sub>2</sub> с массовым содержанием меди 0.15, 0.43, 1.39 и 2.37 %, полученные в течение 1 ч при температурах 80, 120, 160 и 180 °С соответственно.

На рисунке 1 представлены спектры диффузного отражения исходных и допированных различным количеством меди НТ TiO<sub>2</sub>.

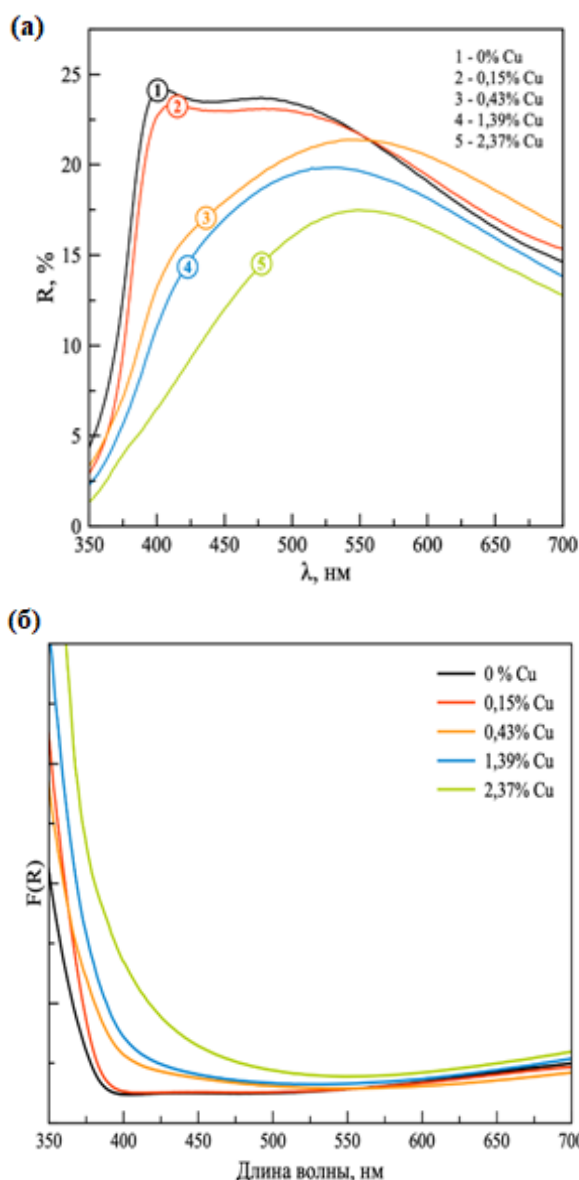


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) образцов НТ Cu-TiO<sub>2</sub>, полученных при различных температурах допирования

Как видно, допирование медью приводит к появлению дополнительного поглощения в области видимого излучения, а также увеличению степени абсорбции света в УФ диапазоне солнечного спектра. Как правило, влияние допанта на спектр поглощения диоксида титана оценивают по спектрам поглощения.

Используя представленные данные о диффузном отражении образцов, была построена зависимость функции Кубелка-Мунка (рисунок 1б), которая пропорциональна величине абсорбции света, от длины волны.

Согласно данным представленным на рисунке 2, введение меди приводит к появлению полос поглощения в видимой области электромагнитного спектра. При этом интенсивность поглощения увеличивается по мере роста содержания меди в образцах. Необходимо отметить, что повышение содержания меди приводит к увеличению абсорбции света во всем исследуемом диапазоне (300 – 700 нм). Наблюдается значительное увеличение полосы поглощения в УФ-диапазоне (около 380 нм), которая отвечает переходам между уровнями O<sub>2</sub>p и Ti3d. По мере увеличения содержания меди происходит изменение наклона фронта диффузного отражения света образцов, что, вероятно, обусловлено появлением дополнительных межзонных переносов заряда в запрещенной зоне TiO<sub>2</sub>.

В ходе выполнения настоящего исследования были получены спектры отражения и поглощения для допирования аморфной матрицы из НТ TiO<sub>2</sub> атомами меди из газовой фазы при пониженном давлении. Построена зависимость оптических свойств от содержания меди в образцах НТ Cu-TiO<sub>2</sub>. Показано, что увеличение содержания меди в образце приводит к увеличению полосы поглощения НТ Cu-TiO<sub>2</sub> и появлению дополнительных межфазных переносов заряда в запрещенной зоне TiO<sub>2</sub>.

*Исследования выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ №13.ЦКП.21.0009.*

#### Список литературы

1. Морозов А.Н., Денисенко А.В., Михайличенко А.И., Чайка А.Ю. Влияние состава электролита на морфологию пленок диоксида титана, получаемых анодированием титана в ячейке с циркуляционным перемешиванием // Нанотехнологии в России 2019. Т.14. №9-10. Р. 52-58.
2. Mikhailichenko A.I., Denisenko A.V., Morozov A.N., Yablonovsky E.V., Abin R.K., Vasiliev A.S. Synthesis of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. Р. 34.
3. Золотарев Д.Ю., Морозов А.Н. Газофазный метод допирования нанотрубок диоксида титана медью // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 4. С. 28-29.

УДК 66.087.4; 546.711

Иванова А.В., Стоянова А.Д., Мухин В.М.

## Исследование сорбционной способности модифицированного активированного угля ОУ-Б

Иванова Арина Витальевна – студент магистратуры 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru).

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Мухин Виктор Михайлович – доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов

АО «ЭНПО «Неорганика», Россия, г. Электросталь, 144001, ул. Карла Маркса, д. 4

*Экспериментально изучена сорбционная способность извлечения ионов меди (II) в водном растворе на модифицированном порошковом угле ОУ-Б (модификатор: 5%-ный спиртовой раствор 10% KOH). Показаны результаты изучения текстурных характеристик модифицированного активированного угля ОУ-Б и результаты сорбционного извлечения ионов меди (II) в присутствии данного угля при различных соотношениях «АУ:раствор».*

*Ключевые слова:* медь, сорбция, углеродные материалы, модификация, активированный уголь.

### Study of sorption ability of modified OU-B activated carbon

Ivanova A.V.<sup>1</sup>, Stoyanova A.D.<sup>1</sup>, Mukhin V.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal, Russian Federation

*The sorption capacity of extracting copper(II) ions in an aqueous solution on modified OU-B powdered coal (modifier: 5% alcohol solution 10% KOH) was experimentally studied. The results of studying the textural characteristics of the modified activated carbon OU-B and the results of the sorption extraction of copper (II) ions in the presence of this carbon at various AC:solution ratios are shown.*

*Keywords:* copper, sorption, carbon materials, activated carbon, modification.

#### Введение

Углеродные сорбенты имеют очень широкий диапазон применения благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам (высокая емкость, поглотительная способность, минимальное каталитическое воздействие на очищаемые среды, достаточная прочность, гидрофобность). Их применяют во многих отраслях промышленности, медицине, сельском хозяйстве, при водоочистке и решении вопросов, связанных с экологией природы.

В настоящее время одним из перспективных направлений в получении сорбентов для водоочистки является химическая модификация активированных углей. Известно, что модификация поверхности активированных углей способствует повышению сорбционной способности по отношению как органическим, так и неорганическим веществам. Тяжелые металлы лучше сорбируются на модифицированных углях, за счет реакции с участием поверхностных функциональных групп.

Одним из часто встречающихся тяжелых металлов в сточных водах является медь. Избыточное содержание ионов меди в воде представляет опасность для растительных и животных организмов. Медь занимает второе место в ряду самых токсичных тяжелых металлов после кадмия. Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, системы водоснабжения в результате коррозии медных

трубопроводов. Очистка сточных вод от ионов меди является одной из актуальных проблем в экологии.

В данной работе изучена сорбционная способность модифицированного активированного угля ОУ-Б (модификатор: 5%-ный спиртовой раствор 10% KOH) в водном медьсодержащем растворе.

#### Методическая часть

Объектом исследований являлся модифицированный порошкообразный активированный уголь марки ОУ-Б в 5%-ном спиртовом растворе 10% KOH.

Текстурные характеристики модифицированного угля ОУ-Б рассчитывали на основании изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор ( $V_{микро}$ ) – по уравнению Дубинина-Радушкевича. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор  $V_{\Sigma}$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,95, средний диаметр мезопор ( $D_{мезо}$ ) – методом Баррета-Джойнера-Халеды по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 200°C и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 ч.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании модельного раствора, содержащего ионы  $Cu^{2+}$  (100 мг/л), с модифицированным углем ОУ-Б в течении определенного времени. По истечению времени раствор

отстаивали и фильтровали (фильтр «Синяя лента»). Из полученного фильтрата готовили пробу для определения остаточной концентрации ионов меди (II) на спектрометре СФ-2000.

Величину сорбции  $A$ , мг/г (1), и эффективность сорбционного извлечения  $\alpha$ , % (2) ионов меди (II) рассчитывали по формулам:

$$A = \frac{(c_0 - c_1) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, \quad (2)$$

где  $c_0$  и  $c_1$  – начальная и конечная концентрация  $Cu^{2+}$ , мг/л;

$V$  – объем анализируемого раствора, л;

$m$  – масса навески АУ, г.

#### Экспериментальная часть

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах частиц модифицированного угля ОУ-Б при температуре 77 К изображены на Рисунке 1. Изотерма относится к IV типу по классификации Брунауэра.

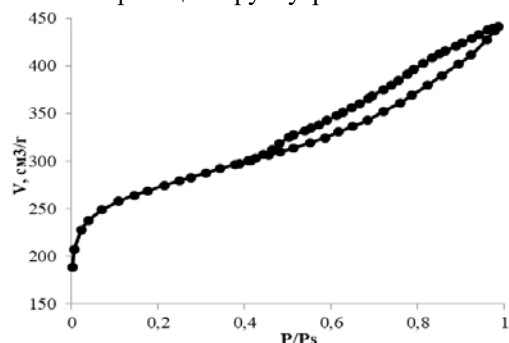


Рис. 1. Изотерма сорбции азота при 77 К на модифицированном угле ОУ-Б

Как видно из Рисунка 1, гистерезисная петля изотермы относится к типу H2 по классификации де Бура. Изотерма имеет наклон, что говорит о возрастании величины адсорбции при увеличении давления; эта область связана с протеканием капиллярной конденсации в мезопорах сорбента.

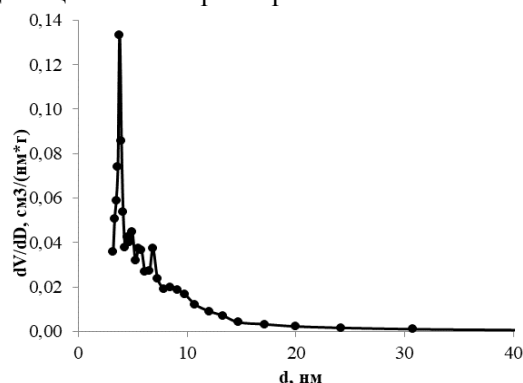


Рис. 2. Распределение пор по размерам для модифицированного активированного угля ОУ-Б

Дифференциальная кривая распределения пор модифицированного угля ОУ-Б по диаметру представлена на Рисунке 2, по которой можно увидеть, что наиболее вероятный диаметр мезопор составляет порядка 4 нм.

На основе выше приведенной изотермы были рассчитаны текстурные характеристики модифицированного угля ОУ-Б (Таблица 1).

Таблица 1. Основные характеристики пористой структуры модифицированного угля ОУ-Б

Образец	$S_{уд}$ , м²/г	$V_{\Sigma}$ , см³/г	$V_{микро}$ , см³/г	$D_{ме}$ , нм	$E$ , кДж/моль
ОУ-Б + 10%КОН + 5% спирт	823,35	0,683	0,403	3,789	20,78

Результаты исследования удельной поверхности ОУ-Б (Таблица 1) показывают, что активированный уголь марки «ОУ-Б» обладает большой удельной поверхностью с преимущественно микропористой структурой. Проведенные эксперименты сорбции позволили установить оптимальное время достижения равновесия сорбционного извлечения меди из водных растворов на порошкообразном активном угле ОУ-Б + 10%КОН + 5%  $C_2H_5OH$  (Рисунок 3-4).

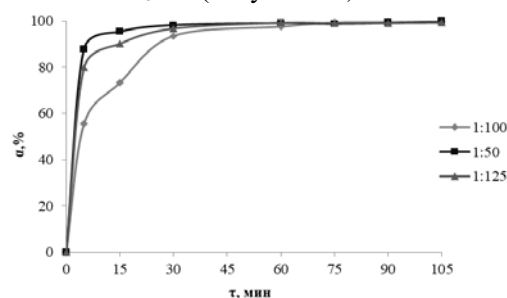


Рис. 3. Кинетическая зависимость степени извлечения ионов меди (II) из водного раствора на модифицированном угле ОУ-Б (10%КОН + 5%  $C_2H_5OH$ ) методом сорбции при различных соотношениях «АУ:раствор»

Условия эксперимента:  $pH = 3$ ,  $C_0(Cu^{2+}) = 100$  мг/л

Проведенные исследования в статических условиях показали, что полное равновесие достигается в течение 30 минут для всех соотношения «АУ:раствор». Так при соотношении модифицированного угля к раствору 1:50 степень извлечения меди составляет 98,25%. Однако и при соотношении «АУ:раствор» = 1:125 степень извлечения ионов меди достигает 98% ( $A=1,51$  мг/г), что наиболее выгодно с экономической точки зрения.

#### Заключение

Экспериментальные исследования позволили заключить, что модифицированный уголь ОУ-Б в 5 %-ном спиртовом растворе 10% КОН обладает развитой микропористой структурой; петля гистерезиса относится к типу H2. Так при сорбционной очистке от ионов меди (II) при всех соотношениях модифицированного угля к водному раствору равновесие достигается через 30 минут, при этом степень извлечения составляет 98%. Таким образом для сорбционной очистки водных растворов от ионов меди (II) рекомендуется использовать порошковый активированный уголь ОУ-Б, обработанный 5 %-ным спиртовым раствором 10% КОН при соотношении «АУ:раствор» 1:125 в течении 30 минут.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-002.

УДК 661.961.6:661.865.5

Косарева Е.О., Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С.

**Синтез и каталитическая активность Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> в реакции парциального окисления CH<sub>4</sub>**

Косарева Елизавета Олеговна, магистр кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: Kosareva.lizaveta@yandex.ru;  
 Либерман Елена Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры ТНВ и ЭП;  
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9  
 Клеусов Борис Сергеевич - научный сотрудник,  
 АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита"  
 Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, д.2, стр. 1

*Синтезированы катализаторы парциальной конверсии метана Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых содержание активного компонента составляло 20 мас. % в пересчете на металл. Исследование структуры, морфологии и каталитической активности образцов в реакции неполной конверсии метана проведено методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота и газовой хроматографии. Наиболее высокой каталитической активностью обладают образцы Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показана целесообразность проведения легирования диоксида церия ионами Zr<sup>+4</sup> и Sn<sup>+2</sup>, что приводит к увеличению каталитической активности в реакции кислородной конверсии метана за счет формирования высокодефектной структуры, образующейся в результате проведения гетеровалентного допирования, и повышению термостойкости.*

*Ключевые слова:* диоксид церия, никель, конверсия метана, катализатор, каталитическая активность, оксид алюминия.

**Synthesis and catalytic activity of Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub> partial oxidation reaction**Kosareva E.O.<sup>1</sup>, Liberman E.Yu.<sup>1</sup>, Kleusov B.S.<sup>2</sup><sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup>JSC "Scientific Research Institute of Graphite-based Structural Materials", Moscow, Russian Federation

*Catalysts for partial conversion of methane Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were synthesized, in which the content of the active component was 20 wt. % in terms of metal. The study of the structure, morphology and catalytic activity of samples in the reaction of incomplete conversion of methane was carried out by X-ray phase analysis (XRF), scanning electron microscopy (SEM), low-temperature nitrogen adsorption and gas chromatography. The samples Ni/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have the highest catalytic activity. The expediency of doping cerium dioxide with Zr<sup>+4</sup> and Sn<sup>+2</sup> ions is shown, which leads to an increase in catalytic activity in the reaction of oxygen conversion of methane due to the formation of a highly defective structure formed as a result of heterovalent doping, and an increase in heat resistance.*

*Key words:* cerium dioxide, nickel, methane conversion, catalyst, catalytic activity, aluminum oxide.

**Введение**

Конверсия метана является методом получения синтез-газ (CO + H<sub>2</sub>), который используется в качестве топлива, как источник чистого водорода, применяется для синтеза метанола, Фишера-Тропша, оксосинтеза. Существует три основных процесса получения синтез-газа путем конверсии метана: паровой риформинг, парциальное окисление и риформинг диоксида углерода. Кислородный риформинг метана позволяет получить синтез-газ, состав которого идеально подходит для производства метанола и продуктов по Фишеру-Тропшу. Самыми известными каталитическими системами в парциальной конверсии метана являются никелевые катализаторы, которые подвержены сажеобразованию и формированию так называемых «никелевых усов», что в свою очередь приводит к дезактивации и снижению активности [1].

Для решения вышеуказанных проблем целесообразно применение в качестве промотора диоксида церия. Внедрение CeO<sub>2</sub> в каталитическую систему приводит к уменьшению сажеобразования

благодаря его высокой подвижности кислорода в кристаллической решетке, легким редокс-переходом Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup>. Допирование диоксида церия ионами d- и f-элементов приводит к образованию флюоритоподобных твердых растворов, в результате которого происходит формирование дополнительного количества ионов Ce<sup>+3</sup>, генерирование анионных вакансий, что приводит к увеличению каталитической активности [2].

Твердые растворы на основе диоксида церия Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Sn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,05</sub>Mn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> синтезировали методом соосаждения ионов Ce<sup>+3</sup>, Zr<sup>+4</sup>, Sn<sup>+2</sup> и Mn<sup>+2</sup> [3]. Осаждение проводили гидроксидом и карбонатом аммония. После чего осадки подвергали «старению» в течение 60 минут, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 90°C в течение 20 часов, прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов. Нанесение никеля проводили методом пропитки, после этого катализаторы сушили, прокаливали при температуре 550°C в течение 2 часов и восстанавливали в потоке аргон-водородной смеси, содержание водорода в

которой составляло 10 об.%. Содержание никеля составляло 20 мас. % в пересчете на металл. Также были синтезированы образцы сравнения, в которых в качестве носителей применяли  $\text{CeO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученные материалы перед началом эксперимента восстанавливали в потоке 10% об.  $\text{H}_2/\text{Ar}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Рентгеновскую дифракцию регистрировали на порошковом дифрактометре D2 Phaser. Параметры съемки: медное излучение с длиной волны  $\lambda = 0,15418$  нм. Обработка данных проводилась с помощью программы EVA и TOPAS. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Сеякова-Шерера. Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания) оборудованном в Центре коллективного пользования Д.И. Менделеева. Текстульные характеристики образцов – удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) и общий объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) – исследовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе NOVA 1200e («Quantachrome» США).

Каталитическую активность в реакции конверсии метана определяли на проточной установке с применением газового хроматографа Chrom-5. В U-образный кварцевый реактор загружали 0,3 г катализатора. Эксперименты проводили при объемной скорости газовой смеси 1 мл/с, в интервале температур 20 -  $400^\circ\text{C}$ . Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью хромель-копелевой термопары, расположенной в центре каталитического слоя. Модельная смесь (производство ОАО "Линде Газ Рус") на основе газов квалификации «осч», имела следующий состав (об.%):  $\text{CO} - 3,0$ ;  $\text{O}_2 - 1,0$ ;  $\text{N}_2$  – баланс. Для измерения концентрации газов на выходе применялся газовый хроматограф Chrom-5 (набивная колонка, длина 5 м, внутренний диаметр 4 мм, фаза - молекулярные сита 13X, газ-носитель гелий, детектор – катарометр). Регенерация колонки при температуре  $160^\circ\text{C}$  проводилась в течение 90 мин. Обработку хроматографических пиков выполняли с помощью программы «Экохром».

### Экспериментальная часть

Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что состав синтезированных образцов соответствует заданному. Содержание никеля близко к расчетному количеству 20 мас. % в пересчете на металл.

На рисунке 1 представлена зависимость конверсии метана в присутствии синтезированных катализаторов от температуры. Из результатов эксперимента следует, что наименее активным является катализатор  $\text{Ni/CeO}_2$ . В данном случае максимальная степень окисления метана 75% достигается при  $630^\circ\text{C}$ , при дальнейшем повышении температуры наблюдается небольшое снижение конверсии, что, по-видимому, является результатом

протекающего процесса спекания вследствие воздействия высокой температуры (кривая *з*, рис.1). Для допированного образца  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$  наблюдается незначительное увеличение активности: конверсия 79 % достигается при температуре  $610^\circ\text{C}$  (кривая *в*, рис.1). Однако несмотря на проведенное допирование ионами  $\text{Zr}^{+4}$  не происходит увеличения термической устойчивости, характерной для цирконийсодержащих композиций.

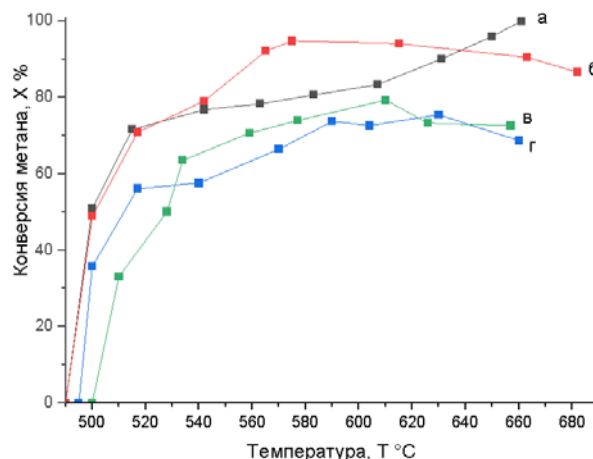


Рис. 1 Зависимости конверсии метана от температуры: а -  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$ ; б -  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ; в -  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ ; г -  $\text{Ni/CeO}_2$

Также, как и для образца  $\text{Ni/CeO}_2$  наблюдается снижение активности. В то время как катализатор  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  демонстрирует конверсию 100 % при температуре  $660^\circ\text{C}$ , что несомненно указывает на целесообразность проведения допирования диоксида церия ионами  $\text{Zr}^{+4}$  и  $\text{Sn}^{+2}$  (кривая *а*, рис.1). Сопоставительный анализ активности образцов  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  (кривая *б*, рис. 1) показал преимущество церийсодержащей композиции, что связано с проявлением носителем собственной каталитической активности. Следует отметить, что для образца  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  наблюдается достаточно высокая конверсия 94% при температуре  $580^\circ\text{C}$ , однако при дальнейшем увеличении температуры наблюдается уменьшение активности, что, очевидно, обусловлено протекающим процессом спекания образца.

Результаты исследования фазового состава синтезированных катализаторов, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали присутствие двух фаз – диоксида церия и металлического никеля. В данном случае для многокомпонентных носителей происходит формирование твердого раствора на основе кристаллической решетки диоксида церия.

Методом СЭМ было проведено исследование морфологии наиболее активных образцов  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  до и после проведения каталитических измерений. Размер частиц никеля на поверхности катализатора  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  составляет 0,05 мкм, что существенно ниже, чем для образца  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  (0,1 мкм). Наблюдаемый эффект

обусловлен кристаллической структурой носителя – церийсодержащего твердого раствора. В обоих случаях отмечается укрупнение частиц металлического никеля, что, как уже отмечалось ранее, является следствием воздействия высоких температур. Для образца  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  характерно сохранение более высокой дисперсности никеля. После проведения каталитического теста на поверхности  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  наблюдается укрупнение частиц до 0,25 мкм. В то время как для  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  наряду с крупными частицами (0,25 мкм) отмечается присутствие большого количества более мелких частиц размером менее 0,1 мкм.

Результаты исследования текстурных характеристик синтезированных образцов  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  до и после каталитических тестов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов  $\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$

Образец	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм
До катализа			
$\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	20,1	0,039	3,8
$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$	127,5	0,233	3,6
После катализа			
$\text{Ni/Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,05}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_2$	17,1	0,039	3,7
$\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$	117,4	0,378	10,9

Удельная поверхность катализатора на основе оксида алюминия в почти в 7,5 раз больше удельной поверхности церийциркониевого образца, что

объясняет его высокую активность при относительно низкой температуре. Однако после проведения опыта его пористая структура претерпевает значительные изменения.

### Заключение

В данной работе были синтезированы твердые растворы на основе кристаллической решетки диоксида церия и образцы сравнения, где в качестве носителей применяли  $\text{CeO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Благодаря проведенным исследованиям, показана целесообразность проведения допирования диоксида церия ионами  $\text{Zr}^{+4}$  и  $\text{Sn}^{+2}$ , что приводит к увеличению каталитической активности в реакции кислородной конверсии метана и повышению термической устойчивости. Также возможно применение выбранной композиции в качестве вторичного носителя для катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Список литературы

1. Дедов, А.Д. Кислородная и углекислотная конверсия метана в синтез-газ на новых катализаторах Ni-Co/MFI / А.Д. Дедов // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58, № 2. – С. 156-166.
2. Du X., Zhang D., Shi L., Gao R., Zhang J. Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO<sub>2</sub> Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane // Journal of Physical chemistry C. – 2012. – V.116. – P. 10009-10016.
3. Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. Основы технологии катализаторов гетерогенных процессов: учеб. пособие – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 120 с.



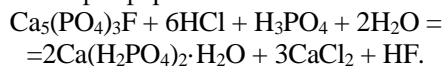
УДК 661.152.32, 661.155.3

Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А.

**Расчетно-графический анализ процесса перекристаллизации технического монокальцийфосфата****Костанов Илья Максимович**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Сибирякова Ирина Борисовна**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 .*Образцы технического монокальцийфосфата, полученные из бедного фосфорита Вятско-Камского месторождения по рециркуляционной технологии, очищены методом перекристаллизации до показателей, соответствующих качеству продукта сельскохозяйственного назначения – обогащенного ( $P_2O_5=29,4\%$  мас.) и кормового ( $P_2O_5=49,1\%$  мас.) монокальцийфосфата. Теоретическое представление о составе продуктов получено с помощью балансовых расчетов с использованием диаграммы системы  $CaO-P_2O_5-H_2O$ , реальный состав продуктов получен с помощью методов физико-химического анализа.***Ключевые слова:** фосфатное сырье, монокальцийфосфат, перекристаллизация, рециркуляционная технология, диаграмма растворимости.**Computational and graphical analysis of the recrystallization process of technical monocalcium phosphate**Kostanov I.M.<sup>1</sup>, Sibiryakova I.B.<sup>1</sup>, Pochitalkina I.A.<sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.*Samples of technical monocalcium phosphate, derived from the poor of phosphorite Vyatsko-Kamskiy Deposit on recycling technology, purified by the method of recrystallization to the indicators corresponding to the quality of the product for agricultural purposes – enriched ( $P_2O_5=29,4\%$  wt.) and feed ( $P_2O_5=49,1\%$  wt.) the monocalcium phosphate. The theoretical understanding of the composition of the products obtained using balance calculations using a diagram of the system  $CaO-P_2O_5-H_2O$ , the actual composition of the products obtained by methods of physicochemical analysis.***Keywords:** phosphate raw materials, monocalcium phosphate, recrystallization, recycling technology, solubility diagram.

Монокальцийфосфат (МКФ) –  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , благодаря химическому составу ( $CaO = 24\%$  мас.,  $P_2O_5 = 46\%$  мас.) крайне востребован не только в сельском хозяйстве, где применяется для нормального развития растений, но и в животноводстве, где используется в качестве кормовой добавки [1]. Традиционная технология его получения заключается в разложении апатитового концентрата или известняка соответственно серной или фосфорной кислотой. Такие способы получения кормового продукта распространены и просты в аппаратурном оформлении [2,3], однако они не лишены недостатков: разложение апатитового концентрата серной кислотой сопровождается получением отхода – фосфогипса [4], при использовании известняка возникает проблема пенообразования и повышенного расхода дорогостоящей фосфорной кислоты [5].

В целях получения дешевых продуктов: МКФ – обогащенного ( $P_2O_5=29,4\%$  мас.) и кормового ( $P_2O_5=49,1\%$  мас.) локального применения исследуется возможность использования бедных региональных фосфоритов:



В частности, из фосфорита Вятско-Камского месторождения, с использованием соляной и фосфорной кислот на основе балансовых расчетов с использованием диаграммы системы  $CaO-P_2O_5-H_2O$

получены координаты теоретического состава продуктов для разных областей применения.

На рисунке 1 построена диаграмма растворимости системы  $CaO-P_2O_5-H_2O$  при температуре  $45^\circ C$ . Координаты точки F соответствуют содержанию основных компонентов в фосфорите  $P_2O_5=23,4\%$  мас. и  $CaO=36,3\%$  мас. Точка M соответствует теоретическому  $Ca(H_2PO_4)_2$ , Mw –  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ , D – дикальцийфосфату ( $Ca(HPO_4)_2$ ).

Реакция взаимодействия фосфорной кислоты (К) с концентрацией  $P_2O_5=44\%$  мас. и фосфорита (F) Вятско-Камского месторождения начинается при  $T=45^\circ C$ . Жидкая фаза постепенно насыщается образующимся монокальцийфосфатом (М) и становится насыщенной им в точке 1 на изотерме растворимости (Е). Далее разложение идет в поле 1ЕМ, где по мере протекания реакции происходит кристаллизация монокальцийфосфата из насыщенного раствора. Разложение может продолжаться с удовлетворительной скоростью вплоть до точки 2. Точка 3 соответствует теоретически полному разложению фосфорита и максимальному выходу  $Ca(H_2PO_4)_2$ .

По результатам химического анализа серии из 28 образцов МКФ сельскохозяйственного назначения (МКФт) на диаграмме растворимости отмечена точка Мт соответствующая усредненному составу 28 образцов МКФт. Вследствие наличия примесей ( $Fe^{3+}$ ,



$Al^{3+}$ ,  $SiO_2$  и т.д.) в исходном сырье, точка  $M_T$  находится ниже линии получения МКФ (KF).

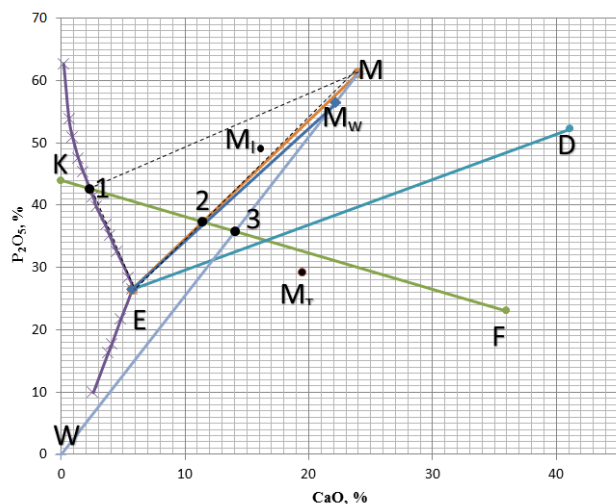


Рисунок 1. Графическое представление процесса получения монокальцийфосфата на диаграмме  $CaO-P_2O_5-H_2O$  ( $T=45^\circ C$ )



Рисунок 2. Структурная схема очистки технического монокальцийфосфата

Учитывая, что Вятско-Камский фосфорит содержит значительное количество инертного балласта  $SiO_2$ , его выделение из продукта сельскохозяйственного назначения промывкой и фильтрацией обеспечило повышение содержания питательного компонента  $P_2O_5$ . Далее, МКФ направлялся на очистку от соединений  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  методом перекристаллизации. Состав полученного продукта соответствует качеству кормового монокальцийфосфата ГОСТ – 23999-80 (% мас.):  $P_2O_5=49,1 \pm 5,8$ ;  $Ca^{2+}=16,1 \pm 2,9$ ;  $Mg^{2+}=1,3 \pm 0,9$ ;  $Fe^{3+}=0,07 \pm 0,05$ ;  $Al^{3+}=0,5 \pm 0,2$  [6].

Предложены структурная и технологическая схемы получения продуктов сельскохозяйственного назначения – обогащенного ( $P_2O_5=29,4$  % мас.) и кормового ( $P_2O_5=49,1$  % мас.) монокальцийфосфата. Практический коэффициент разложения сырья составляет 88%, что соответствует верхней границе регламентируемого показателя свежеприготовленного продукта. В процессе складского дозревания, благодаря кислой реакции МКФ ( $pH=3,01$ ) обеспечивается повышение Кр вплоть до 97%, такое значение объясняется наличием полуторных оксидов ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ), входящих в состав Вятско-Камского фосфорита.

#### Литература

1. Журова, В. Г., Светличная М. С. Изучение влияния ионов калия, кальция и магния на рост и

Все образцы были подвержены очистке методом изотермической перекристаллизации от соединений  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , усредненный состав очищенных образцов  $Ca(H_2PO_4)_2$  соответствует точке  $M_i$ , которая находится в области кристаллизации (EM1), что свидетельствует об отсутствии дикальцийфосфата (D) в процессе получения МКФ.

Выполнен расчетно-графический анализ процесса получения монокальцийфосфата с использованием сырья Вятско-Камского месторождения с содержанием (% мас.):  $P_2O_5=23,4$ ;  $CaO=36,3$ ;  $Fe^{3+}=5,4$ ;  $Al^{3+}=2,9$ ;  $Mg^{2+}=0,7$  и смеси кислот ( $HCl=20$  % мас.,  $H_3PO_4=44$  %  $P_2O_5$ ).

С использованием метода изотермической перекристаллизации рассмотрена возможность очистки технического продукта до качественных показателей  $Ca(H_2PO_4)_2$ , соответствующих кормовому монокальцийфосфату, отвечающему требованиям ГОСТ (23999-80).

Перекристаллизация проводилась за счет упаривания растворителя ( $PP\ Ca(H_2PO_4)_2=1 \cdot 10^{-3}$ ) [7] в соответствии со схемой процесса очистки, представленной на рисунке 2.

развитие растений // Достижения науки и образования. 2018. № 14(36). С. 13-15.

2. Duc, Ta. Preparation of feed-grade monocalcium phosphate by crystallization in aqueous medium: calculation and experiments // Vietnam Journal of Science and Technology. 2021. Vol. 59, № 5. P. 549-596.

3. Хошимов И. Э., Алимов У. К., Намазов Ш. С., Сейтназаров А. Р. Разработка технологии производства гранулированного кормового монокальцийфосфата на основе извести и термической фосфорной кислоты // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2022. № 10(103). С. 9-13.

4. Avsar C., Gezerman A. Industrial Waste Management: Economical Benefits of the Resource Utilization of Phosphogypsum // International Journal of Industrial Marketing. 2022. Vol. 7. № 1. P. 1-9.

5. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. — М.: Минприроды России; МГУ имени М.В.Ломоносова, 2022. — 572 с.

6. Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Почиталкина И.А. Получение  $Ca(H_2PO_4)_2$  рециркуляционным способом из низкокачественных природных фосфатов // Успехи в химии и химической технологии, 2021. Т. 35. № 6(241). С. 101-102.

7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

УДК 66.081.32; 66.087.4; 546.723

Кошелева А.В., Стоянова А.Д., Мухин В.М.

## Извлечение неорганических загрязнителей из водных растворов на модифицированном угле MeКС

Кошелева Александра Викторовна, студент магистратуры 1 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru).

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Мухин Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов

АО «ЭНПО «Неорганика»

Россия, г. Электросталь, 144001, ул. Карла Маркса, д. 4

*Проведено модифицирование 10% раствором КОН и 5% раствором спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) активированного угля MeКС и определены его текстурные характеристики. Экспериментально изучен сорбционный процесс очистки водных растворов от ионов меди (II) и железа (III) на модифицированном гранулированном активированном угле марки MeКС.*

*Ключевые слова: железо, медь, углеродные материалы, модифицирование, активированный уголь, водные растворы, сорбция.*

## EXTRACTION OF INORGANIC POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON MODIFIED COAL MEKS

Kosheleva A.V.<sup>1</sup>, Stoyanova A.D.<sup>1</sup>, Muchin V.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal, Russian Federation

*Activated carbon MeKS was modified with 10% KOH solution and 5% alcohol solution (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) and its textural characteristics were determined. The sorption process of purification of aqueous solutions from copper (II) and iron (III) ions on modified granular activated carbon of the MeKS brand was experimentally studied.*

*Keywords: iron, copper, carbon materials, modification, activated carbon, aqueous solutions, sorption.*

### Введение

Вода является ценным и наиболее распространенным сырьевым ресурсом. Вода также является главным компонентом организма человека и среды его обитания. В результате исследований доказано, что здоровье человека находится в прямой зависимости от качества потребляемой воды. Таким образом, загрязненная вода – один из основных факторов ухудшения здоровья человека.

Металлы являются одними из главных неорганических загрязнителей пресных и морских вод. Тяжелые металлы как загрязняющие вещества стоят на втором месте после пестицидов по токсикологическим оценкам «стресс-индексов». Одними из таких металлов являются железо и медь.

Чрезвычайное разнообразие состава, свойств и расходов сточных вод промышленных предприятий в каждом конкретном случае приводит к необходимости применения разнообразных и специфических методов и сооружений по их очистке.

Очистка сточных вод в частности методом сорбции на различных активированных углях является одним из наиболее универсальных и эффективных способов очистки сточных вод от ионов меди (II) и железа (III). Данный метод извлечения позволяет достичь высокой степени очистки при минимальных затратах времени и энергоресурсов.

Цель данной работы заключалась в исследовании сорбционного метода очистки водных растворов, содержащих ионы меди и железа, в присутствии модифицированного активированного угля MeКС.

### Методическая часть

Объектом исследований являлись водные растворы, содержащие ионы железа (III) и ионы меди (II).

В качестве сорбента в работе использовался гранулированный активированный уголь марки MEKS, модифицированный 10% раствором гидроксида калия и 5% раствором спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Модификация гранулированного активированного угля марки MeКС проводилась следующим образом:

1. Готовился водно-спиртовой раствор модифицирующего реагента, содержащий 10% КОН и 5% спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

2. В раствор вносилась рассчитанная навеска активированного угля марки MeКС.

3. Полученная суспензия выдерживалась в течении заданного времени (24 часа) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с якорем.

4. По истечению заданного времени уголь отделяли от раствора на устройстве вакуумного фильтрования.

5. После отделения угля от раствора уголь промывали дистиллированной водой и сушили в течении 3 часов в сушильном шкафу при температуре 110-120 °С.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельная поверхность была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении  $P/P_0=0,2$ .

Сорбционные исследования проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании двух модельных растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (100 мг/л) и ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (100 мг/л), с сорбентом в течении определенного времени в соотношении АУ : раствор – 1:125. По истечению времени раствор отстаивали и фильтровали (фильтр «Синяя лента»). Из полученного фильтрата готовили пробу для определения остаточной концентрации ионов меди (II) и ионов железа (III) на спектрофотометре СФ-2000. Количественное определение железа осуществлялось по методике ПНД Ф 14.1:2.50- 96, меди – по ГОСТу 43388 – 72.

Эффективность сорбционного извлечения  $\alpha$ , % ионов железа (III) и ионов меди (II) рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $c_1$  – начальная и конечная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , мг/л.

#### Экспериментальная часть

По проведенным исследованиям текстурных характеристик модифицированного активированного угля марки МеКС была определена изотерма адсорбции-десорбции азота на образцах частиц МеКС при температуре 77 К (Рисунок 1). Проведено сравнение текстурных характеристик модифицированного и немодифицированного АУ марки МеКС (Таблица 1).

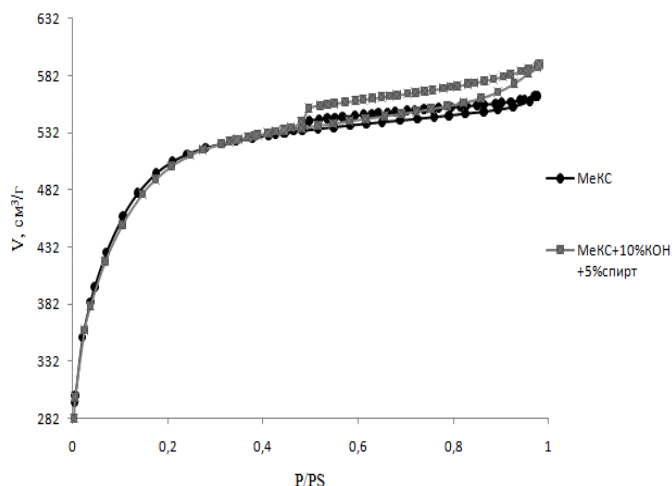


Рис. 1. Изотерма сорбции азота при 77 К на активированном угле МеКС и на модифицированном угле МеКС

Полученные изотермы относятся к I типу по классификации Брунауэра. Наличие петли гистерезиса свидетельствует о таком явлении как капиллярная конденсация, которая протекает в мезопорах. Соответственно, можно утверждать, что уголь имеет смешанную пористую структуру: он имеет и мезопоры, и микропоры.

На основе выше приведенных изотерм были рассчитаны текстурные характеристики активированных углей (Таблица 1).

По полученным текстурным характеристикам модифицированный активированный уголь МеКС обладает большим суммарным объемом пор, по сравнению с АУ МеКС, но обладает меньшей удельной поверхностью и меньшим объемом микропор.

Проведенные эксперименты сорбции позволили установить оптимальное время достижения равновесия сорбционного извлечения железа (III) и меди (II) из водных растворов на гранулированном активированном угле МеКС, модифицированном 10% раствором КОН и 5% раствором спирта (Рисунок 2).

Таблица 1. Основные характеристики пористой структуры активированного угля МеКС и модифицированного активированного угля МеКС

№	Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{мс}$ , нм
1	МеКС	1559	0,872	0,796	3,95
2	МеКС+10%КОН+5%спирт	1507,647	0,9158	0,690	3,940

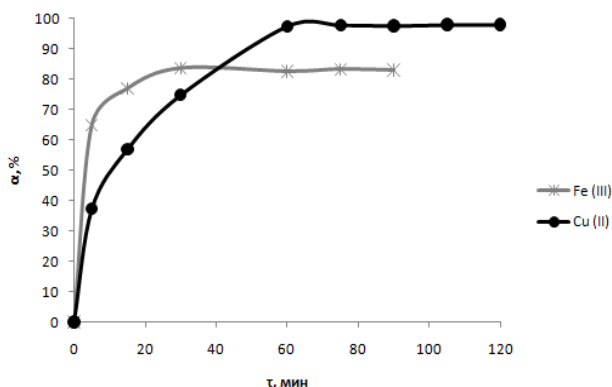


Рис. 2. Кинетическая зависимость степени извлечения ионов меди (II) и железа (III) из водных растворов на гранулированном модифицированном активированном угле МЕКС методом сорбции. Условия эксперимента:  $pH = 3$ ,  $c(Cu^{2+}) = 100$  мг/л,  $c(Fe^{3+}) = 100$  мг/л,  $V_{p-ров} = 125$  мл,  $m$  (МЕКС) = 1 г

Проведенные исследования в статических условиях показали, что равновесие для раствора, содержащего ионы меди (II), достигается в течение 60 мин: значение степени извлечения – 97,5 %. При дальнейшем увеличении времени до 120 мин степень извлечения ионов меди (II) не превышала 98 %.

Равновесие раствора, содержащего ионы железа (III), достигается в течение 30 мин: значение степени извлечения – 83,7 %. При дальнейшем увеличении времени до 90 мин степень извлечения ионов железа (III) не превышала 84 %.

Из полученных экспериментальных данных можно отметить, что при сорбционном извлечении ионов железа (III) на модифицированном активированном угле МЕКС равновесие раствора достигается быстрее, чем при извлечении ионов меди (II), однако достигнутое за 90 минут значение степени извлечения невелико. Равновесие раствора, содержащего ионы меди (II), достигается за 60 минут сорбции, а степень извлечения при этом достигает 97,5%.

### Заключение

Исследования текстурных характеристик модифицированного угля марки МЕКС выявили увеличение общего объема пор сорбента, по сравнению с АУ МЕКС.

Экспериментальные исследования извлечения ионов меди (II) и железа (III) позволили заключить, что метод сорбции на модифицированном угле МЕКС позволяет извлекать ионы меди (II) на 83%, а ионы железа (III) на 98%.

Таким образом, модифицированный АУ МЕКС проявил большую сорбционную способность в системе содержащей ионы меди (II).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-002.*

УДК 631.851

Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А.

**Энергосберегающий режим выщелачивания РЗЭ из природных фосфатов**

**Лихошерст Алексей Евгеньевич**, аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; E-mail: [alihosherst@inbox.ru](mailto:alihosherst@inbox.ru)

**Почиталкина Ирина Александровна**, д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

*Установлены принципиальные отличия кинетических кривых извлечения РЗЭ из ортофосфатов кальция осадочного и магматического происхождения, заключающиеся в экстремальном и монотонном характере зависимостей соответственно. Экстремальный характер зависимостей дает теоретическую возможность извлечения РЗЭ при не полной переработки фосфатного сырья.*

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, азотнокислотная экстракция, извлечение, фосфорит, апатит.

**ENERGY-SAVING MODE OF REE LEACHING FROM NATURAL PHOSPHATES**

Likhosherst Aleksey Evgenievich, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

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

*The principal differences between the kinetic curves of extraction of REE from calcium orthophosphates of sedimentary and magmatic origin, consisting in the extreme and monotonic nature of the dependencies, respectively, are established. The extreme nature of the dependencies makes it theoretically possible to extract REE with incomplete processing of phosphate raw materials.*

**Keywords:** rare earth elements, nitric acid extraction, extraction, phosphorite, apatite.

Лидером производства и доставки РЗЭ на мировом рынке является Китай, сырьевую основу которой бастнезитов с высоким содержанием лантаноидов цериевой группы, а также ионно-адсорбционных глин содержащие среднетяжелые лантаноиды [1]. Основным и единственным источником редкоземельной продукции в России является лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения Мурманской области, что составляет около одного процента от мировой добычи.

Другие месторождения на территории РФ не разрабатываются из-за отсутствия на настоящий момент действенных технологий переработки. Осложнение вносит внешнеполитическая ситуация, основанная на санкционной политике западных стран, а также нацеленность России на импортозамещение. Таким образом, перспективным направлением является поиск альтернативных источников РЗЭ, способных развитию редкоземельной промышленности.

Фосфатные руды содержат в своем составе в среднем 1,0% мас. Фосфатное сырье по своему происхождению различаются на осадочные (фосфориты) и магматические (апатиты). Промышленная эксплуатация апатитов Хибинского месторождения Мурманской области объясняется сравнительно высоким содержанием  $P_2O_5$  (13,2 масс%), возможностью эффективного обогащения до 39,4%  $P_2O_5$  и его широким использованием в

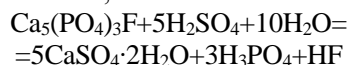
технологии ЭФК и продуктов на ее основе. По состоянию на 01.01.2021 балансовые запасы апатитовых руд составляют 830,1 млн т  $P_2O_5$ , фосфоритовых – 463,2 млн т  $P_2O_5$  [1].

В отличие от апатитов фосфориты крупнейших месторождений Вятско-Камского, Полпинского и Егорьевского характеризуются низким содержанием фосфора (4-15,2 масс%  $P_2O_5$ ) и являются труднообогатимыми [1, 2, 3]. К числу сопутствующих примесей относятся редкоземельные элементы, изоморфно замещающие кальций в структуре апатита или его включениях [4]. Использование РЗЭ приводит к увеличению их содержания в окружающей среде [5, 6], а наличие у них радиоактивных изотопов и примесей радиоактивных элементов в минералах [7,8] приводит к необходимости контроля радиационной безопасности. Вместе с тем, содержание РЗЭ в земной коре не превышает 0,015 масс% [9–12]. Наиболее распространёнными элементами являются церий и лантан, а наименее распространённым является прометий. Согласно независимым исследованиям [9, 13-17], главными источниками перехода РЗЭ в почву являются производство и применение минеральных фосфорсодержащих удобрений. Длительное использование их на несменяемых грунтах в целях повышения эффективности сельскохозяйственного производства создает риски аккумуляции РЗЭ в почве и выращиваемых культурах [10, 18, 19].

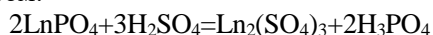
Таблица 1. Запасы РЗЭ и объемы их добычи в мире [1]

Страна	Запасы, млн. т.	Доля в мировых запасах, %	Добыча в 2020 г., тыс. т.	Доля в мировой добычи, %
Китай	44	35,5	140	58,4
США	1,4	1,1	38	15,8
Россия	19,3	15,6	2,7	1,1
Мир	124	100	239,7	100

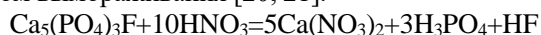
Стандартная технология переработки фосфатных руд базируется на получении экстракционной фосфорной кислоты в соответствии с реакцией взаимодействия фторапатита с серной кислотой при температуре 80 °С или 110 °С по дигидратной или полуидратной схемам, соответственно:



В результате чего большая часть РЗЭ, экстрагированная из сырья, осаждается с фосфогипсом:



Многочисленные предпринимаемые попытки извлечения из него РЗЭ промышленного применения не получили [4]. Нитратный процесс вскрытия фосфатного сырья является более перспективным, обеспечивая возможность комплексной переработки, в этом случае примеси находятся в растворе, а эффективное отделение нитрата кальция возможно методом вымораживания [20, 21].



Попутное извлечение РЗЭ при переработке фосфатов обеспечивает экологическую безопасность промышленных схем, техногенная нагрузка от которых ежегодно увеличивается на 10–15 млн т. и к настоящему времени составляет более 200 млн т [4].

В этой связи выявление кинетических закономерностей извлечения РЗЭ в процессе азотнокислотной экстракции фосфатных руд различного генезиса является актуальным.

Объектами исследования являлись представительные образцы Хибинского апатитового концентрата (1) и фосфоритов Вятско-Камского (2) месторождений, физические свойства которых представлены в таблице 1 [22].

Количественное определение РЗЭ выполняли с помощью спектрофотометра СФ-2000 со спектральным диапазоном 190–1100 нм и допустимой погрешностью 0,2% и масс спектрометр Elan 6100 с диапазоном анализируемых масс от 2 до 270 а.е.м., разрешением 0,7 а.е.м., чувствительностью по In115  $3 \cdot 10^7$ .

Таблица 2. Физические свойства образцов фосфатного сырья [22]

Показатель	Значение	
	Фосфорит	Апатит
Природа происхождения	осадочное	магматическое
Цвет	серый	светло-серый
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,62	3,65
Насыпная плотность частиц, т/м <sup>3</sup>	1,30–1,40	1,65
- в уплотнённом состоянии	2,80–2,86	3,2–3,30
- в рыхлом состоянии	1,45–1,55	1,75–1,90
Твёрдость по шкале Мооса	2,5–5,0	5,5–6,0

Рассматривая преимущества азотнокислотного разложения необходимо отметить

вариативность оформления технологической схемы. Имея представление о характере кинетических зависимостей извлечения РЗЭ и основного компонента  $\text{P}_2\text{O}_5$  из минерального сырья целесообразно разделение потока, которое дает возможность отделение РЗЭ при не полном разложении сырья и частичном извлечении  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Процесс выщелачивания РЗЭ из природных фосфатов проводили в изотермических условиях при температуре 25 °С и постоянной скорости перемешивания равной 120 мин<sup>-1</sup>. Кинетические зависимости получали отбором проб из реактора в заданные моменты времени, обеспечивая торможение реакции в них разбавлением холодной водой ( $T=10$  °С), и последующим количественным анализом проб методом спектрофотометрии. Выбор аналитически контролируемых компонентов (РЗЭ и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) обусловлен необходимостью получения закономерности извлечения РЗЭ на фоне  $\text{P}_2\text{O}_5$  для определения теоретической возможности отделения потока при не полном извлечении  $\text{P}_2\text{O}_5$  с выделением максимального количества РЗЭ и возвратом потока для до извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Степень извлечения целевых компонентов рассчитывали по отношению содержания определяемых компонентов в жидкой и твердой фазе.

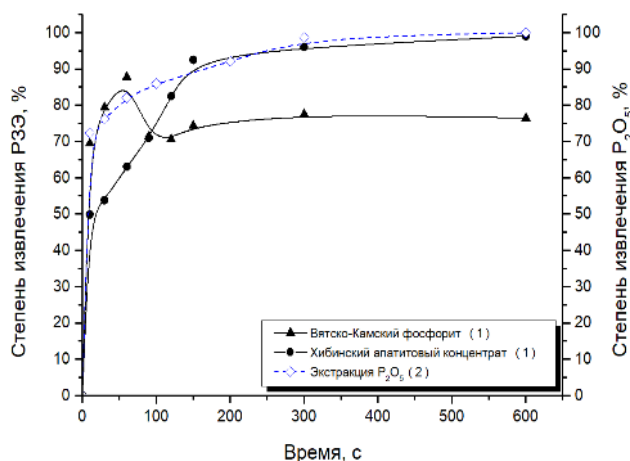


Рисунок 1. Извлечение РЗЭ и  $\text{P}_2\text{O}_5$  при азотнокислотной экстракции природных ортофосфатов кальция

Полученные данные, свидетельствуют о принципиальных отличиях в характере кривых экстракции РЗЭ. На фоне симбатных зависимостей степени извлечения контролируемых компонентов ( $\text{P}_2\text{O}_5$  и РЗЭ) характерных для апатита, кривая экстракции РЗЭ из фосфорита выражается экстремальной зависимостью. Максимальная степень извлечения РЗЭ достигается к первой минуте от начала процесса и составляет 87 %, при этом степень извлечения основного компонента  $\text{P}_2\text{O}_5$  составляет 85%. При выборе температурного режима процесса разложения исследуемых образцов азотной кислотой исходили из: 1 - высокой реакционной способности фосфоритов осадочного происхождения, обусловленной наличием примеси  $\text{CO}_3^{2-}$  и мезопористой структурой с диаметром пор 3.5–84 нм, позволяющим эффективно проводить реакцию энергосберегающем режиме без подвода тепла, 2 -



температурного режима стандартной азотнокислотной технологии разложения апатитов (45-55°C) для сопоставления кинетических экспериментальных данных и оценки перспективы комплексной переработки фосфатных руд.

Экспериментально установлен экстремальный характер зависимости РЗЭ при азотнокислотной экстракции фосфорита. Экстремум на кривой экстракции обеспечивает возможность контролируемого извлечения РЗЭ на первом этапе переработки фосфатной руды. Поскольку максимум экстракции РЗЭ соответствует не полному извлечению  $P_2O_5$  перспективно применение рециркуляционной технологии, предусматривающей возврат кислотной суспензии после отделения редкоземельного концентрата в голову процесса с целью повышения концентрации  $P_2O_5$  в удобрениях и снижения в них примесей РЗЭ от исходного содержания в руде. Это обеспечивает снижение региональной экологической нагрузки и загрязнение несменяемых грунтов редкими землями.

#### Список литературы:

- Петров Е. И. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году». Москва. 2021. 568 с.
- Коренькова Д.А. Удобрения, их свойства и способы использования. М.: Колос. - 1982. - 415 с.
- Андреев М.В, Бродский А.А., Забелешинский Ю.А., Зорина Е.А., Кленицкий А.И., Кочетков В.Н., Родин В.И., Эвенчик С.Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия. - 1987. - 464с.
- Будник В. А., Бобровский Р. И., Кондратьев А. С., Смаков М. Р. Способ переработки отходов фосфогипса с получением концентрата РЗЭ и гипса строительного // Патент RU 2708718 С1. Дата публикации: 11.12.2019.
- Chen X.-A., Cheng Y.-E., Rong Z. Recent results from a study of thorium lung burdens and health effects among miners in China // J. Radiol. Prot. 2005. V. 25. No. 4. P. 451-460. doi: 10.1088/0952-4746/25/4/007
- Lerat-Hardy A., Coynel A., Dutruch L., Pereto C., Bossy C., Gil-Diaz T., Capdeville M.-J., Blanc G., Schäfer J. Rare Earth Element fluxes over 15 years into a major European Estuary (Garonne-Gironde, SWFrance): Hospital effluents as a source of increasing gadolinium anomalies // Sci. Total Environ. 2019. V. 656. P. 409-420. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.343
- Massari S., Ruberti M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies // Resour. Policy. 2013. V. 38. No. 1. P. 36-43. doi: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001
- Лисаченко Э.П. Оценка радиологической значимости редкоземельных металлов, имеющих природные радиоактивные изотопы // Радиационная гигиена. 2013. Т. 2. № 6. С. 44-46
- Котельникова А. Д., Рогова О. Б., Столбова В. В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 1. С. 100-119. doi: 10.31857/s0032180x21010056
- Kastori R.R., Maksimović I.V., Zeremski-Škorić T.M., Putnik-Delić M.I. Rare earth elements: Yttrium and higher plants // Zbornik Matice Srpske Za Prirodne Nauke. 2010. No. 118. P. 87-98. doi: 10.2298/zmspn1018087k
- Liu C., Yuan M., Liu W.-S., Guo M.-N., Huot H., Tang Y.-T., Laubie B., Simonnot M.-O., Morel J.L., Qiu R.-L. Element case studies: rare earth elements // Agro mining: Farming for Metals, Mineral Resource Reviews. 2018. P. 297-308. doi: 10.1007/978-3-319-61899-9\_19
- Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571
- Borges R.C., Marques L.M., Mahler C.F., Bernedo A.V.B. Determination of the concentration of Ce, La, Sm and Eu in a phosphogypsum stack, in Imbituba city, Santa Catarina, Brazil // Eclética Química J. 2018. V. 43. №3. P. 37-44. doi:10.26850/1678-4618eqj.v43.3.2018.p37-44
- Волох А.А., Горбунов А.В., Гундорина С.Ф., Ревич Б.А., Фронтасьева М.В., Чен Сен Пал. Производство фосфорных минеральных удобрений как источник загрязнения окружающей среды редкоземельными элементами. Дубна: Объединенный институт ядерных исследований, 1989. 10 с.
- Von Tucher S., Schmidhalter U. Lanthanum uptake from soil and nutrient solution and its effects on plant growth // J. plant Nutr. soil Sci. 2005. V. 168. № 4. P. 574-580. doi:10.1002/jpln.200520506
- Abdel-Haleem A.S., Sroor A., El-Bahi S.M., Zohny E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis // Appl. Radiat. Isot. 2001. V. 55. № 4. P. 569-573 doi: 10.1016/S0 969-80 43(01)000 98-7
- Петренко Д. Б., Ерофеева К. Г., Окина О. И. Редкоземельные элементы в окружающей среде: концентрации, особенности геохимической миграции и методы определения (обзор) // Теоритическая и прикладная экология. 2022. № 1. С. 6-16. doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-006-016.
- Gorbunov A.V., Frontasyeva M.V., Gundorina S.F., Onischenko T.L., Maksjuta B. B., Pal C.S. Effect of agricultural use of phosphor gypsum on trace elements in soils and vegetation // Sci. Total Environ. 1992. V. 122. № 3. P. 337-346. doi:10.1016/0048-9697(92)90051-S
- Siddiqui M.H., Alamri S., Alsubaie Q.D., Ali H.M., Ibrahim A.A., Alsadon A. Potential roles of melatonin and sulfur in alleviation of lanthanum toxicity in tomato seedlings // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2019. V. 180. P. 656-667 doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.05.043
- Dostal J. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks // Resources. 2017. V. 6. P. 1-34. doi:10.3390/resources6030034
- Тураев Д. Ю, И. А. Почиталкина. Комплексная переработка отходов обогащения фосфатных руд // Теоретическая и прикладная экология. - 2021. - № 4. - С. 148-153. - doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-148-153.
- Почиталкина И. А., Лихошерст А. Е., Кондаков Д. Ф. Сравнительная оценка методов определения содержания редкоземельных элементов в фосфатном сырье // Цветные металлы. 2022. № 1. С. 44-48. doi: 10.17580/tsm.2022.01.05

УДК 669.71

Раш А.А., Сударикова Ю.В., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю.

### Перспективы переработки красного шлама

Раш Анастасия Антоновна – студент 4 года бакалавриата; [nastyarush17@gmail.com](mailto:nastyarush17@gmail.com)

Сударикова Юлия Вячеславовна – студент 1 года магистратуры, [sudarikovaiu@yandex.ru](mailto:sudarikovaiu@yandex.ru)

Конькова Татьяна Владимировна – д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

Либерман Елена Юрьевна – д. х. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [el-liberman@mail.ru](mailto:el-liberman@mail.ru)

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В представленной работе рассмотрены перспективы переработки красного шлама (отхода производства алюминия из природных бокситов Богородского месторождения) в катализаторы для процессов обезвреживания токсичных примесей в газовых и жидких средах. Методом кислотного выщелачивания с последующим переосаждением растворенных примесей карбонатом аммония и термообработкой получены каталитически активные материалы для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и окислительного обезвреживания сточных вод, содержащих токсичные органические вещества.*

*Ключевые слова: красный шлам, выщелачивание, переработка, функциональные материалы*

### Prospects for processing red sludge

Rush A. A., Sudarikova Yu. V., Kon'kova T. V., Liberman E. Yu.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology, Russia

125480, Moscow, 20 Geroev of Panfilovtsev str., [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

*In the present paper, the prospects of processing red sludge (waste of aluminum production from natural bauxite Bogorodskoye deposit) into catalysts for the neutralization of toxic impurities in gas and liquid media are considered. Catalytically active materials for purification of gas emissions from carbon monoxide and oxidative neutralization of wastewater containing toxic organic substances were obtained by method of acid leaching followed by re-precipitation of dissolved impurities with ammonium carbonate and heat treatment.*

*Keywords: red sludge, leaching, processing, functional materials*

### Введение

Красный шлам является твердым отходом промышленного процесса обработки боксита для поставки оксида алюминия в качестве сырья для электролиза алюминия (процесс Байера). Он накапливается в виде нерастворимого в воде остатка при извлечении алюминия в форме водорастворимого алюмината натрия  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  из бокситов с помощью каустической соды. Оставшийся красный шлам содержит соединения железа, алюминия и титана, а также различные соединения кремниевой кислоты. Характерный красный цвет обусловлен гидроксидами железа (III). Количество красного шлама на тонну произведенного алюминия зависит от качества используемого боксита: для тропических бокситов - 1,6 т, для европейских бокситов - 3,2-3,7 т влажного красного шлама [1].

С учетом постоянно возрастающего спроса на алюминий, производимого преимущественно по методу Байера, запасы данного отхода будут ежегодно увеличиваться. В настоящее время нет эффективной и рентабельной схемы промышленной переработки красного шлама, а большая его часть размещается на постоянное хранение в специализированных шламохранилищах, при этом оказывается существенное негативное влияние на окружающую среду, а в случае аварии возникают техногенные катастрофы, это связано с его высокой щелочностью рН от 10 до 13 [2].

Кратковременная опасность красного шлама обусловлена, прежде всего, содержанием коррозионного едкого натра. Долгосрочная опасность обусловлена содержанием тяжелых металлов, которое может достигать до 1% в зависимости от происхождения и типа бокситов. Токсичные компоненты, присутствующие в виде анионов, такие как фториды, арсенаты, хроматы и ванадаты, также могут быть вымыты из шлама. Гидроксид натрия, присутствующий в красном шламе, нейтрализуется сильным разбавлением или добавлением кислот, однако, в этом случае могут также образоваться растворимые соединения тяжелых металлов, что создает опасность для окружающей среды. Очевидно, полигоны красного шлама должны иметь как поверхностное покрытие, так и защиту от контакта с грунтовыми водами, во избежание гибели живых организмов и растительности. В большинстве случаев красный шлам остается в хранилищах в исходном виде без нейтрализации, либо подвергается частичной нейтрализации. Процесс комплексной переработки красного шлама является трудоемким и выделение из него ценных компонентов является актуальной задачей в настоящий момент. В мире ведутся интенсивные исследования по возможной переработке этого техногенного отхода в различные материалы [3-8]. В большинстве случаев он используется для строительных целей.



Целью данной работы является исследование возможности переработки красного шлама Богословского алюминиевого завода с целью получения функциональных материалов (катализаторов) для решения экологических задач, а именно очистки сточных вод и газовых выбросов от токсичных примесей.

### Экспериментальная часть

Для переработки красного шлама в катализаторы для окислительных процессов осуществляли кислотное выщелачивание из него растворимых компонентов, преимущественно ионов железа, а также ионов алюминия, присутствующих в отходе с последующим переосаждением гидроксидов металлов из полученного раствора. Красный шлак растворяли 20 % растворе соляной кислоты в течение 4 часов при температуре 80 °С. Образовавшийся раствор отделяли от нерастворившегося остатка с помощью вакуумного фильтрования. К полученному фильтрату добавляли раствор карбоната аммония в качестве осадителя. Образовавшийся в результате осадок гидроксидов металлов центрифугировали, высушивали при 110 °С, а затем прокаливали при температуре 500 °С в течение 4 часов.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью анализатора X-MAX Oxford Instruments в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Анализ проводили в 3–4 произвольно выбранных точках пробы с последующим усреднением результатов.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии содержание целевого компонента – железа в красном шлаке составляет 35 мас.% и является максимальным по отношению к другим металлам (табл. 1). Проведение кислотной обработки красного шлама сопровождается частичным

растворением материала, в результате которого происходит переход ионов металлов в жидкую фазу. В результате осаждения ионов железа из раствора выщелачивания карбонатом аммония содержание его в образце возрастает в 1,5 раза и составляет 55 мас.%.

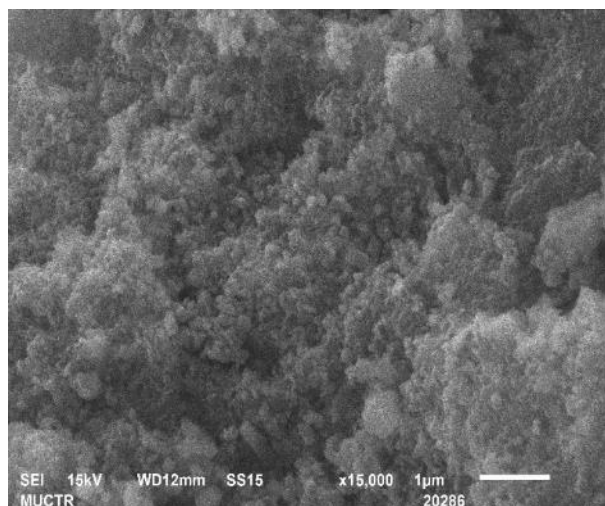
Согласно результатам анализа раствора кислотного выщелачивания на содержание ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии, которые осуществляли на спектрометре Квант-АФА Кортэк, в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, степень извлечения железа в раствор составляет порядка 75 мас.%.

Морфологию поверхности синтезируемых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6510 LV JEOL в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Микрофотографии поверхности образцов были получены при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью детектора вторичных электронов.

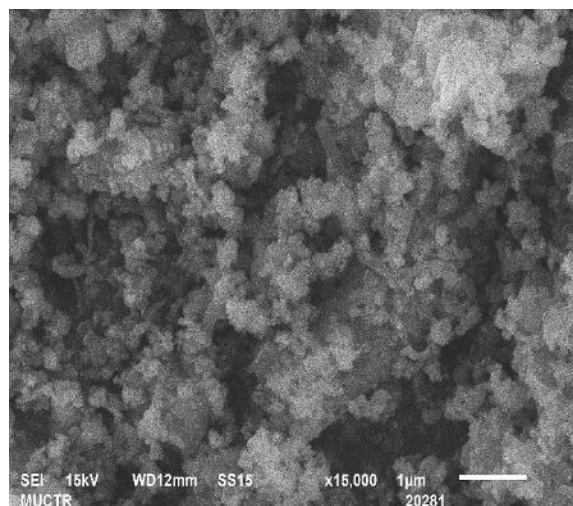
Сопоставительный анализ морфологии образцов исходного красного шлама, а также материала, полученного в результате переосаждения по данным электронной микроскопии показал следующее (рис. 1). Для исходного материала характерно присутствие мелкодисперсных частиц сферической формы, размер которых составляет 0,2–0,3 мкм и которые расположены на поверхности крупных агломератов. На микроснимках переосажденного материала наблюдается присутствие частиц размером 0,1–0,2 мкм формы, близкой к сферической, однако также присутствуют частицы, имеющие пластинчатую морфологию, размером 3 мкм, которые можно отнести к соединениям алюминия, находящимся в составе образцов.

Таблица 1. Элементный состав образцов, масс.%

Образец	Fe	Al	Si	Ca	Ti	S	Cl	Na	O
Исходный	35,2	4,06	6,65	2,21	3,33	0,51	5,42	1,93	40,69
Переосажденный	55,17	2,50	1,58	0,86	0,82	0,20	0,87	-	38,00



а)



б)

Рис. 1. Микрофотографии исходного образца красного шлама (а) и материала, полученного в результате переработки красного шлама (б)

Текстурные характеристики образцов (табл. 2) рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , полученных на установке Nova 1200e Quantachrom. Удельную поверхность  $S_{уд}$  материалов рассчитывали методом БЭТ, суммарный сорбционный объем пор  $V_{\Sigma}$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,99. Средний диаметр мезопор  $D_{ме}$  – методом БДХ по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 часов.

Видно, что в результате переосаждения удельная поверхность полученного материала возрастает в два раза по сравнению с исходным красным шламом. Кроме того, пористая структура материала становится мономодальной с преимущественным размером пор 4,76 нм в отличие от бипористой структуры необработанного образца.

Таблица 2. Текстурные характеристика катализаторов

Образец	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{ме}$ , нм
Исходный	48,5	0,192	6,92; 3,78
Переосажденный	98,4	0,154	4,76

Измерение каталитической активности полученных материалов в газовой фазе проводили на газовом хроматографе CHROM-5 проточным методом. В качестве модельной газовой смеси использовали  $\text{CO}-1\%$ ;  $\text{O}_2-8\%$  в азоте, объемная скорость модельной смеси составляла 60 мл/мин. Измерение проводили в температурном интервале  $150-650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Каталитическую активность образцов в водной фазе исследовали в реакции окисления органического моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода. Об активности катализаторов судили по обесцвечиванию раствора красителя за счет разрушения хромофорной азогруппы и уменьшению оптической плотности раствора при длине волны 517 нм с помощью спектрофотометра Юнико. Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла 25 мг/л, содержание катализатора – 3 г/л, температура опыта –  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , значение pH -3.

Исходный термообработанный при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  красный шлам проявляет каталитическую активность при температурах выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , так полупревращение монооксида углерода (50% конверсия) достигается при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образец красного шлама, подвергнутый кислотному выщелачиванию демонстрируют более высокую активность. В данном случае 50% конверсия имеет место при температуре  $473\text{ }^{\circ}\text{C}$ , величина конверсии 90% достигается при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Окислительная конверсия красителя кармуазина в водном растворе в присутствии полученного

катализатора составила 97-99% в течении 20 циклов повторного использования катализатора. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии, устойчивость катализатора в отношении вымывания активного компонента – ионов железа в раствор оставалась на высоком уровне. Концентрация ионов железа в водном растворе после окислительной деструкции красителя составляла 0,12-0,20 мг/л и не превышала предельно допустимую концентрацию (0,3 мг/л).

#### Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что для осуществления рециклинга красного шлама в катализаторы для окислительных процессов следует проводить кислотное выщелачивание растворимых компонентов с последующим переосаждением карбонатом аммония малорастворимых соединений железа и алюминия с последующей термической обработкой. Полученный материал проявляет активность в качестве катализаторов для окисления монооксида углерода и катализаторов типа Фентона для окислительной деструкции органических примесей в сточных водах.

#### Список литературы

1. Зиновеев Д.В., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Коваленко Л.В., Леонтьев Л.И. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 11. С.843-858.
2. Красные шламы – свойства, складирование, применение / В. И. Корнеев, А. Г. Суус, А. И. Цеховой. М.: Металлургия, 1991. 144 с.
3. Liu Y., Lin C., Wu Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method //Journal of Hazardous materials. 2007. V. 146. №. 1-2. P. 255-261.
4. Klauber C., Gräfe M., Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization //Hydrometallurgy. 2011. V. 108. №. 1-2. P. 11-32.
5. Rai S., Wasewar K.L., Lataye D.H., Mukhopadhyay J., Yoo C.K. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology //International Journal of Environmental Science and Technology. 2013. V. 10. №. 2. P. 305-314.
6. Snars K., Gilkes R.J. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications //Applied clay science. 2009. V. 46. №. 1. P. 13-20.
7. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Pontikes Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review //Journal of Cleaner Production. 2015. V. 99. P. 17-38.
8. Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review //Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. V. 2. №. 4. P. 365-386.

УДК 66.099.5

Савинская Е.А., Буйко М.С., Митрошина А.А., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

### **Углеродно-минеральные материалы на основе монтмориллонитовой глины как катализаторы разложения неионогенных поверхностно-активных веществ пероксидом водорода в водных растворах**

Савинская Елизавета Андреевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;  
Буйко Марина Сергеевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;  
Митрошина Арина Андреевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;  
Фидченко Михаил Михайлович, инженер I категории РХТУ им. Д.И. Менделеева;  
Алехина Марина Борисовна д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, [mbalekhina@yandex.ru](mailto:mbalekhina@yandex.ru)  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Синтезированы образцы углеродно-минерального катализатора на основе природной глины для окислительной деструкции органических примесей пероксидом водорода в сточных водах. В качестве гидрофобизатора глины были использованы шинная крошка, рисовая шелуха и др. Для увеличения каталитической активности в реакции разложения  $H_2O_2$  образцы были модифицированы ионами  $Fe^{2+}$ . При использовании модельных растворов в динамических условиях в присутствии образцов было проведено каталитическое разложение неонла АФ 9-10 пероксидом водорода. Наилучший результат был получен в присутствии образца углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки с содержанием железа 11,25 мас. %. Степень разложения составила 98 % за 30 мин контакта.*

*Ключевые слова: монтмориллонитовая глина, шинная крошка, рисовая шелуха, углеродно-минеральные материалы, каталитическое разложение органики пероксидом водорода в воде*

### **Carbon-mineral materials based on montmorillonite clay as catalysts for decomposition of nonionic surfactants by hydrogen peroxide in aqueous solutions**

Savinskaya E.A., Buiko M.S., Mitroshina A.A., Fidchenko M.M., Alekhina M.B.

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

*Samples of a carbon-mineral catalyst based on natural clay for the oxidative destruction of organic impurities by hydrogen peroxide in wastewater have been synthesized. Tire chips, rice husks, etc. were used as a clay water repellent. To increase the catalytic activity in the  $H_2O_2$  decomposition reaction, the samples were modified with  $Fe^{2+}$  ions. When using model solutions under dynamic conditions in the presence of samples, the catalytic decomposition of neonol AF 9-10 with hydrogen peroxide was carried out. The best result was obtained in the presence of a sample of a carbon-mineral catalyst based on natural clay and tire crumb with an iron content of 11.25 wt. %. The degree of decomposition was 98% in 30 minutes of contact.*

*Keywords: montmorillonite clay, tire chips, rice husk, carbon-mineral materials, catalytic decomposition of organic matter by hydrogen peroxide in water*

#### **Введение**

Очистка промышленных сточных вод от токсичных органических соединений является одной из главных проблем охраны окружающей среды. Существуют различные методы очистки промышленных сточных вод. Наиболее распространены сорбционные технологии с использованием активированных углей. Производство в Российской Федерации активированных углей в настоящее время недостаточно для покрытия всех потребностей. Поэтому разработка новых углеродно-минеральных адсорбентов и носителей катализаторов из доступного сырья для очистки сточных вод от ПАВ заслуживает особого внимания и является актуальной задачей. Большой интерес для использования в качестве носителей катализаторов окислительного

разложения органических веществ пероксидом водорода вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы, получаемые на основе природных глин [1–3].

Шинная крошка имеет в своем составе около 90 мас. % углерода, что делает ее потенциальным сырьем для модифицирования углеродом поверхности катализаторов минеральной природы [4]. Рисовая шелуха по химическому составу [5] состоит из 75–85 мас. % органических соединений, 19–23 мас. % диоксида кремния и до 5 % неорганических примесей металлов. Традиционные способы утилизации рисовой шелухи, такие как сжигание для получения тепла или гниение на полях, в качестве удобрения, не достаточно эффективны.

В первоначальном генерировании ОН-радикала из  $H_2O_2$  по реакции Фентона принимают участие

железосодержащие активные центры исходной глины и УМК. Как следует из литературы [6], природные монтмориллониты имеют в своей структуре множество изоморфных замещений. Так, например, кремний может быть в части тетраэдров замещен на  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ , а алюминий в октаэдрах на  $Mg^{2+}$  или  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . В структуре некоторых монтмориллонитов количество изоморфного трехвалентного железа, особенно в октаэдрах, может достигать достаточно больших значений. Такая форма железа, по мнению [7] наиболее стабильна в окислительно-восстановительных реакциях и проявляет каталитическую активность в системе типа Фентона. Кроме изоморфной формы, железо может находиться в монтмориллонитовых глинах в виде гидроксида железа на внешней поверхности минерала, а также ионов, кластеров и димеров железа в межслоевом пространстве монтмориллонита [6]. По мнению авторов [8] разложение  $H_2O_2$  и окисление органических субстратов происходит в основном на поверхности катализатора. В случае гетерогенного катализа концентрация органического субстрата вблизи поверхности катализатора и вблизи активного центра, на котором происходит разложение  $H_2O_2$  и образование ОН-радикала, может быть значительно выше, чем в растворе, за счет адсорбции. Кроме этого для реакции окислительного разложения объемных органических молекул важна доступность каталитических центров [7].

Актуальность работы определяется решением задачи утилизации многотоннажных промышленных и сельскохозяйственных отходов и получением продуктов имеющих потребительскую ценность.

Целью данной работы являлось получение железосодержащих углеродно-минеральных материалов на базе природной глины и исследование их каталитических свойств в реакции разложения пероксида водорода в водных растворах.

#### Экспериментальная часть

В качестве сырья для синтеза образцов углеродно-минерального катализатора (УМК) была использована желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения Калужской области, содержание железа в которой составляло ~ 8 мас. %. Для гидрофобизации глины использовали шинную крошку (ШК) - продукт переработки автомобильной резины, изготовитель ОАО «ЧРЗ» (Московская

область, г. Чехов), а также рисовую шелуху (РШ), продукт озоления рисовой шелухи после ее пиролиза (ЗРШ) и продукт пиролиза рисовой шелухи (ПРШ) из Краснодарского края.

Общая схема получения гранулированных УМК [4] состояла из тонкого измельчения природной глины, смешения глины и гидрофобизатора, формования полученной смеси с помощью экструдера, получения гранул требуемого размера, сушки гранул при  $105^\circ C$  до постоянной массы. Соотношение ПГ: гидрофобизатор составляло 75:25. Пиролиз полученных гранул осуществляли в кварцевом реакторе, температура пиролиза составляла  $650-750^\circ C$ , продолжительность обработки 2 ч в среде с ограниченным содержанием кислорода. В экспериментах были получены и исследованы образцы УМК-ШК, УМК-РШ, УМК-ПРШ.

Элементный анализ исходного сырья и образцов УМК был выполнен в Центре коллективного пользования (ЦКП) имени Д.И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV ("JEOL", Япония) с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSDXMax Inca Energy. Результирующее значение было получено путем усреднения результатов, снятых с трех точек на поверхности материала. Данные по элементному составу исходных материалов и экспериментальных образцов катализаторов на основе природной глины, пиролизованных при  $750^\circ C$  приведены в таблице 1. Как следует из данных таблицы 1, в образцах УМК-ШК, УМК-РШ, УМК-ПРШ и УМК-ЗРШ содержание железа составляло 3-5 мас. %.

В таблице 2 представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода в статических условиях в присутствии образцов из исходного сырья (глины, ШК, РШ, ЗРШ и ПРШ) и образцов УМК.

Анализ фильтрата проводили методом иодометрического титрования. Ошибка определения  $C_{ост} H_2O_2$  составила 2,7%

Из результатов исследования видно, что Борщевская желтая глина обладала каталитическими свойствами в реакции разложения  $H_2O_2$ , степень разложения составила 46%. Немного уступил ей в этом отношении порошок ЗРШ, степень разложения составила 30 %.

Таблица 1 – Элементный анализ исходных материалов и образцов УМК

Материал	Элементный состав, мас. %											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zn	Fe	Ti	S
Природная глина	10,28	51,56	-	2,94	5,32	18,67	1,44	1,80	-	<b>7,82</b>	-	-
ШК	89,44	6,97	-	-	0,10	10,31	-	-	2,00	-	-	1,22
РШ	41,20	50,50	-	0,20	-	7,30	0,90	-	-	-	-	-
ПРШ	47,30	35,90	-	-	0,10	16,20	0,40	-	-	-	-	-
ЗРШ	8,50	54,50	0,10	0,30	-	33,80	2,20	0,60	-	-	-	-
УМК-ШК	33,50	40,02	-	2,05	3,66	13,63	1,04	2,06	0,54	<b>3,07</b>	-	0,42
УМК-РШ	11,62	49,92	0,15	3,35	4,46	23,71	1,33	0,29	-	<b>5,63</b>	-	-
УМК-ПРШ	11,41	55,48	-	3,48	4,69	19,15	1,13	0,29	-	<b>4,40</b>	-	-
УМК-ЗРШ	21,51	50,11	0,06	2,73	3,65	17,41	0,96	0,28	-	<b>3,11</b>	0,20	-

Таблица 2 – Результаты опытов по разложению пероксида водорода в присутствии образцов исходного сырья и образцов УМК-ШК, УМК-РШ и УМК-ПРШ. ( $C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ мг/л}$ ,  $\text{pH}$  раствора 10;  $N \text{ р-ра Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05 \text{ г-экв/л}$ ,  $V \text{ пробы} = 50 \text{ мл}$ ,  $m_{\text{обр}} = 0,1 \text{ г}$ , время контакта 1 ч,  $70^\circ \text{C}$ .)

Образец	Объем р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Остаточная концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , мг/л	Степень разложения $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\alpha = \frac{(C_{\text{исхH}_2\text{O}_2} - C_{\text{остH}_2\text{O}_2}) \cdot 100}{C_{\text{исхH}_2\text{O}_2}}$ , %
Природная глина	5,1	80,3	46,5
ШК	8,5	144,5	4,0
РШ	8,7	147,9	1,4
ПРШ	8,7	147,9	1,4
ЗРШ	6,2	105,4	29,7
УМК-ШК	2,0	34,0	77,3
УМК-РШ	7,8	132,6	11,6
УМК-ПРШ	7,9	134,3	10,4

Лучший результат по каталитическому разложению пероксида водорода показал образец УМК-ШК, в котором в качестве гидрофобизатора природной глины была использована шинная крошка: степень разложения составила 77 %. Несмотря на то, что исходная глина содержала в своем составе 7,82 мас. % Fe, тогда как УМК-ШК содержал 3 мас. % Fe, реакция разложения пероксида водорода на исходной глине протекала с меньшей эффективностью. За счет гидрофобизации природной глины углеродом из шинной крошки степень разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  увеличилась в 1,6 раза.

Для увеличения каталитической активности в реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  образцы УМК-ШК, УМК-РШ и УМК-ПРШ были модифицированы ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и прокалены в токе аргона при  $500^\circ\text{C}$ . Результаты исследования каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии экспериментальных образцов катализатора, модифицированных ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , представлены в таблице 5. Условия проведения экспериментов те же, что для данных, приведенных в таблице 2.

Как видно из результатов таблицы 5, лучшим катализатором разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  из образцов на основе природной глины следует признать УМК-ШК, степень разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  на котором составила 98% при содержании железа в образце 112 мг/г. Модифицирование железом образцов УМК-РШ и

УМК-ПРШ позволило увеличить степень разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  практически в 7 раз. Однако, следует отметить, что образцы УМК-РШ и УМК-ПРШ существенно уступают в каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода образцам УМК-ШК с близким содержанием железа.

В качестве объекта окисления было выбрано НПАВ торговой марки Неонол АФ 9-10. Окислительное разложение НПАВ пероксидом водорода проводили в динамических условиях. В реактор в качестве катализатора помещали 1-2 г УМК, что составляло общую высоту слоя, равную 2-4 см. Раствор пропускали через слой катализатора и на выходе из реактора непрерывно в течение 3 ч отбирали пробы с периодичностью 30 мин.

Остаточное содержание НПАВ Неонол АФ 9-10 в пробах водного раствора находили с помощью спектрофотометра Specord M40 («Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH», Германия) в кюветках с длиной оптического пути 1 см при длине волны  $\lambda = 272 \text{ нм}$ . Ошибка определения составила 10%.

Результаты динамических опытов по окислительному разложению ненола АФ 9-10 пероксидом водорода в присутствии образцов УМК приведены в таблице 4. В левом столбце в скобках указано содержание железа в образцах в мас. %.

Таблица 3 – Результаты опытов по разложению  $\text{H}_2\text{O}_2$  на образцах УММ модифицированных железом(II)

Образец	Содержание железа в образце, мг/г (мас. %)	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Остаточное содержание $\text{H}_2\text{O}_2$ , мг/л	Степень разложения $\text{H}_2\text{O}_2$ , %
УМК-ШК	30,70 (3,07)	2,5	34,1	77,3
УМК-ШК	112,51 (11,25)	0,2	3,4	98,0
УМК-РШ	91,40 (9,14)	2,4	40,8	72,8
УМК-ПРШ	63,50 (6,35)	1,9	32,3	78,0

Таблица 4 – Результаты опытов по разложению неонла АФ 9-10 пероксидом водорода в присутствии УМК  
Условия процесса: pH 10,  $C_{исх} H_2O_2 = 100$  мг/л,  $C_{НПАВ} = 50$  мг/л,  $W = 0.42$  л/ч,  $70^\circ C$ 

Образец	Остаточная концентрация НПАВ, мг/л			Степень очистки от НПАВ = $= \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \times 100\%$	
	периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин			время контакта, мин	
	30	60	90	30	60
УМК-ШК-750 (3,07)	6,8	10,2	12,1	86	80
УМК-ШК-750 (11,25)	1,5	3,1	4,4	98	94
УМК-РШ (9,14)	7,7	9,9	11,6	84	80
УМК-ПРШ (6,35)	7,3	8,5	12,0	85	83

Как следует из результатов, представленных в таблице 4, значения остаточной концентрации НПАВ в растворе были наименьшими после 30 мин контакта.

В последующие 60 и 90 мин эксперимента в присутствии всех полученных УМК значения остаточной концентрации неонла АФ 9-10 несколько повышались (с учетом ошибки определения). Самая высокая степень разложения НПАВ, равная 98 % была получена за 30 мин контакта на образце УМК-ШК-750, содержащего 11,25 мас. % железа. Образцы катализаторов, полученные на основе глины и рисовой шелухи, а также пиролизованной рисовой шелухи (УМК-РШ и УМК-ПРШ) проявили несколько худшую каталитическую активность: степень разложения неонла АФ 9-10 на них составила 84-85 %. Следует отметить, что содержание железа в этих образцах было ниже, чем в образце УМК-ШК-750.

Повышение остаточной концентрации неонла в растворе после 60 мин процесса окисления, вероятно, связано с накоплением на поверхности УМК адсорбированных продуктов разложения неонла, которые блокируют активные центры.

### Заключение

В работе были получены образцы катализаторов разложения НПАВ пероксидом водорода на основе природной монтмориллонитовой глины и гидрофобизаторов различной природы: шинной крошки, рисовой шелухи и пиролизованной рисовой шелухи. Все образцы были дополнительно модифицированы ионами  $Fe^{2+}$ . Наилучший результат по окислительному разложению НПАВ пероксидом водорода был получен в присутствии образца углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки с содержанием железа 11,25 мас. %. Степень разложения составила 98 % за 30 мин контакта.

### Список литературы

- [1] Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю., Перфильев А.В., Ярусова С.Б., Юдаков А.А. Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов. // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 647-651.
- [2] RU 2 235 064 С2. Способ получения гидрофобного дисперсного материала. 27.08.2004.
- [3] Караев С., Шыхалиев К. Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Hannover, EAEN, 2014, 44 с.
- [4] Фидченко М.М., Алехина М.Б., Безносюк А.Н., Варнавская А.Д., Мищенко Е.В. Разработка и исследование углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионогенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах. // Кинетика и катализ. 2023. № 3. С. 1-11.
- [5] Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы. // Проблемы региональной экологии. 2019. № 2, С. 5-11.
- [6] Морозов В.В., Залуцкий А.А. Кристаллохимические особенности монтмориллонита по данным магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии. // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, вып. 9, С. 63-67.
- [7] Kuznetsova E.V., Savinov E.N., Vostrikova L.A., Echevskii G.V. The catalytic and photocatalytic oxidation of organic substances using heterogeneous Fenton-type catalysts. // Water Science and Technology/ 2004. V. 49. № 4. P. 109–116.
- [8] Kuznetsova E.V., Savinov E.N., Vostrikova L.A., Parmon V.N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system  $FeZSM-5/H_2O_2$  // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. 51 165–170.

УДК 541.49

Самулионис А.С., Николаевский С.А., Нефедова Н.В.

**Гетерометаллические пивалаты цинка-кальция с дополнительными N-донорными лигандами: синтез и строения**

**Самулионис Александра Сергеевна**, студентка 1-ого курса магистратуры кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, факультет ТНВиВМ; aleksandrasamulionus@gmail.com.

**Николаевский Станислав Александрович**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений; ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-кт, д.31.

**Нефедова Наталья Владимировна** – к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены синтез и особенности строения серии гетерометаллических пивалатов, имеющих общую формулу  $[Zn_2Ca(Piv)_6(L)_2]$  (где Piv = пивалат-анион, L = 2-фенилпиридин (PhPy), 4-винилпиридин (4v-Py), 2,2'-бипиридин (bpy)). Показано, что во всех рассмотренных соединениях  $\{Zn_2Ca\}$ -металлоостов характеризуется линейным строением.*

**Ключевые слова:** гетерометаллические комплексы, карбоксилатные лиганды, молекулярная структура

**HETEROMETALLIC ZINC-CALCIUM PIVALATES SUPPORTED BY N-DONOR ANCILLARY LIGANDS: SYNTHESIS AND STRUCTURE**Samulionis A.S.<sup>1,2</sup>, Nikolaevskii S.A.<sup>1</sup>, Nefedova N.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses synthesis and structural peculiarities of the systematic row of heterometallic pivalates with common formula  $[Zn_2Ca(Piv)_6(L)_2]$  (Piv = pivalate-anion, L = 2-phenylpyridine (PhPy), 4-vinylpyridine (4v-Py) and 2,2'-bipyridine (bpy)). It was shown that  $\{Zn_2Ca\}$  metal core adopts linear structure in all cases described in this article.*

**Key words:** heterometallic complexes, carboxylate ligands, molecular structure

**Введение**

Развитие методов синтеза координационных соединений, сочетающих несколько типов металлов в одной молекуле, является актуальным направлением современной координационной химии. Такие комплексы, называемые гетерометаллическими, в последние три десятилетия активно исследуются специалистами в области фундаментальной химии. Высокая актуальность гетерометаллических координационных соединений как объектов исследования обусловлена принципиальной возможностью сочетания в таких соединениях нескольких типов физических свойств.

Относительно малоисследованным классом объектов в химии гетерометаллических координационных соединений являются соединения 3d-металлов и кальция. Интерес к молекулярным комплексам, содержащим ионы  $Zn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , преимущественно связан с их способностью выступать в качестве вторичных строительных блоков в синтезе гетерометаллических металл-органических координационных полимеров (МОКП или MOF от англ. Metal-Organic Frameworks), обладающих ценными сорбционными свойствами [1-3].

В направленном синтезе полиядерных и/или гетерометаллических координационных соединений активно используются карбоксилатные лиганды. Их уникальные структурообразующие свойства открывают множество путей к вариации числа атомов металлов в целевых комплексных соединениях, а также позволяют управлять тонкими особенностями геометрии координационных полиэдров [4-6]. Всё это в конечном счёте позволяет осуществлять молекулярный дизайн новых соединений с заранее заданными свойствами.

Целью исследования является синтез ранее неизвестных карбоксилатов цинка-кальция с дополнительными N-донорными лигандами и исследование строения полученных соединений.

**Экспериментальная часть**

Серия молекулярных комплексов  $[Zn_2Ca(Piv)_6(L)_2]$  (где Piv = пивалат-анион, L = 2-фенилпиридин (PhPy), 4-винилпиридин (4v-Py), 2,2'-бипиридин (bpy)) была получена прямым взаимодействием пивалатов  $[Zn(Piv)_2]$  и  $[Ca(Piv)_2]$  с соответствующими N-донорными гетероциклическими лигандами в ацетонитриле при температуре 60°C (рисунок 1). Во всех реакциях использовалось соотношение  $Zn : Ca : L = 2 : 1 : 2$ . Пригодные для рентгеноструктурного анализа (РСА)

монокристаллы выращивали медленным концентрированием реакционной смеси при пониженном давлении.

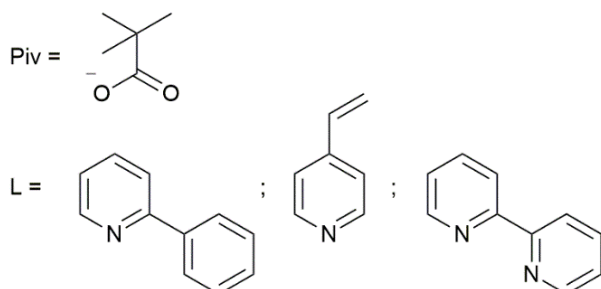
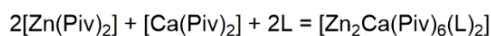


Рис.1. Получение комплексов  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$ .

### Обсуждение результатов

В результате проведённых синтезов было получено три гетерометаллических комплекса, строение которых однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА, проведённого при комнатной температуре, комплексы  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{PhPy})_2]$  (рисунок 2),  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(4v\text{-Py})_2]$  (рисунок 3) и  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{bpy})_2]$  (рисунок 4) близки по строению.

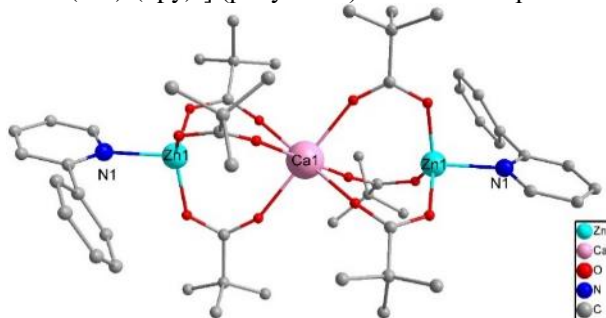


Рис.2. Структура комплекса  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{PhPy})_2]$  (атомы водорода при атомах углерода не показаны).

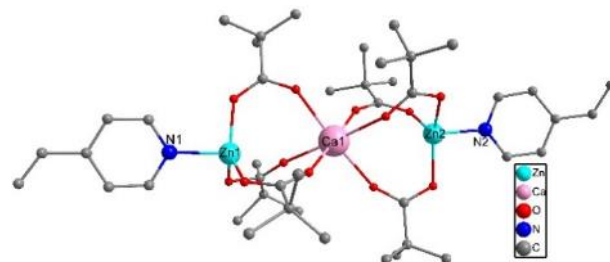


Рис.3. Структура комплекса  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(4v\text{-Py})_2]$  (атомы водорода при атомах углерода не показаны).

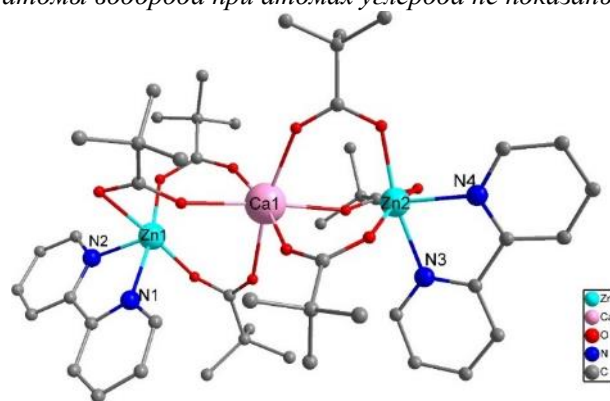


Рис.4. Структура комплекса  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{bpy})_2]$  (атомы водорода при атомах углерода не показаны).

Основу структуры молекул  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$  составляет линейный металlostов Zn-Ca-Zn. Атомы металлов в линейном металlostове (угол Zn...Ca...Zn составляет  $180^\circ$ ) связаны шестью мостиковыми пивалатными анионами. Координационные числа (КЧ) атомов кальция равны 8, для катионов цинка КЧ равны 4. Основные длины связей в обсуждаемых соединениях приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные длины связей и расстояния между атомами для серии  $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{L})_2]$ .

$[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{PhPy})_2]$		$[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(4v\text{-Py})_2]$		$[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{Piv})_6(\text{bpy})_2]$	
Ca1...O2	2.287(4)	Ca1...O2	2.323(4)	Ca1...O2	2.3160(11)
Ca1...O4	2.290(4)	Ca1...O4	2.271(4)	Ca1...O4	2.3237(11)
Ca1...O6	2.274(4)	Ca1...O6	2.304(3)	Ca1...O6	2.3329(11)
Zn1...O1	1.937(3)	Ca1...O7	2.274(4)	Ca1...O8	2.3258(11)
Zn1...O3	1.950(3)	Ca1...O9	2.333(4)	Ca1...O10	2.2945(12)
Zn1...O5	1.932(3)	Ca1...O11	2.301(3)	Ca1...O12	2.3337(11)
Zn1...N1	2.112(3)	Zn1...N1	2.084(4)	Zn1...N1	2.1546(13)
		Zn1...N2	2.086(3)	Zn1...N2	2.1022(12)
		Zn1...O1	1.941(3)	Zn1...N3	2.1653(13)
		Zn1...O3	2.010(3)	Zn1...N4	2.1135(13)
		Zn1...O5	1.927(3)	Zn1...O1	2.0068(11)
		Zn2...O8	1.962(3)	Zn1...O3	2.0400(11)
		Zn2...O10	1.938(3)	Zn1...O5	2.4055(11)
		Zn2...O12	1.930(3)	Zn2...O7	2.0177(11)
				Zn2...O9	2.0401(12)
				Zn2...O11	2.1384(11)

(расстояния приведены в ангстремах).



Ранее полученный комплекс  $[Zn_2Ca(Piv)_6(Py)_2]$  [3] и впервые полученное соединение  $[Zn_2Ca(Piv)_6(PhPy)_2]$  обладают близкими геометрическими характеристиками. Небольшие различия заключаются в том, что в случае 2-фенилпиридина, из-за большего стерического напряжения, связь Zn–N несколько удлиняется (с 2.0765(15) в случае комплекса с пиридином до 2.116(4) в случае с 2-фенилпиридином). В соответствии с небольшими изменениями в геометрии, параметры полиэдров металлов в случае  $[Zn_2Ca(Piv)_6(PhPy)_2]$  немного ближе к значениям для «идеальных» полиэдров по сравнению с  $[Zn_2Ca(Piv)_6(Py)_2]$ . В обоих случаях атомы кальция характеризуются октаэдрическим окружением (SQ = 0.493 для L = Py и 0.209 для L = 2-PhPy), координационные полиэдры атомов цинка лучше всего описываются тетраэдрами (SQ = 1.335 для L = Py и 0.898 для L = 2-PhPy). Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что комплексы кристаллизуются в разных сингониях, несмотря на очень похожее строение (P-1 для комплекса с пиридином и P21/c для комплекса с фенилпиридином).

#### Заключение

Проведена серия одностадийных синтезов, направленных на получение гетерометаллических карбоксилатных комплексов общей формулы  $[Zn_2Ca(Piv)_6(L)_2]$  (Piv – анион пивалиновой (триметилуксусной кислоты), L = 2-фенилпиридин (PhPy), 4-винилпиридин (4v-Py), 2,2'-бипиридин (bpy)). Все новые соединения выделены в виде монокристаллов, их строение однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что во всех рассмотренных соединениях  $\{Zn_2Ca\}$ -металлоостов характеризуется линейным строением.

*Выполнено при финансовой поддержке Российского  
научного фонда (грант 19-13-00436(П)).*

#### Список литературы

1. Dybtsev D.N., Sapianik A.A., Fedin V.P. Pre-synthesized secondary building units in the rational synthesis of porous coordination polymers // *Mendeleev Commun.* - 2017. - V. 27. - P. 321–331.
2. Сапьяник А.А., Федин В.П. Основные подходы к получению гетерометаллических металл-органических координационных полимеров // *Координационная Химия.* - 2020. - Т. 46. - С. 387–401.
3. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A., Nikolaevskii S.A., Yakushev I.A., Voronina J.K., Barabanova E.D., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Facile synthesis and structure elucidation of metal-organic frameworks with  $\{ZnCa\}$  and  $\{Zn_2Ca\}$  metal cores // *Mendeleev Commun.* - 2020. - V. 30. - P. 722–724.
4. Сидоров А. А., Кискин М.А., Александров Г.Г., Гоголева Н.В., Николаевский С.А., Еременко И.Л. Формирование гетерометаллических молекулярных архитектур с атомами 3d-металлов, связанных карбоксилатными мостиками со щелочными и щелочноземельными ионами или лантаноидами // *Координационная химия.* - 2016. - Т. 42. - С. 581–595.
5. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. Nikolaevskii S.A., Shmelev M.A., Zorina-Tikhonova E.N., Starikov A.G., Kiskin M.A., Eremenko I.L. Some aspects of the formation and structural features of low nuclearity heterometallic carboxylates // *Pure Appl. Chem.* - 2020. - V. 92. - P. 1093–1110.
6. Бажина Е. С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Ерёменко И.Л. Гомо- и гетероядерные архитектуры полиядерных комплексов, содержащие анионы замещенных малоновых кислот: синтетические подходы и анализ молекулярного и кристаллического строения // *Журнал структурной химии.* - 2019. - Т. 60. - С. 893-920.

УДК 661.183

Сапаров Л. К., Фидченко М.М., Астахов П.С., Алехина М.Б.

**Углеродно-минеральные адсорбенты из рисовой шелухи**

Сапаров Леонид Константинович, магистрант 1-го года обучения кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

Фидченко Михаил Михайлович, инженер I категории,

Астахов Павел Сергеевич, лаборант,

Алехина Марина Борисовна, д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

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

Миусская площадь, дом 9.

*В данной статье получены новые экспериментальные данные, которые показывают возможность получения углеродно-минеральных адсорбентов из отходов рисового производства. Получены образцы адсорбентов путем активации пиролизованной рисовой шелухи CO<sub>2</sub> и водяным паром при 800 °С. Определены объемы сорбирующих пор по бензолу и суммарный объем пор по воде. Измерены изотермы адсорбции НПАВ неонол АФ 9-10 на исследованных адсорбентах. Наибольшими значениями адсорбционной емкости в исследованном диапазоне концентрации НПАВ (0-35 мг/л) обладал образец углеродно-минерального адсорбента, активированного водяным паром.*

**Ключевые слова:** рисовая шелуха, углеродно-минеральные адсорбенты, адсорбция, пары воды, бензол, неонол АФ 9-10

**Carbon-mineral adsorbents from rice husks**

Saparov L. K., Fidchenko M.M., Astakhov P.S., Alekhina M.B.

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

*In this article, new experimental data have been obtained that show the possibility of obtaining carbon-mineral adsorbents from rice production waste. Adsorbent samples were obtained by activating pyrolyzed rice husks with CO<sub>2</sub> and water vapor at 800 °C. The volumes of sorbing pores for benzene and the total volume of pores for water are determined. The adsorption isotherms of nonionic surfactant neonol AF 9-10 were measured on the studied adsorbents. The highest values of the adsorption capacity in the studied range of the concentration of neonol AF 9-10 (0-35 mg/l) were possessed by a sample of carbon-mineral adsorbent activated by water vapor.*

**Keywords:** rice husk, carbon-mineral adsorbents, adsorption, water vapor, benzene, neonol AF 9-10

**Введение**

Объемы производства растительных отходов, в том числе рисовой шелухи, составляют колоссальные размеры. Рис является вторым по распространённости злаковым зерном в мире, а рисовая шелуха является распространённым отходом рисового производства, на ее долю приходится почти 20% производства риса. Повышению эффективности использования рисовой шелухи и соломы для производства углеродных адсорбентов для очистки воды, а также решениям по утилизации этих отходов и предотвращению экологического риска от их сжигания посвящен ряд работ, например [1]. Различные способы получения углеродных адсорбентов при использовании рисовой шелухи в качестве сырья описаны в [1-6]. Проведен со-термолиз рисовой шелухи и соломы с нефтешламом. По данным авторов [2], активированный уголь полученный совместной переработкой рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9 : 1 соответствует активированному углю марки ДАК; продукт на основе рисовой соломы и нефтешлама соответствует активированным углям марки БАУ-МФ, БАУ-А и БАУ-Ац. Композит на основе рисовой шелухи с эффективностью удаления фенолов из сточных вод около 83% получен в работе [3]. Целью исследования [4] была оценка рисовой соломы и цеолита в качестве биоадсорбентов для удаления загрязняющих веществ, включая тяжелые металлы и пестицид - карбофос, из сточных вод и для оценки пригодности повторного

использования восстановленных сточных вод в установках для выращивания рыбы.

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

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были использованы рисовая шелуха (РШ), пиролизованная рисовая шелуха (ПРШ) и зола рисовой шелухи (ЗРШ). ПРШ была получена в результате пиролиза рисовой шелухи в среде дымовых газов при температуре около 600 °С.

Элементный анализ всех образцов углеродно-минеральных адсорбентов был выполнен в Центре коллективного пользования имени Д. И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSDX-Max Inca Energy. Результирующее значение было получено путем усреднения результатов, снятых с трех точек на поверхности материала.

В таблице 1 приведены результаты элементного рентгено-флуоресцентного анализа сырья из Краснодарского края.

Объектом исследования служила ПРШ и полученные из нее образцы углеродно-минеральных адсорбентов. Для сравнения были исследованы свойства промышленного образца из рисовой шелухи,

произведенного в Казахстане марки «НАНОКАРБОСОРБ ЗРШ-1».

Получение образцов углеродно-минеральных адсорбентов из ПРШ осуществляли путем активации, согласно методики [5]. Лабораторная установка для активации ПРШ включала трубчатый кварцевый реактор диаметром 40 мм, нагреваемый электрической спиралью и имеющий слой асбестовой термоизоляции для сохранения тепла. Навеску ПРШ ~12 г помещали в реактор на перфорированную перегородку в зону устойчивой температуры, контролируемой хромель-алюмелевой термопарой, и нагревали со скоростью 20 °С/мин до 800 °С при подаче водяного пара (2,5 г H<sub>2</sub>O/мин) или диоксида углерода

(соотношение 6,7 г CO<sub>2</sub> на 1 г УМА) и выдержкой при 800 °С в течение 25 мин.

После активации были получены частицы углеродных адсорбентов. Для анализа их размера было отобрано 20 частиц и определены их длина и диаметр. Средний размер частиц после активации составил длина/диаметр = 6,7/0,7 мм.

Маркировка образцов такова: УМА-ПРШ-H<sub>2</sub>O – углеродно-минеральный адсорбент после активации водяным паром; УМА-ПРШ-CO<sub>2</sub> – углеродно-минеральный адсорбент после активации диоксидом углерода. Результаты элементного анализа образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав исходных материалов и образцов УМА

Материал	Элементный состав, мас. %								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cl
РШ	41,2	50,5	-	0,2	-	7,3	0,9	-	-
ПРШ	47,3	35,9	-	-	0,1	16,2	0,4	-	-
ЗРШ	8,5	54,5	0,1	0,3	-	33,8	2,2	0,6	-
УМА-ПРШ-H <sub>2</sub> O	28,1	45,6	0,27	0,09	0,1	24,8	1,08	-	-
УМА-ПРШ-CO <sub>2</sub>	31,2	45,0	0,07	0,03	0,04	23,0	0,68	-	-
НАНОКАРБОСОРБ ЗРШ-1	70,7	18,7	0,02	0,07	-	8,6	1,5	0,3	0,14

Суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г) определяли по влагоемкости, согласно ГОСТ 17219-71 по формуле (1):

$$V_{\Sigma} = \frac{m_1 - m}{m \cdot \rho}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса сухого угля, г;  $m_1$  – масса влажного угля, г;  $\rho$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>. Плотность воды принимали за 1 г/см<sup>3</sup>, т.к. работали при комнатной температуре менее 35 °С.

Объем сорбирующих пор (по сумме микро- и мезопор) измеряли весовым эксикаторным методом при насыщении пористого объема образца парами бензола при комнатной температуре.

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на образцах УМА проводили на объемно-метрической установке Nova 1200e производства фирмы Quantachrome (США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 350 °С, остаточном давлении 10<sup>-3</sup> мм рт.ст. в течение 4 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ. Общий сорбционный объем пор  $V_s$  (суммарный объем микро- и мезопор) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Объем микропор ( $W_0$ ) и характеристическая энергия ( $E_0$ ) были определены по уравнению Дубинина – Радужкевича.

Для изучения сорбционной активности УМА по отношению к органическим веществам из водных растворов был использован неионогенный ПАВ, оксипропилированный нонилфенол торговой марки

«Неонол АФ 9-10» производства ОАО «Нижекамскнефтехим». В модельные растворы неонола

АФ 9-10 добавляли навески предварительно высушенных адсорбентов разной массы и встряхивали в шейкере до установления равновесия. После разделения фаз определяли равновесную концентрацию неонола АФ 9-10 в водном растворе с помощью спектрофотометра Specord M40 в кюветах с длиной оптического пути 1 см при длине волны  $\lambda = 272$  нм по заранее построенной калибровочной зависимости. Ошибка определения концентрации неонола АФ 9-10 составляла 10 %.

Величину избыточной адсорбции неонола АФ 9-10 рассчитывали по формуле (2):

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{g}, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – величина избыточной адсорбции неонола, мг/г;  $c_0$  – концентрация исходного раствора, мг/л;  $c_p$  – концентрация равновесного раствора, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $g$  – масса адсорбента, г.

Физико-химические свойства полученных образцов приведены в таблице 2.

Текстурные характеристики образцов, рассчитанные по изотермам адсорбции азота при 77 К, приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Физико-химические свойства образцов УМА

№ п.п.	Наименование образца	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Объем сорбирующих пор по бензолу, см <sup>3</sup> /г
1	УМА-ПРШ-H <sub>2</sub> O	0,21	0,43	0,18
2	УМА-ПРШ-CO <sub>2</sub>	0,21	0,31	0,18
3	НАНОКАРБОСОРБ ЗРШ-1	0,14	0,32	-

Таблица 3 – Текстуальные характеристики образцов углеродных адсорбентов

№ образца	Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ss}^*$ , см <sup>3</sup> /г
1	УМА-ПРШ-Н <sub>2</sub> O	194,7	16,0	0,01	0,65
2	УМА-ПРШ-CO <sub>2</sub>	170	18,9	0,11	-
3	НАНОКАРБОСОРБ ЗРШ-1	318	12,4	0,06	0,80

\*)  $V_{ss}$  - суммарный объем микро- и мезопор, определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995.

Дифференциальные кривые распределения объемов пор в образцах по их диаметрам приведены на рисунке 2.

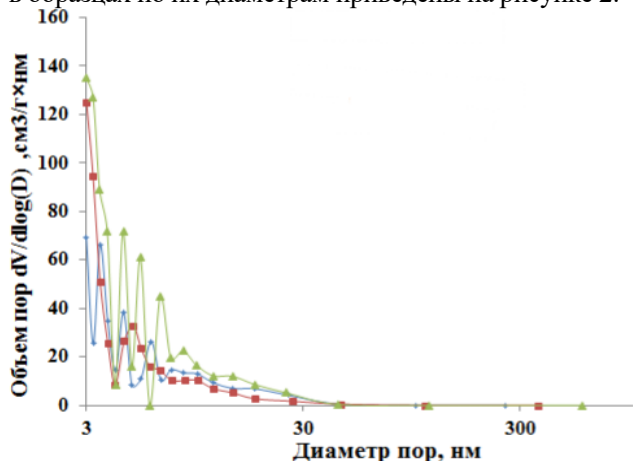


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объемов пор в образцах по их диаметрам

Как следует из представленных дифференциальных кривых, образцы имели в основном мезопористую структуру с диаметрами мезопор в диапазоне 3-8 нм. Изотермы адсорбции неона АФ 9-10 на образцах УМА-ПРШ-Н<sub>2</sub>O и УМА-ПРШ-CO<sub>2</sub> приведены на рисунке 3.

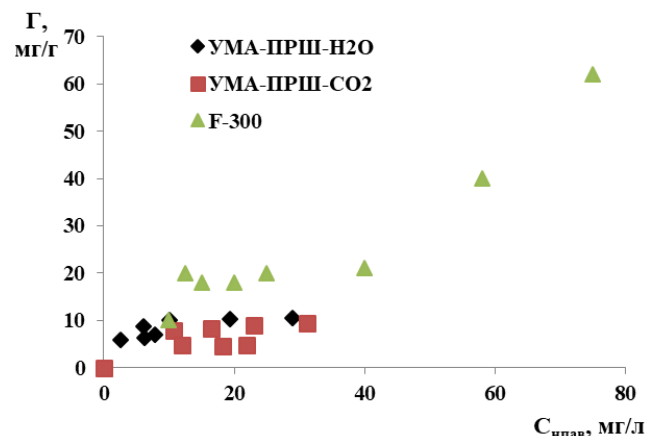


Рис. 3. Изотермы избыточной адсорбции неона АФ 9-10 при 20 °С на образцах УМА-ПРШ-Н<sub>2</sub>O, УМА-ПРШ-CO<sub>2</sub>, F-300

На рисунке 3 для сравнения приведена изотерма адсорбции неона АФ 9-10 на промышленном микропористом активированном угле F-300 (Chemviron Carbon, Бельгия), который на практике используют в установках для питьевого водоснабжения [7]. Объем микропор у F-300, по данным [7] составлял 0,30 см<sup>3</sup>/г.

Как следует из сопоставления изотерм, экспериментальные образцы из ПРШ, полученные по упрощенной технологии, не сильно уступают по

адсорбционной емкости промышленному микропористому углю.

### Заключение

Данная работа показывает перспективу изучения и использования отходов рисового производства в качестве углеродно-минеральных адсорбентов. Текущие данные, приведенные в статье, показывают, что отходы рисового производства можно эффективно использовать в качестве сорбентов для очистки сточных вод от органических загрязнений. В дальнейшем планируется повысить качество получаемых адсорбентов.

### Список литературы

- [1] Basta A.H., Lotfy V. F., Fathy N. A. Effective treatment for environmental enhancing the performance of undesirable agro-waste in production of carbon nanostructures as adsorbent // Journal of Applied Polymer Science. 2020. 138 (18), P. 50350.
- [2] Аппазов Н. О., Базарбаев Б. М., Диярова Б. М. Совместная переработка нефтешлама с рисовыми отходами // Булатовские чтения: материалы 4-ой международной научно-практической конференции. Краснодар. 2020. Т. 5. С. 27-32.
- [3] Sadeghi Afjeh M., Bageri Marandi G., Zohuriaan-Mehr M. J. Hydrogel-rice husk biochar composite as an adsorbent for the removal of phenol and PNP from aqueous solutions // Separation Science and Technology. 2020. P. 1–16.
- [4] El Saily N. R., El-Habashi N., Saied M. M., Abdel-Razek M.A.S., Mohamed R.A., Abozeid A.M., El-Midany S. A., Abouelenien F. A. Wastewater remediation of heavy metals and pesticides using rice straw and/or zeolite as bioadsorbents and assessment of treated wastewater reuse in the culture of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) // Environmental Monitoring and Assessment. 2020. V. 192:779. P. 1-21.
- [5] Тху Аунг Си, Вин Мьинг Со, Клушин В.Н., Нистратов А.В., Киреев С.Г., Мухин В.М. Исследование пористой структуры активного угля из рисовой шелухи // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 102-109.
- [6] Новоторцев Р.Ю., Сулова. Е.В., Кванки Чен, Акулич А. Н., Ли Лу, Савилов С. В. Суперконденсаторы на основе активированных углей – продуктов переработки шелухи риса // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 632–640.
- [7] Учанов П.В., Каменчук И.Н., Жолдабекова Н, Мухин В.М. Изучение равновесной адсорбции и кинетики поглощения активированными углями неона АФ 9-10 из водных растворов // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 9. С. 50–56.

УДК 544.478:66.094.258.097

Солнцева Д.В., Конькова Т.В., Ванчурин В.И., Власова Т.Г.

## Оптимизация условий получения нанодисперсного катализатора для дегидрирования циклогексанола

Солнцева Дарья Валерьевна – аспирант; [solntsevadaryaV@yandex.ru](mailto:solntsevadaryaV@yandex.ru)

Конькова Татьяна Владимировна – д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

Ванчурин Виктор Илларионович – д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии, [vanchourin@mail.ru](mailto:vanchourin@mail.ru)

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Власова Татьяна Георгиевна - старший преподаватель; [t.g.vlasova@ruc.su](mailto:t.g.vlasova@ruc.su)

<sup>2</sup>Российский университет кооперации, Мытищи, Россия 141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 12/30.

*Рассмотрен синтез нанодисперсного медьсодержащего катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, методом нанесения активного компонента – меди из водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса на носитель, состоящий из белой сажи и бемита, исследованы его текстурные характеристики и элементный состав. Оптимизированы условия синтеза катализатора в отношении температуры и времени нанесения активного компонента.*

*Ключевые слова: капролактамы, дегидрирование циклогексанола, наноструктурированный катализатор, белая сажа, бемит, гидроксокарбонат меди.*

## Optimization of the conditions for production of nanodisperse catalyst for dehydrogenation of cyclohexanol

Solntseva D.V.<sup>1</sup>, Konkova T.V.<sup>1</sup>, Vanchurin V.I.<sup>1</sup>, Vlasova T.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Russian University of Cooperation, Mytishchi of Russia, Moscow region, Mytishchi

*The synthesis of a nanodisperse copper-containing catalyst for the dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone is considered, by applying the active component - copper from an aqueous solution of an ammonia-carbonate complex to a carrier consisting of white soot and boehmite, its textural characteristics and elemental composition are investigated. The conditions for the synthesis of the catalyst with respect to the temperature and time of application of the active component are optimized.*

*Keywords: caprolactam, cyclohexanol dehydrogenation, nanostructured catalyst, white carbon black, boehmite, copper hydroxocarbonate.*

### Введение

В настоящее время, в России существует три завода по производству капролактама, такие как ПАО «КуйбышевАзот» (Тольятти), ОАО «Азот» (Кемерово), ООО «Щёкиноазот» (Тульская область) и один завод в Республике Беларусь ОАО «ГродноАзот». ПАО «КуйбышевАзот» занимает лидирующую позицию по производству капролактама, доля предприятия в общероссийской выработке составляет 52-55%. Предприятие ОАО «ГродноАзот» входит в число наиболее крупных химических предприятий Республики Беларусь и является единственным производителем капролактама в стране [1]. За 53 года функционирования производства он выпустил около 3 млн тонн жидкого капролактама, 1 млн тонн кристаллического капролактама. Спрос на капролактамы на мировом рынке вырос в денежном выражении с 14,72 млрд долларов в 2022 году до 15,71 млрд долларов в 2023 году при среднегодовом темпе роста 6,7%. Ожидается, что рынок капролактама вырастет до 19,3 млрд долларов в 2027 году при среднегодовом темпе роста 5,3%.

Капролактамы представляют собой органическое соединение от прозрачного до молочно-белого цвета со слегка неприятным запахом. Он в основном используется в производстве полимера - полиамида 6, которое применяется для получения щетины, текстильных и технических нитей, пленочных покрытий, пластмасс. Сырьем в производстве капролактама может служить бензол, толуол и фенол. В России в качестве сырья преимущественно используется бензол.

В процессе получения капролактама, одной из важнейших стадий является дегидрирование циклогексанола в циклогексанон, осуществляемое при использовании катализатора. В промышленности используют в основном два типа катализаторов: на основе меди и на основе цинка [2-9]. Активные компоненты этих катализаторов могут быть как распределены по всему объему контактной массы, так и быть нанесены на пористый носитель. Медьсодержащие катализаторы относятся к низкотемпературным катализаторам и позволяют вести дегидрирование при температурах не выше 300°C [2]. В последние годы в основном

используются катализаторы на основе медных составов. Так, на ОАО «Гродно Азот» для процесса дегидрирования, используется импортный катализатор немецкой фирмы БАСФ, выпускаемый под маркой НЗ-11, содержащий порядка 20 мас. % оксида меди. Однако, недостатком катализатора НЗ-11 является его низкая термостабильность. В связи с этим встает задача разработки технологии термостабильного катализатора.

#### Экспериментальная часть

Осаждение меди на носитель, который представлен в виде белой сажи ( $\text{SiO}_2$ ) и бёмита ( $\text{AlOOH}$ ), осуществляли при постоянном перемешивании в течении 4 часов в интервале температуры 80-95°C, образцам присвоены наименования ГКМ-БС<sub>80</sub> и так далее, (гидроксикомплекс меди – белая сажа, нижний индекс характеризует температуру синтеза). Полученный катализатор сушили при температуре 115-120°C и прокаливали при температуре 300°C в течении 2 часов.

Элементный состав образцов полученных катализаторов определяли энергодисперсионным методом с помощью приставки Bruker к сканирующему электронному микроскопу, марки «Quattro S» (Thermo Fisher Scientific).

Текстульные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции азота, полученных при -196°C на установке Nova 1200e (Quantachrome). Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995. Средний диаметр мезопор — методом Барретта–Джойнера–Халенды по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 300°C и остаточном давлении 10–3 мм рт. ст. в течение 4 ч.

Морфологию и размер частиц исходных и полученных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа Quattro S (ThermoFisherScientific).

Изотермы адсорбции азота на образцах катализаторов свидетельствуют, что полученный материал независимо от температуры синтеза в исследуемом интервале обладает мономодальной мезопористой структурой с преимущественным диаметром пор порядка 3,0-3,1 нм (рис. 1а, б).

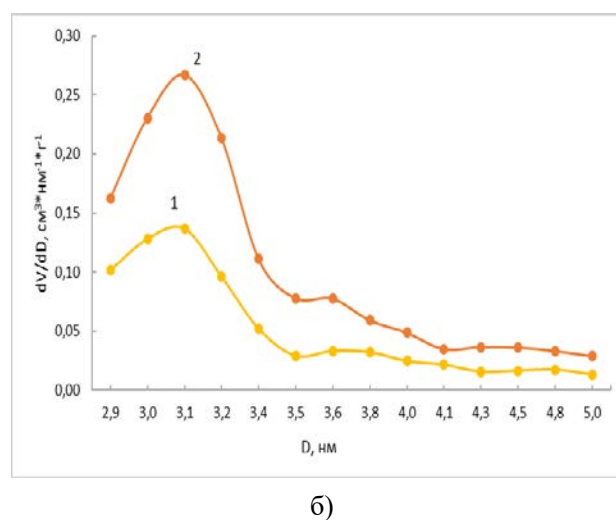
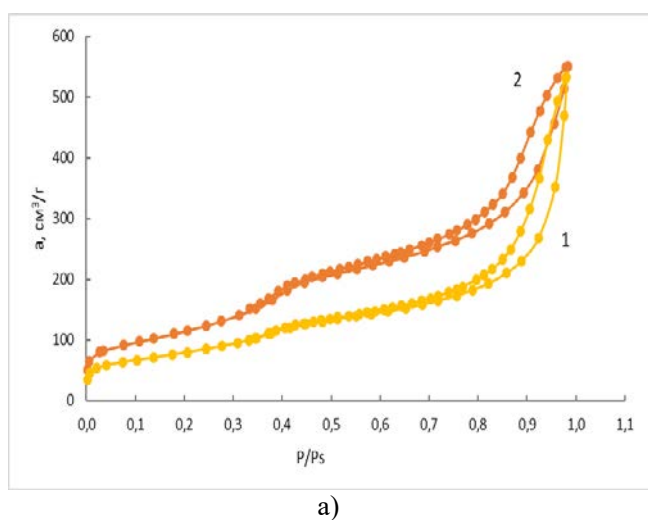


Рис. 1. а) Изотерма адсорбции азота при -196°C на катализаторах: 1 - ГКМ-БС<sub>80</sub>, 2 - ГКМ-БС<sub>90</sub>, б) Дифференциальные кривые распределения пор катализаторов по диаметрам

Удельная поверхность катализаторов возрастает от 269 до 439 м<sup>2</sup>/г при увеличении температуры осаждения от 80 до 90 °С, дальнейшее повышение температуры до 95 °С не приводит к каким-либо изменениям в пористой структуре. Объем пор варьирует от 0,786 до 0,852 см<sup>3</sup>/г. Следует отметить, что значительное увеличение (в несколько раз) величин текстурных характеристик катализатора по сравнению с носителем обусловлено осаждением из раствора и закреплением на поверхности носителя нанодисперсного гидроксикарбоната меди в результате разложения аммиачного комплекса меди.

Таблица 2. Текстульные характеристики носителей и катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр мезопор, нм
Белая сажа	42	0,077	3,9
Бемит	165	0,568	3,8
ГКМ-БС <sub>80</sub>	269	0,786	3,0
ГКМ-БС <sub>85</sub>	367	0,763	3,1
ГКМ-БС <sub>90</sub>	439	0,852	3,1
ГКМ-БС <sub>95</sub>	433	0,850	3,1

Гидрокарбонат меди химически закрепляется на носителе посредством взаимодействия с его поверхностными гидроксильными группами и при термообработке сохраняет свою структуру.

С увеличением продолжительности контакта носителя с раствором карбонатно-аммиачного комплекса меди от 0,5 до 4 часов текстурные характеристики изменяются практически на таком же уровне. Таким образом, с точки зрения получения максимальной удельной поверхности катализатора

оптимальной температурой является 90 °С, а продолжительность осаждения 3 часа.

По данным энергодисперсионного анализа (табл. 2) основная масса гидрокарбоната меди из раствора осаждается на носитель в первые полчаса его контакта с раствором. Так, содержание меди в катализаторе через 30 минут составляет 18,83 мас.%, в то время как через 4 часа оно возрастает до 21,31 мас.%. Оптимальным временем осаждения рекомендуется считать 3 часа.

Таблица 1. Элементный состав полученных катализаторов в зависимости от продолжительности синтеза

Образец	Содержание элемента мас%					
	C	O	Al	Si	Cu	Прочие примеси
ГКМ-БС <sub>90</sub> , 0,5 часа	6,88	59,53	16,02	18,43	17,83	0,30
ГКМ-БС <sub>90</sub> , 1 час	5,27	43,80	6,41	25,55	18,64	0,32
ГКМ-БС <sub>90</sub> , 3 часа	3,76	41,19	5,94	26,29	22,65	0,17
ГКМ-БС <sub>90</sub> , 4 часа	4,07	41,82	5,29	27,23	21,31	0,27

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии частицы белой сажи как носителя катализатора, представляют собой пористые агломераты неправильной формы, сформованные частицами размером 45-100 нм. Воздействие щелочной среды в процессе осаждения гидрокарбоната приводит к разрыву силоксановых связей оксида кремния, что, в свою очередь, приводит к уменьшению размера частиц в среднем в два раза.

#### Заключение

В результате проведенных исследований по оптимизации условий синтеза нанодисперсного медьсодержащего катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон выявлено, что для получения катализатора с максимальными величинами содержания меди в его составе и удельной поверхностью осаждение гидрокарбоната меди на носитель следует проводить при температуре 90°С в течение 3 часов.

#### Список литературы

1. Савосько А.И. Совершенствование технологии гидрирования бензола в производстве капролактама в ОАО «Гродно Азот» [Электронный ресурс] // Allbest.ru: информ.-справочный портал. М., 2015. URL: [https://revolution.allbest.ru/chemistry/00559628\\_0](https://revolution.allbest.ru/chemistry/00559628_0) (дата обращения 24.05.2023).
2. Патент РФ №2768141, 23.03.2022.
3. Romero A., Santos A., Escrig D., Simon E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts:

Catalytic activity and impurities formed // Applied Catalysis A: General. 2011. № 392. P. 19-27.

4. Kon'kova T. V., Vanchurin V. I., Karachenko O. I., Liberman E. Yu. Synthesis and Study of a Copper-Containing Nanostructured Catalyst for Dehydrogenation of Cyclohexanol into Cyclohexanone // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. N. 8. P. 1370–1374.

5. Gao Y., Hensen E. J.M. Gas-phase selective oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone over Au/Mg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts: On the role of Cu doping. Journal of Catalysis. 2020. 384. P. 218–230.

6. Sivakumar T., Nayar T.R.C., Shanthi K., Sivasankar B. Kinetic modelling for dehydrogenation of cyclohexanol on Sr<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>CuO<sub>4-y</sub> (x=0 and 0.2) catalyst systems. Indian Journal of Chemical Technology. 1998. V. 5. P. 293-301.

7. Romero A., Santos A., Escrig D., Simon E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed. Applied Catalysis A: General 392 (2011) 19–27.

8. Nagaraja B.M., Padmasri A.H., Seetharamulu P., Reddy K. H.P., Raju B. D., Rama Rao K.S. A highly active Cu-MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. 278. P. 29–37.

9. Fridman V. Z., Davydov A.A., Titievsky K. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu<sup>0</sup> and Cu<sup>+</sup>. Journal of Catalysis. 2004. 222. P. 545–557.



УДК 66.081.32; 66.087.4; 546.723

Тажитдинова В.В., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М.

## Применение физико-химических методов для очистки водных растворов, содержащих неорганические загрязнения и углеродные материалы

Тажитдинова Валерия Вадимовна, студент бакалавриата 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru);

Гайдукова Анастасия Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

*Экспериментально изучен сорбционный процесс очистки водного раствора от ионов железа (III) на порошковом активированном угле марки ДАС-О. Показаны результаты процесса электрофлотационного извлечения активированного угля ДАС-О в присутствии и поверхностно-активных веществ различной природы.*

*Ключевые слова: железо, сорбция, электрофлотация, углеродные материалы, активированный уголь, водные растворы.*

## Application of physico-chemical methods for purification of aqueous solutions containing inorganic pollutants and carbon materials

Tazhitdinova V.V., Stoyanova A.D., Gaidukova A.M.

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

*The sorption process of purification of an aqueous solution from iron (III) ions on powdered activated carbon of the DAS-O brand has been experimentally studied. The results of the process of electroflotation extraction of activated carbon DAS-O in the presence of and surfactants of various nature are shown.*

*Keywords: iron, sorption, electroflotation, carbon materials, activated carbon, aqueous solutions.*

### Введение

Загрязнение пресных и морских вод неорганическими загрязнителями является одной из остро стоящих экологических проблем водной среды. Тяжёлые металлы образуют высокотоксичные металлоорганические комплексы и накапливаются в организмах животных, которые живут в воде. Их количество достигает значений, представляющих опасность для человека. Одним из представителей этих металлов является железо.

Определённо, железо является одним из важнейших микроэлементов, необходимых человеческому организму. Однако, железо, содержащееся в воде, не усваивается организмом и проявляет токсичное и раздражающее воздействие.

Согласно СанПиН 1.2.3685-21 содержание ионов  $Fe^{3+}$  в воде питьевой систем централизованного водоснабжения, воде подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не должно превышать установленные предельно допустимые концентрации. Трёхвалентное железо относят к третьему классу опасности, и его значение ПДК составляет 0,3 мг/л.

Для очистки сточных вод от ионов железа (III), а также других ионных форм элементов широко используются ионообменные, сорбционные и мембранные методы. Также одними из наиболее перспективных и эффективных способов, получивших широкое распространение в технологиях

по очистке воды, являются электрохимические методы [1].

К таким методам относится электрофлотация. Электрофлотация обеспечивает высокий эффект извлечения из сточных вод загрязнений в виде взвешенных частиц, суспензий, эмульсий. Для интенсификации процесса и повышения степени очистки воды с учетом физико-химических свойств обрабатываемой воды и фазово-дисперсного состояния извлекаемых веществ осуществляют нейтрализацию кислых или щелочных компонентов и образование дисперсной фазы, т.е. перевод ионов металлов в нерастворимые соединения, коагуляция и/или флокуляция [2,3].

Наличие в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) может влиять на эффективность электрофлотационного извлечения различных загрязняющих веществ из сточных вод. ПАВ снижают размер пузырьков, а также стабилизируют газодляную эмульсию. Это происходит за счет дифильного строения молекул ПАВ, т.е. наличия у них полярной и неполярной частей. Благодаря этому они способны самопроизвольно сорбироваться как на пузырьках газов, так и на частицах дисперсной фазы.[4].

Комплексная очистка сточных вод методами сорбции на различных активированных углях и электрофлотации является одним из наиболее универсальных и эффективных способов очистки сточных вод от ионов железа (III). Данные методы извлечения позволяют достичь высокой степени

очистки одновременно и от загрязнений ионов железа(III) и от частиц порошкового угля малых размеров при минимальных затратах времени и энергоресурсов.

Цель данной работы заключалась в исследовании сорбционного метода очистки водных растворов, содержащих ионы трёхвалентного железа в присутствии активированного угля ДАС-О, а также в изучении электрофлотационного метода извлечения отработанного активированного угля.

#### Методическая часть

Объектом исследований являлся водный раствор, содержащий ионы железа (III). Для извлечения частиц активированного угля методом электрофлотации в качестве добавок использовались поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы: анионное NaDDS; катионное СЕПТАПАВ ХСВ-50; неионогенное Triton X-100; амфотерное БЕТАПАВ.

В качестве сорбента в работе использовался активированный уголь марки ДАС-О, общий объем пор которого составляет  $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$ , в том числе микропоры –  $0,21$ .

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании модельного раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (до  $100 \text{ мг/л}$ ), с сорбентом в течении определенного времени при различных соотношениях «уголь:раствор». По истечению времени раствор отстаивали и фильтровали (фильтр «Синяя лента»). Из полученного фильтрата готовили пробу для определения остаточной концентрации ионов железа (III) на спектрофотометре СФ-2000.

Для проведения экспериментов электрофлотационного извлечения в колбу объемом  $500 \text{ мл}$  вводили рассчитанные количества фоновой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,5 \text{ г/л}$ ) и ПАВ ( $1 \text{ мг/л}$ ) (с последующим разбавлением дистиллированной водой до метки). Далее в полученный раствор добавляли  $0,5 \text{ г}$  отработанного активированного угля ДАС-О.

Электрофлотационное извлечение частиц ДАС-О проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым титановым анодом с активным металлооксидным покрытием на основе диоксида рутения.

Концентрацию частиц угля ДАС-О оценивали по мутности с помощью портативного турбидиметра НН 98703.

Эффективность сорбционного извлечения  $\alpha$ , % ионов железа (III), и электрофлотационного извлечения частиц угля рассчитывали по формуле(1):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $c_1$  – начальная и конечная концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ /частиц угля,  $\text{мг/л}$ .

#### Экспериментальная часть

Проведенные сорбционные эксперименты позволили установить оптимальное соотношение «уголь:раствор» и время достижения равновесия сорбционного извлечения железа (III) из водных растворов на порошкообразном активном угле ДАС-О (Рисунок 1).

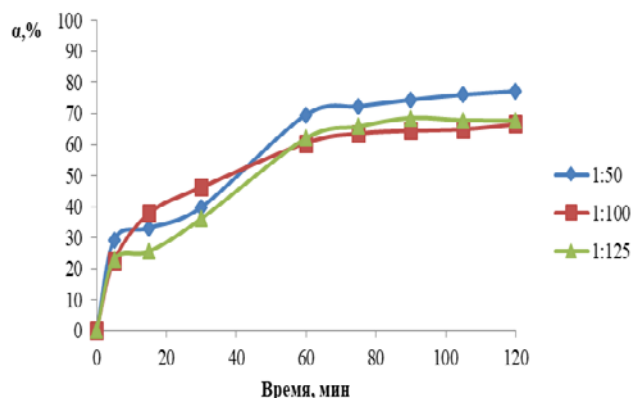


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени извлечения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов от времени процесса на активированном угле ДАС-О при различных соотношениях «уголь:раствор»  
Условия эксперимента:  $\text{pH} = 3$ ,  $C_{\text{нач}}(\text{Fe}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$ ,  $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$

Проведённые исследования зависимости степени извлечения ионов железа (III) (Рисунок 1) в статических условиях показали, что равновесие достигается в течение 75 минут, значение степени извлечения достигало от 63 до 72% при различных соотношениях. При дальнейшем увеличении времени до 120 минут существенного изменения величины адсорбции не наблюдается ( $\pm 2-5\%$ ).

В ходе исследования установлено, что с повышением массы навески ДАС-О сорбционная способность уменьшается, но при этом степень извлечения ионов железа (III) увеличивается.

Таким образом, основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что для извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  из водных растворов на активированном угле ДАС-О наиболее оптимальным будет соотношение 1:125.

Далее были проведены исследования процесса электрофлотационного извлечения частиц активированного угля ДАС-О из водных растворов, стабилизированных ПАВ анионной, катионной, неионогенной и амфотерной природы (Рисунок 2). Эффективность процесса так же оценивали с помощью формулы (1).

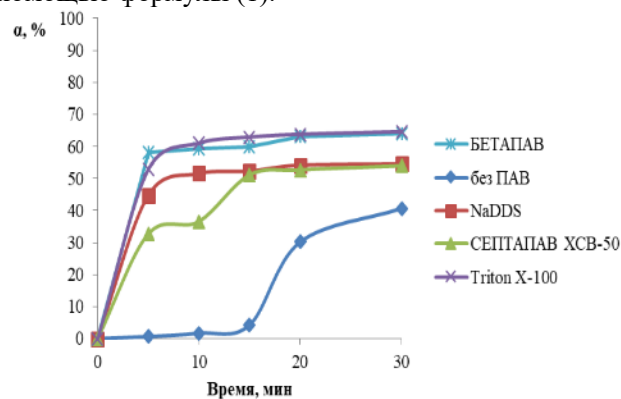


Рис. 2. Влияние ПАВ различной природы на степень электрофлотационного извлечения частиц порошкового активированного угля ДАС-О  
Условия эксперимента:  $\text{pH} = 3$ ,  $C(\text{ДАС-О}) = 1 \text{ г/л}$ ,  $V_{\text{р-ра}} = 500 \text{ мл}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ г/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 1 \text{ мг/л}$

Как показали результаты эксперимента, в присутствии Triton X-100 и БЕТАПАВ частицы отработанного угля ДАС-О извлекаются более эффективно, после 30 минут процесса степень извлечения достигает 65%. Однако для более эффективного извлечения частиц угля необходимы дополнительные исследования.

#### **Заключение**

Экспериментальные исследования извлечения ионов железа (III) позволили заключить, что метод сорбции позволяет извлекать до 72% ионов железа (III). Кроме того, электрофлотационные исследования извлечения активированного угля ДАС-О показало, что его частицы можно извлечь на 65% в присутствии неионогенного и амфотерного ПАВ. Таким образом, для очистки сточных вод рекомендуется использовать комплексный метод, сочетающий в себе сорбцию на порошковом активированном угле и электрофлотацию в присутствии неионогенного или амфотерного ПАВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных*

*работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-002.*

#### **Список литературы**

1. Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. – Москва: Изд. ДеЛи плюс, 2016. – 289 с.
2. Бродский В.А. Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Бродский Владимир Александрович. М., 2012. 195 с.
3. Колесников В.А., Капустин Ю.И., Ильин В.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – Москва: Изд. Химия, 2007. – 304 с.
4. Милютина А.Д. Электрофлотационное извлечение высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии ПАВ и ионов цветных металлов: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Милютина Алёна Дмитриевна. М., 2018. 192 с.

УДК 66.081.32; 546.723-36; 546.562-36

Чечерина А.Ю., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М., Мухин В.М.

## Влияние условий модифицирования на сорбционную способность порошкового активированного угля

Чечерина Анастасия Юрьевна, студент магистратуры 2 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru);

Гайдукова Анастасия Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Мухин Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов

АО «ЭНПО «Неорганика»

Россия, г. Электросталь, 144001, ул. Карла Маркса, д. 4

*Экспериментально изучен процесс модифицирования угля марки ОУ-Б раствором уксусной кислоты при различной концентрации. Показаны результаты модифицирования и сорбции ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . Рассчитаны текстурные характеристики модифицированного образца на основании изотерм адсорбции-десорбции.*

*Ключевые слова: углеродные материалы, активированный уголь, модифицирование, водные растворы, текстурные характеристики, функциональные группы, сорбция.*

## Influence of modification conditions on sorption capacity of powdered activated carbon

Checherina A.Yu.<sup>1</sup>, Stoyanova A.D.<sup>1</sup>, Gaidukova A.M.<sup>1</sup>, Mukhin V.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal, Russian Federation

*The process of modifying OU-B grade coal with a solution of acetic acid at different concentrations and times has been experimentally studied. The results of modification and sorption of  $Fe^{3+}/Cu^{2+}$  ions are shown. The textural characteristics of the modified sample are calculated on the basis of adsorption-desorption isotherms.*

*Keywords: carbon materials, activated carbon, modification, aqueous solutions, textural characteristics, functional groups, sorption.*

### Введение

Одним из эффективных методов очистки воды является улавливание загрязнителей развитой поверхностью сорбента [1, 2]. В основе метода лежат механизмы сорбции. В связи с растущим количеством техногенных стоков всё острее встает вопрос поиска дешевых, универсальных и высоко действенных сорбентов, а также способов их модификации с целью повышения эффективности сорбционных процессов [3].

Преимуществом сорбционной очистки является возможность сорбции веществ из многокомпонентных смесей и высокая эффективность при небольших концентрациях загрязнений сточных вод в широком диапазоне pH до более низкой остаточной концентрации, чем осаждение [4]. Также стоит отметить, что сорбционный метод позволяет извлечь из сточных вод ценные растворенные вещества с их последующей утилизацией и использовать очищенную воду в системе оборотного водоснабжения производств [5].

Важно отметить, что эффективность процесса сорбции зависит от свойств и количества взятого сорбента, от химической природы и концентрации сорбируемых компонентов, от технологических

параметров процесса [6]. В качестве сорбентов могут служить различные искусственные и природные пористые материалы, активированные угли, цеолиты, диатомиты, силикагели, зола, шлак, торф и др. Минеральные сорбенты — глины, торф, силикагели, алюмогели, гидроксиды используются мало, так как они обладают небольшой сорбционной ёмкостью [5, 7]. Сорбенты должны обладать химической и термической стойкостью, способностью к регенерации, высокой сорбционной емкостью. Также при выборе сорбента стоит обращать свое внимание на его стоимость и экологическую безопасность [8].

Одними из доступных и часто применяемых сорбентов являются активированные угли различной дисперсности. Активные угли, применяемые в качестве сорбентов при очистке сточных вод, извлекают биохимически неокисляемые органические примеси, ионы тяжелых металлов, радиоактивные изотопы, хлор содержащие соединения, бактериальные и другие виды загрязнений [7].

Цель данной работы заключалась в исследовании модифицирования ОУ-Б уксусной кислотой с разными концентрациями с последующим изучением текстурных характеристик, функциональных групп и сорбционной способности.

**Методическая часть**

Для химического модифицирования готовится водный раствор уксусной кислоты определенной концентрации (5, 10, 20 % и ледяная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). В раствор вносится рассчитанная навеска АУ в соотношении «уголь:раствор» = 1:100. Полученная суспензия выдерживается в течении заданного времени (24 часа при температуре 20 °С) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке с якорем. По истечению заданного времени уголь отделяют от раствора вакуумным фильтрованием. После отделения угля от раствора его сушат в течении 3 часов в сушильном шкафу при температуре 110-120 °С.

Количественное определение кислотных и основных функциональных групп проводилось потенциометрическим титрованием по методу Бозма. Навеска МУ массой 0,2 г выдерживалась в течении 24 часов в растворах 0,05 М NaOH (кислотные группы) и HCl (основные группы). По истечению времени отобранная аликвота титровалась растворами 0,1 М HCl и NaOH соответственно в присутствии индикаторов (метилоранжевый и фенолфталеин).

Сорбционное извлечение ионов железа (III) и меди (II) проводили в статическом режиме. Эффективность сорбционного извлечения  $\alpha$ , % ионов железа (III) и меди (II) рассчитывали по формуле (2):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, (1)$$

где  $c_0$  и  $c_1$  – начальная и конечная концентрация  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ , мг/л.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельная поверхность была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении  $P/P_s=0,2$ .

**Экспериментальная часть**

Были исследованы условия модифицирования по концентрации модификатора и по времени модифицирования.

Сначала изучали процесс в различных концентрациях модифицирующего раствора уксусной кислоты (5-20 %). Результаты исследования приведены в таблице 1.

Проведенные исследования показали, что оптимальным модифицирующим раствором является 5%-ая уксусная кислота.

Далее текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К (рисунки 1, 2), изотерма относится к I типу по классификации Брунауэра. Результаты текстурных характеристик приведены в таблице 2.

Таблица 1. Модифицирование ОУ-Б уксусной кислотой с разными концентрациями

Уголь	Кислотные групп, ммоль-экв/л	Основные группы, ммоль-экв/л	$\alpha$ , % Fe	$\alpha$ , % Cu
ОУ-Б	2,8	3,1	11,8	30,8
ОУ-Б + $\text{CH}_3\text{COOH}$ лед	7,7	4	13,8	46,3
ОУ-Б + $\text{CH}_3\text{COOH}$ 20%	0,2	3,3	14,4	48,4
ОУ-Б + $\text{CH}_3\text{COOH}$ 10%	0,8	2,1	19,4	97,5
ОУ-Б + $\text{CH}_3\text{COOH}$ 5%	1,4	1,7	23,6	99,99

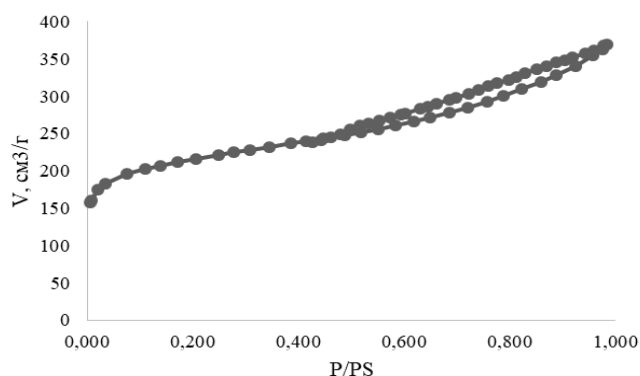


Рис. 1. Изотерма сорбции азота при 77 К на модифицированном угле ОУ-Б

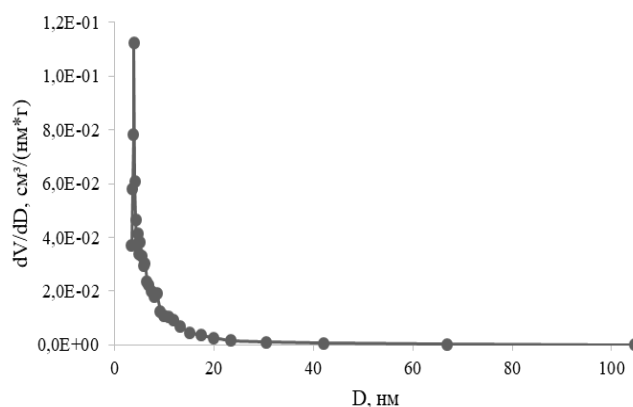


Рис. 2. Распределение пор по размерам для модифицированного активированного угля ОУ-Б

Таблица 2. Текстурные характеристики ОУ-Б модифицированного 5% уксусной кислотой

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм	$E$ , кДж/моль
ОУ-Б	667	0,568	0,331	3,79	20,23
ОУ-Б + 5% $\text{CH}_3\text{COOH}$	655	0,571	0,322	3,94	18,97

Результаты исследования показали, что удельная поверхность модифицированного угля ОУ-Б при модифицировании практически не изменяется. Объем микропор также не изменяются, однако количество мезопор незначительно увеличивается. Кроме того, результаты потенциометрического титрования показали, что количество кислотных и основных функциональных групп по поверхности угля после модифицирования увеличивается в 2 раза. Соответственно, адсорбционная способность углей по отношению к ионам металлов возрастет.

### Заключение

Экспериментальные исследования позволили заключить, что наилучшие результаты модифицирования по соотношению кислотных и щелочных групп, а также по степени сорбционного извлечения ионов меди (II) и железа (III), показали себя при использовании 5%-ой уксусной кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-002.*

### Список литературы

1. Huang J., Zhang, Y., Sun Y., Ren J., Zhao Z., Zhang J. Evaluation of pore size distribution and permeability reduction behavior in pervious concrete // *Constr. Build. Mater.* –2021. – V. 290. – P. 123228.
2. Duan S., Xu X., Liu X., Wang Y., Hayat T., Alsaedi A., Li J. Highly enhanced adsorption performance of U (VI) by non-thermal plasma modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

nano-particles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – V. 513. – P. 92–103.

3. Борисков Д.Е., Комарова Н.А., Курочкина О.Г., Куликова О.А., Кузьмин А.А. Оценка влияния модификации адсорбента на эффективность адсорбции тяжелых металлов, влияющих на качество природных вод // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс.* - 2021. - Т. 10. - №2 (54). - С. 236 – 239.

4. Tanvir Arfin, Sanghratna Waghmare. Fluoride removal from water by various techniques: Review // *International Journal of Innovative Science. Engineering & Technology.* –2015. – V. 2(9). – P.560–571.

5. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Учебник для вузов. – М.: Изд. Ассоциация строительных вузов, 2006. – 704 с.

6. Комендантова Е.А., Кваша Д.Ю. Адсорбция в водоочистке. Возможности природных адсорбентов // *Международный научный журнал «Синергия наук».* – 2017. – №. 11. – С. 913-930.

7. Карманов А.П., Полина И.Н. Технология очистки сточных вод: учебное пособие. – Сыктывкар: Самост. учеб. электрон. изд., 2015. – 207 с. 8. Каменскова Т.П., Фалова О.Е. Сравнительная характеристика природных сорбентов // *Сборник материалов XIV международной научной конференции аспирантов и студентов: Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.* - 2020. - С. 13-14.

8. Каменскова Т.П., Фалова О.Е. Сравнительная характеристика природных сорбентов // *Сборник материалов XIV международной научной конференции аспирантов и студентов: Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.* - 2020. - С. 13-14.

УДК 661.865:622.765

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В., Зыонг Ван Су, Буи Ба Зюи, Нго Куанг Хюи

## Выделение суммы РЗО из прокаленного бастнезитного концентрата флотационным методом

Чинь Нгуен Куинь – кандидат технических наук, исследователь; [tnq2007@gmail.com](mailto:tnq2007@gmail.com)

Зыонг Ван Су – исследователь; [sudung1991@gmail.com](mailto:sudung1991@gmail.com)

Буи Ба Зюи – исследователь; [vcnxb11@gmail.com](mailto:vcnxb11@gmail.com)

Нго Куанг Хюи – магистр химических наук, исследователь; [ngoquanghuy89@gmail.com](mailto:ngoquanghuy89@gmail.com)

<sup>1</sup>Институт технологии радиоактивных и редких элементов - Институт атомной энергии Вьетнама Вьетнам, Ханой, ул. Лангха (Донгда), 48

Конькова Татьяна Владимировна – д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В данной работе представлены результаты процесса прямой флотации редкоземельных оксидов (РЗО) из термообработанного бастнезитового концентрата (Донг Пао, Вьетнам) с CaO с использованием стиролфосфоновой кислоты в качестве собирателя. Результаты показывают, что процесс прокаливания с превращением бастнезитовой фазы в редкоземельных оксиды происходит при 650°C, время прокаливания составляет 1 час. Количество используемого CaO составляет 20% от количества бастнезита. Процесс флотации с использованием стиролфосфоновой кислоты эффективно протекает при pH 3-5, соответствующее количество стиролфосфоновой кислоты составляет 300 мг/л. Продукты, полученные в результате процесса флотации, представляют собой суммы редкоземельных оксиды с содержанием 62-65%. Эффективность извлечения РЗО достигает более 60% по сравнению с исходным концентратом.*

*Ключевые слова:* бастнезитовый концентрат; редкоземельные оксиды; стиролфосфоновая кислота; флотация

## Separation of total rare earth oxides from roasted bastnaesite concentrate using flotation method

Trinh Nguyen Quynh <sup>1</sup>, Kon'kova T. V. <sup>2</sup>, Duong Van Su <sup>1</sup>, Bui Ba Duy <sup>1</sup>, Ngo Quang. Huy <sup>1</sup>

<sup>2</sup> Institute for technology of radioactive and rare elements, Vietnam atomic energy institute.

48 Lang Ha st., Dong Da, Ha Noi, Viet Nam; [tnq2007@gmail.com](mailto:tnq2007@gmail.com)

<sup>3</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology,

125480, Russia, Moscow, Geroev Panfilovtsev str, 20; [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

*This paper presents the results of the direct flotation process of rare earth oxides (REO) from the heat-treated bastnaesite concentrate (Dong Pao - Vietnam) with CaO using styrene phosphonic acid as selector. The results show that the calcination process of converting the bastnaesite phase into rare earth oxides takes place at 650°C, the calcination time is 1h. The amount of CaO used is 20% of the amount of bastnaesite which is appropriate. The flotation process using styrene phosphonic acid takes place effectively at pH 3-5, the appropriate amount of styrene phosphonic acid is 300 mg/l. The products obtained from the flotation process are rare earth oxides with a content of 62-65%. The efficiency of the recovery of REO reaches over 60%.*

*Keywords:* bastnaesite concentrate; rare earth oxides; flotation; styrene phosphonic acid

### Введение

Вьетнам обладает большими запасами редкоземельной руды бастнезита, распространенной в основном в Донг Пао (Север Вьетнама). Бастнезит это руда, содержащая крупные мелкие компоненты выветривания и трудно обогащаемая традиционными методами обогащения [1, 2]. Бастнезит и редкоземельные карбонатные минералы в основном присутствуют в первичных рудных месторождениях вместе с другими оксидными минералами, такими как барит, флюорит, кварц, кальцит, оксиды железа и другие силикаты. Редкоземельные минералы и симбиотические минералы тонко проникают друг в друга, поэтому обогащение механическими методами часто затруднено и имеет низкую селективность. В большинстве работ по извлечению бастнезита и редкоземельных карбонатных групп из исходных рудных месторождений используется селективная флотация.

Несмотря на то, что технология флотационного обогащения редкоземельными элементами применяется давно и эффективна, она применялась только на первичных рудных объектах и не изучалась на термообработанных рудных объектах. Гибридные процессы, такие как прокаливание - флотация, прокаливание - намагничивание или комбинированное прокаливание - намагничивание - флотация, широко изучаются во всем мире и являются высокоэффективными с точки зрения науки и экономики [3-9]. Цель данной работы состояла в повышении общего содержания РЗО методом флотации из прокаленного бастнезитового концентрата. В работе представлены результаты исследований процесса прямого извлечения РЗО из вьетнамских бастнезитовых концентратов флотационным методом с использованием стиролфосфоновой кислоты в качестве собирателя.



**Экспериментальная часть**

Процесс конверсионного прокаливания бастнезита Донг Пао с CaO проводили при 650°C, время прокаливания составляло 1 час. Эффективность превращения бастнезита в оксиды редкоземельных элементов (степень разложения) рассчитывали на основе количества полученного  $\text{Ce}^{4+}$  по сравнению с общим количеством  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , присутствующих в исходном образце бастнезита. Изучено влияние количества добавки CaO на эффективность фазового перехода образца бастнезита в процессе прокаливания. Количество CaO, использованного для исследования, изменяли от 10% до 30% от количества бастнезита. Полученные результаты представлены на рис. 1.

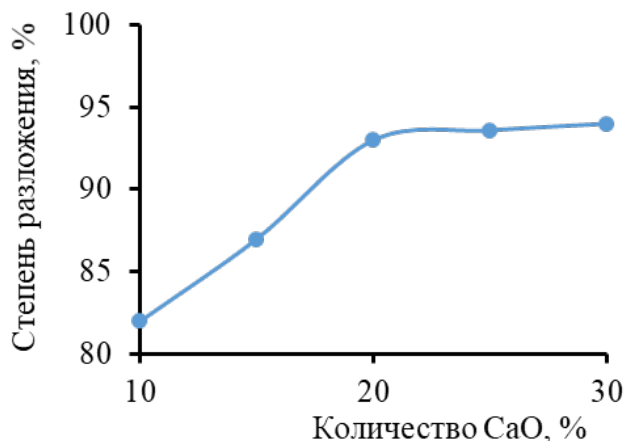


Рис. 1. Зависимость степени разложения смешанного концентрата от количества CaO

Из рис. 1 видно, что при исследованной температуре прокаливания при первоначальном увеличении соотношения CaO/бастнезит эффективность разложения возрастала, однако при дальнейшем увеличении количества добавляемого CaO тенденция к увеличению скорости разложения бастнезита замедляется. При добавлении CaO от 10 до 20 %, степень разложения бастнезита увеличивается от 82 % до 93 %. Таким образом, оптимальной является добавка CaO в количестве 20%.

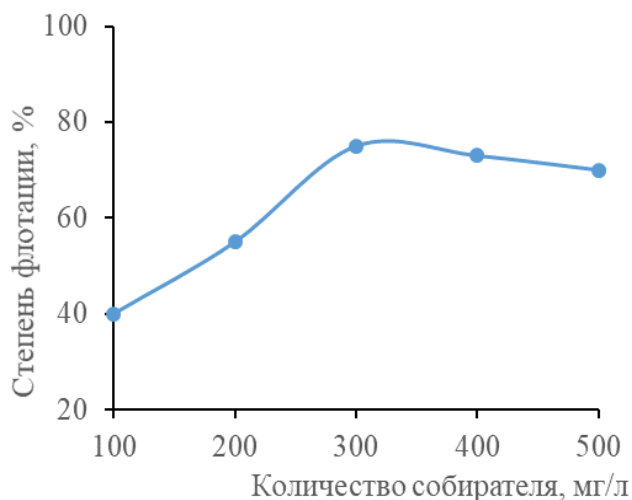


Рис. 2. Эффективность флотации в зависимости от количества собирателя при pH 5

По результатам термического анализа на термограмме имеют место три эндотермических эффекта. Первый с максимумом при температуре 87 °C связан с потерей адсорбированной воды. Два последующих эндоэффекта при 476 °C и 771 °C связаны с разложением карбонатов, входящих в состав бастнезита и перехода их в оксиды и оксифториды LnOF. Общая потеря массы составила 13 мас.%. Результаты согласуются с предыдущими исследованиями [10, 11].

Флотационные испытания РЗО проводили на флотомашине типа Denver с объемом ячейки 1000 мл при частоте вращения рабочего колеса 1500 об/мин. В каждом испытании один образец (100 г) диспергировали в кювете с дистиллированной водой при комнатной температуре. pH доводили до расчетного значения с помощью растворов HCl или NaOH. Затем вводили коллектор стиролфосфоновую кислоту и кондиционировали пульпу в течение 3 мин с последующей флотацией в течение 5 мин. Пенные продукты (концентраты) и хвосты взвешивали после фильтрации и сушки соответственно. Продукт флотации анализировали на фазовый состав рентгенофазовым методом и определяли содержание РЗО.

Влияние начальных концентраций стиролфосфоновой кислоты и значений pH на флотационное извлечение РЗО показано на рис. 2 и рис. 3. Результаты на рис. 3 показали, что степень флотоизвлечения РЗО резко возрастало с увеличением исходной концентрации стиролфосфоновой кислоты от 100 мг/л и достигало максимального значения 75% при концентрации собирателя 300 мг/л. Эта концентрация выбрана за оптимальную. pH среды является одним из важных факторов, влияющих на эффективность флотации. Результаты показали, что с увеличением значений pH флотационное извлечение РЗО увеличивалось в кислой пульпе и снижалось в нейтральных и щелочных условиях. Степень извлечения РЗО при флотации превышала 80% при pH 3–5. Результаты анализа показали, что содержание РЗО в пробах достигало 62–65%.

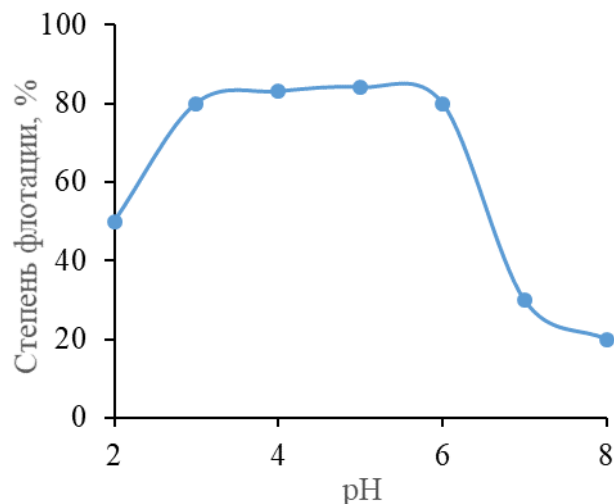


Рис. 3. Эффективность флотации в зависимости от pH при использовании собирателя

### Заключение

Термическое разложение бастнезитового концентрата в смеси с CaO исследовали методами термического и рентгенофазового анализа. Добавка оксида кальция в количестве 20% является оптимальной. Стиролфосфоновая кислота является эффективным собирателем для извлечения РЗО из термообработанного бастнезита. Эффективность флотации РЗО с использованием стиролфосфоновой кислоты в концентрации 300 мг/л составляет 75% при pH в диапазоне 3-5. Полученный продукт из флотации представляет собой смесь оксидов и оксифторидов со средним их содержанием 62-65%.

### Список литературы

1. Hanh . N. V. Summary report on the Project "Research to improve technology and objectives for upgrading rare earth concentrates in Dong Pao - Lai Chau, Vietnam". National Institute of Mining - Metallurgy Science and Technology, Ha Noi. – 1991.
2. Ha N. T. H. Final Report of the Project "Research on technology to upgrade weathered rare earth concentrates in Dong Pao - Lai Chau, Vietnam". National Institute of Mining - Metallurgy Science and Technology, Ha Noi. - 2010.
3. Ha N. T. H. Flotation-Calcination-Magnetic Separation Hybrid process for concentration of rare earth minerals contained in a carbonatite ore // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2021. - P. 271-289.
4. George B. A., Jonas A., William S. Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using aluminum potassium sulfate as a depressant // Int. J. Miner. Process. – 2015. - V. 59, - № 3. P - 237-242.
5. Chen Xu Dong Study of roasting decomposition of mixed rare earth concentrate in CaO-NaCl // Chinese Rare Earths. – 2004. - V. 25. - № 1.- P. 32-35.
6. Zhang Shi Rong Study on the decomposition behavior of bastnasite // Chinese Journal of Rare Metals. – 1998. - V. 22. - №. 3. - P. 185-187.
7. Zhang Z., Bian X., Wu W. Flotation performance and adsorption mechanism of styrene phosphonic acid as a collector to synthetic (Ce,La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of rare earths. – 2017. - V. 35. - №. 6.- P. 621-628.
8. Wenyuan W. Study on Roasting Decomposition of Mixed Rare Earth Concentrate in CaO-NaCl-CaCl<sub>2</sub> // Journal of rare earths. – 2006. - V. 24. - P. 23-27.
9. George B. A., Jonas A. Selective flotation of rare earth oxide from hematite and quartz mixtures using oleic acid as a collector // International Journal of Mineral Processing. – 2017. - V. 169.- P. 60-69.
10. Yu-Kun Huang, Ting-An Zhang, Zhi-He Dou, Jiang Liu, Fang-Fang Tang. Phase transition of bastnaesite concentrate in calcification process // Rare Met. – 2016. №. 35(8). - P. 649–654.
11. Gysi A.P., Williams-Jones A. E. The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce) // Chem Geol, - 2015. - №. 392. - P. 87–101.

УДК 661.183.2; 628.316.12

Шишкина Е.В., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М., Мухин В.М.

## Изучение сорбционных свойств модифицированного гранулированного сорбента в статических условиях

Шишкина Елена Валерьевна, студент бакалавриата 4 года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Стоянова Алёна Дмитриевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [milyutina\\_alena\\_rhtu@mail.ru](mailto:milyutina_alena_rhtu@mail.ru)

Гайдукова Анастасия Михайловна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Мухин Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов

АО «ЭНПО «Неорганика»

Россия, г. Электросталь, 144001, ул. Карла Маркса, д. 4

*Экспериментально изучен сорбционный процесс очистки водных растворов от ионов меди (II) и ионов железа (III) на гранулированном активированном угле марки MeКС, модифицированном в 5 %-ой серной кислоте. Представлены текстурные характеристики исследуемого угля.*

*Ключевые слова: медь, железо, сорбция, углеродные материалы, активированный уголь, водные растворы, текстурные характеристики.*

## Investigation of the sorption properties of a modified granular sorbent in static conditions

Shishkina E.V.<sup>1</sup>, Stoyanova A.D.<sup>1</sup>, Gaidukova A.M.<sup>1</sup>, Mukhin V.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal, Russian Federation

*The sorption process of purification of aqueous solutions from copper (II) ions and iron (III) ions on granulated activated carbon of the MEX brand modified in 5% sulfuric acid has been experimentally studied. Textural characteristics of the investigated coal are presented.*

*Keywords: copper, iron, sorption, carbon materials, activated carbon, aqueous solutions, textural characteristics.*

### Введение

Загрязнение сточных вод одна из самых актуальных проблем человечества. Воды могут содержать нефтепродукты, аммонийный и нитратный азот, диоксиды, пестициды, тяжелый металлы – все эти вещества негативно сказываются на здоровье человека. Для устранения антропогенных факторов загрязнения воды на предприятиях особое внимание уделяется блоку водоподготовки.

Содержание тяжелых металлов находится на особом контроле, так как они обладают тропностью – избирательно накапливаются в определенных органах и тканях, структурно и функционально нарушая их [1]. Пристальное внимание уделяется содержанию меди и железа, ведь эти элементы оказывают токсическое, аллергическое, канцерогенное, гонадотропное воздействие на большую часть систем организма. Предельно допустимая концентрация железа и меди в питьевой воде и воде для бытового использования на территории Российской Федерации составляет 0,3 мг/дм<sup>3</sup> и 0,1 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Избыточное содержание меди больше всего сказывается на слизистых оболочках почек и печени, а длительное воздействие в повышенной концентрации нарушает работу внутренних органов, что приводит к экологически обусловленной патологии [2].

Содержание железа превышающие ПДК ведет к его накоплению во внутренней среде человека и способствует разрушению печени, иммунной системы, увеличение склонности к инфаркту, проявлению аллергических реакций, ухудшению репродуктивной функции организма. Высокий уровень железа в питьевой воде повышает риск развития дефицита цинка и тяжелых форм атопического дерматита [3].

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов существуют множество методов: реагентная очистка, экстракция, озонирование, ионный обмен, электрофлотация и др. Наиболее эффективным и экономически выгодным является сорбционный метод, где в качестве сорбента используется активированный уголь.

Цель данной работы заключалась в исследовании эффективности сорбционного метода очистки сточных вод от ионов железа (III) и ионов меди (II) гранулированным активированным углем MeКС, модифицированный пятипроцентным раствором серной кислоты,

### Методическая часть

Объектом исследования являлись водный раствор, содержащий ионы железа (III), и водный раствор, содержащий ионы меди (II).

В качестве сорбента в работе использовался активированный уголь марки МеКС, модифицированный пятипроцентным раствором серной кислоты.

Текстурные характеристики углеродного материала рассчитывали на основании изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США).

Эксперимент заключался в проведение статистической сорбции в течение 120 минут при постоянном перемешивании модельного раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  (100 мг/л), с активированным углем в различных соотношениях. Пробу отбирали через определенные промежутки времени и фильтровали. Из полученного фильтрата готовили пробу для дальнейшего определения остаточного содержания ионов железа (III) и ионов

меди (II) на спектрофотометре СФ-2000 по стандартным методикам.

Эффективность сорбционного извлечения  $\alpha$  %, ионов железа (III) или ионов меди (II) рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{нач}}} * 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{кон}}$  – начальная и конечная концентрация ионов металла, мг/л.

#### Экспериментальная часть

Активированный уголь является эффективным адсорбентом, особенно после химической модификации. В связи с этим уголь МеКС подвергался химическому модифицированию водным раствором 5 %-ой серной кислоты.

Текстурные характеристики активированного угля марки «МеКС» без обработки и угля той же марки, подвергнутому химической модификации, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики активированного угля марки «МеКС»

№	Активированный уголь	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ме}}$ , нм	$E$ , кДж/моль
1	МеКС	1582	0,865	0,682	3,964	15,811
2	МеКС + $\text{H}_2\text{SO}_4$ (5%)	1390,179	0,849	0,635	3,945	16,573

При модифицирование пятипроцентным раствором серной кислоты наблюдается уменьшение удельной поверхности, суммарного объема пор, в частности объема микропор, диаметра мезопор.

Кислотная обработка позволяет увеличить количество функциональных групп на поверхности угля, что в свою очередь влияет на адсорбционную способность углеродных материалов.

Проведенный эксперимент по сорбционному извлечению ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (Рисунок 1) и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (Рисунок 2) с помощью модифицированного гранулированного активированного угля МеКС позволил установить наилучшее соотношение навески активированного угля к объему раствора и определить эффективность сорбционного извлечения.

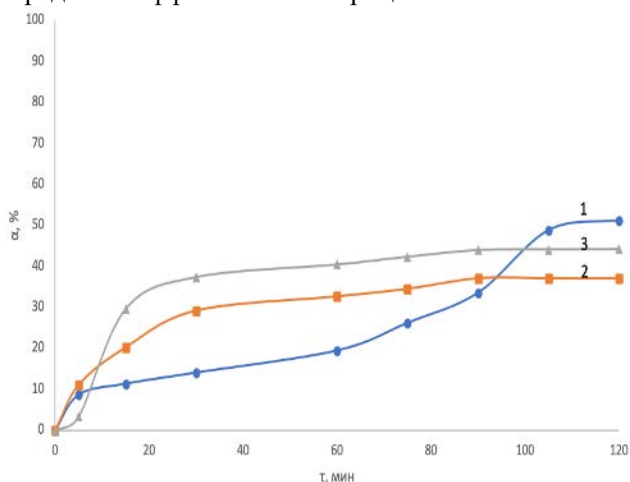


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени сорбционного извлечения ионов меди (II) из водного раствора на модифицированном активированном угле МеКС при различных соотношениях «АУ:раствор»:

1 – 1:50; 2 – 1:100; 3 – 1:125.

Условия эксперимента:  $\text{pH} = 3$ ,  $C_{\text{нач}}(\text{Cu}^{2+}) = 100$  мг/л,  $V_{\text{р-ра}} = 100$  мл

Проведенные исследования по извлечению ионов меди (II) из водного раствора в статистическом режиме в течение 120 минут (рисунок 1) показали, что наибольшую сорбционную эффективность можно добиться при соотношении навески модифицированного угля и объема раствора 1:50. При данном соотношении достигается максимальная степень извлечения – 51%.

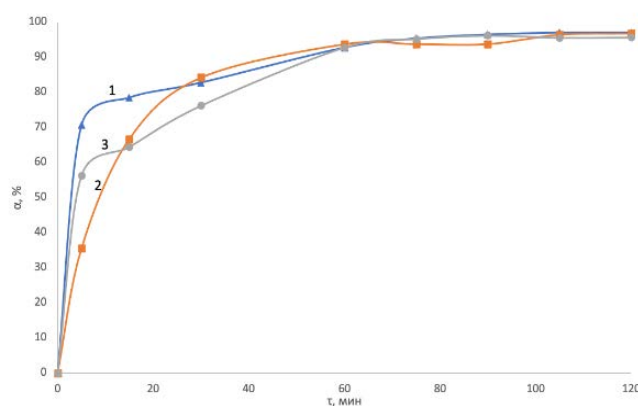


Рис. 2. Кинетическая зависимость степени извлечения ионов железа из водного раствора на гранулированном активированном угле МеКС методом сорбции при различных соотношениях «АУ:раствор»:

1 – 1:50; 2 – 1:100; 3 – 1:125.

Условия эксперимента:  $\text{pH} = 3$ ,  $c(\text{Fe}^{3+}) = 100$  мг/л,  $V_{\text{р-ра}} = 100$  мл

Из полученных экспериментальных данных (рисунок 2) можно судить о том, что при любых соотношениях навески активированного угля и объема водного раствора процесс сорбционного извлечения ионов железа (III) проходит достаточно эффективно. Максимальная степень извлечения ионов  $Fe^{3+}$ , которую удалось достичь – 97%.

#### **Заключение**

Экспериментальные исследования по извлечению ионов меди (II) позволили сделать вывод о том, что сорбционный метод очистки раствора модифицированным активированным углем MeKC для этого загрязнителя обладает недостаточной эффективностью: степень извлечения не превышает 51 %, а наилучшим соотношением навески угля к объему раствора – 1:50. Применение гранулированного активированного угля MeKC в качестве сорбента для очистки раствора от ионов железа (III) наиболее целесообразно. Эффективность данного метода очистки очень высока, так как степень извлечения достигает 97 %. Наилучшем соотношением навески активированного угля к объему раствора – 1:125, такой вывод обусловлен тем, что степень извлечения для всех составляет – 97% и

нет необходимости использовать большее количество активированного угля MeKC.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работников РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ-2022-002.*

#### **Список литературы**

1. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – №. 1 (23). – С. 182–192.
2. Вишневецкий В. Ю., Попружный В. М. Оценка содержания меди в воде и донных отложениях Азовского моря // Известия Южного федерального университета. Технические науки. – 2010. – Т. 110. – №. 9. – С. 117–122.
3. Кутлыева А. Г. Влияние минерального состава питьевой воды на состояние здоровье человека // Внедрение результатов инновационных разработок: проблемы и перспективы. – 2016. – С. 34–37.

УДК 661.961.6:661.865.5

Юн Э.А., Боброва М.С., Либерман Е.Ю., Косарева Е.О., Конькова Т.В., Клеусов Б.С.

**Синтез и каталитическая активность Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> в реакции кислородной конверсии метана**

Юн Эрик Артемович - бакалавр 3-ого года обучения кафедры ТНВ и ЭП; eriliz.shilov@mail.ru

Боброва Мария Сергеевна – бакалавр 3-ого года обучения кафедры ТНВ и ЭП

Косарева Елизавета Олеговна – магистр 1-ого года обучения кафедры ТНВ и ЭП

Либерман Елена Юрьевна – доктор химических наук, профессор кафедры ТНВ и ЭП;

Конькова Татьяна Владимировна – доктор технических наук, профессор кафедры ТНВ и ЭП

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

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

Клеусов Борис Сергеевич - научный сотрудник,

АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита"

Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, д.2, стр. 1

*Синтезирована каталитическая композиция Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>, в которой в качестве носителя применяли диоксид церия, синтезировали путем осаждения оксалата церия с последующей термической обработкой. Активный компонент наносили методом пропитки по влагоемкости из растворов нитрата меди (II) и никеля (II). Идентификацию образца проводили методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа и газовой хроматографии. Установлено, что синтезированная композиция Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> обладает высокой активностью в реакции парциальной конверсии CH<sub>4</sub>. Показано, что введение в состав катализатора меди способствует увеличению каталитической активности.*

*Ключевые слова: диоксид церия, твердые растворы замещения, окисление CH<sub>4</sub>.*

**Synthesis and catalytic activity of Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> in the oxygen conversion reaction of methane CH<sub>4</sub>**

Yun E.A., Bobrova M.S., Liberman E.Yu., Kosareva E.O., Konkova T.V., Kleusov B.S.

JSC "Scientific Research Institute of Graphite-based Structural Materials", Russia, Moscow

*A catalytic cerium-containing Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> composition was synthesized, in which cerium dioxide was used as a carrier, synthesized by precipitation of cerium oxalate with subsequent heat treatment. The active component was applied by impregnation by moisture capacity from solutions of copper (II) nitrate and nickel (II). The identification of the sample was carried out by scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, X-ray fluorescence analysis and gas chromatography. It was found that the synthesized Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> composition has high activity in the CH<sub>4</sub> partial conversion reaction. It is shown that the introduction of copper into the composition of the catalyst contributes to an increase in catalytic activity.*

*Key words: cerium dioxide, substitutional solid solutions, CH<sub>4</sub> oxidation.*

**Введение**

Получение синтез-газа – основной процесс химической технологии, обеспечивающий потребность в водороде. На сегодняшний день наиболее распространёнными являются паровая и углекислотная конверсия метана. В отличие от применяемой в промышленности паровой конверсии, кислородная конверсия метана (ККМ) обладает рядом преимуществ, к которым относится экзотермичность и получаемое соотношение продуктов реакции H<sub>2</sub> и CO равное 2, что благоприятно для проведения синтеза Фишера-Тропша и метанола. В качестве катализаторов кислородной конверсии метана применяются Ni, Co и платиноиды, нанесенные на различные оксидные носители. Никелевые катализаторы не уступают по активности системам, содержащим благородные металлы, однако их существенным недостатком является сажеобразование, приводящее к блокировке активных поверхностных центров и, как следствие, снижению каталитической активности [1]. Для подавления процесса сажеобразования рекомендуется вводить в состав катализатора,

который благодаря наличию легкого редокс-процесса Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup>, высокой кислородонакопительной способности (OSC) ингибирует образование углеродистых отложений на поверхности катализатора, но и позволяет повысить активность катализатора.

Целью данной работы являлся синтез бикомпонентного катализатора Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> и исследование его каталитической активности в реакции кислородной конверсии метана.

**Экспериментальная часть**

Диоксид церия получали путем осаждения оксалата церия из водного раствора Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,5 моль/л) с его последующим термолизом в окислительной атмосфере. В качестве осадителя применяли водный раствор щавелевой кислоты (1 моль/л). Полученный осадок фильтровали под вакуумом. Образец сушили при 80 °С в течение 6 часов, затем прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов. Носитель пропитывали насыщенным раствором ацетилацетоната меди Cu(OAc)<sub>2</sub>, сушили при температуре 80 °С в течение 10 часов и прокаливали при температуре 550 °С в течение 2 часов



(скорость подъема температуры составляла 5°C/мин). Затем проводили пропитку раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , сушили при 80 °C в течение 6 часов, затем прокачивали при температуре 550 °C в течение 2 часов (скорость подъема температуры составляла 5°C/мин). Были приготовлены образцы сравнения  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Элементный состав образцов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA ENERGY+ («Oxford Instruments», Великобритания) в Центре коллективного пользования Д.И. Менделеева. Исследования фазового состава проводили методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре D2 Phaser с использованием медного излучения ( $\lambda = 0,15418$  нм). Обработка данных проводилась с помощью программы EVA и TOPAS. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова-Шерера. Морфологию поверхности синтезированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Микрофотографии поверхности образцов были получены при ускоряющем напряжении 15 кВ с помощью детектора вторичных электронов. Текстульные характеристики образцов – удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) и общий объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) – исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e («Quantachrome» США).

Каталитическую активность образцов в реакции кислородной конверсии  $\text{CH}_4$  исследовали проточным методом. Навеску катализатора массой 0,3 г смешивали с кварцем и помещали в U-образный кварцевый реактор. Для восстановления нанесенных компонентов никеля и меди через реактор пропускали газовую смесь  $\text{H}_2$  (10 об.%) + Ar. Процесс восстановления проводили при температуре 500°C в течение 2 часов при расходе смеси 120 мл/мин. Затем через слой катализатора пропускали модельную смесь:  $\text{CH}_4$  – 3 об. %;  $\text{O}_2$  – 1 об. %;  $\text{N}_2$  – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»). Эксперименты проводили при скорости газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700°C. Концентрацию компонентов смеси ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , CO) определяли на газовом хроматографе CHROM-5 (Чехия). Для оценки активности катализаторов применяли температуры 50%-ной и 90%-ной конверсии  $\text{CH}_4$ .

Согласно результатам проведенного элементного анализа, содержание нанесенных компонентов составляет Ni – 18%, Cu – 3% в пересчете на металл. С помощью проведенных исследований методом рентгеновской дифракции установлено наличие двух фаз: диоксида церия ( $a = 5.422$  Å) и металлического никеля ( $a = 3.526$  Å). При этом не обнаружено фазы медьсодержащих соединений, что может быть обусловлено как ограниченностью применяемого метода, так и возможным образованием

поверхностных твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  на основе кубической решетки диоксида церия.

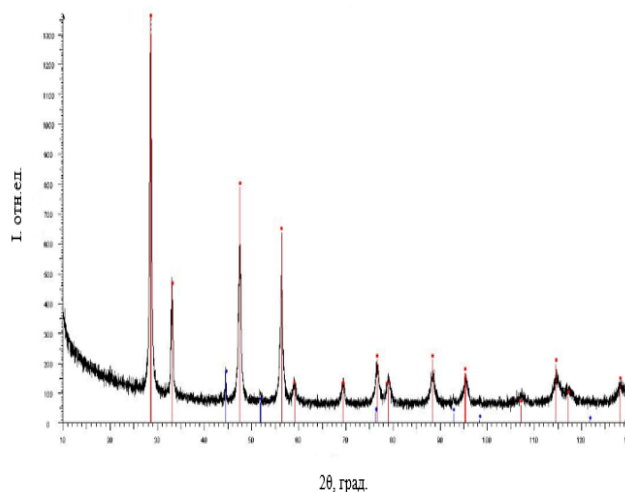


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $\text{Ni-Cu/CeO}_2$

Размер кристаллитов фазы диоксида церия, рассчитанный по уравнению Селякова-Шерера, составляет 17 нм, никеля – 18 нм. По данным результатов сканирующей электронной микроскопии, частицы образца имеют ярко-выраженную пластинчатую форму (рис. 2). Размер частиц составляет 3-5 мкм. На поверхности частиц визуализируются частицы нанесенного компонента размером 50 нм.

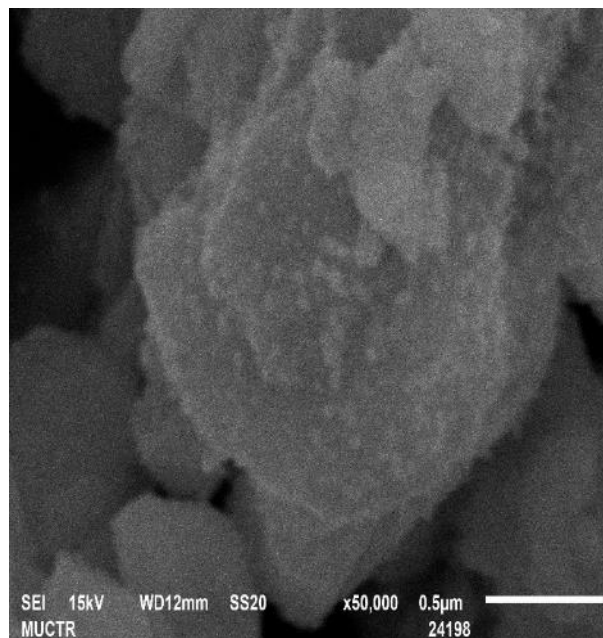


Рис. 2. Микроснимок СЭМ образца  $\text{Ni-Cu/CeO}_2$

Синтезированный образец обладает мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие конденсационно-капиллярного гистерезиса на кривой адсорбции-десорбции азота. Форма петли гистерезиса относится к типу В, характерным для щелевидных пор, что, очевидно, обусловлено



пластинчатой формой частиц. Удельная поверхность образца составляет  $62 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарная пористость –  $0,143 \text{ мл/г}$ . Образец имеет мономодальное распределение пор по размерам, преобладающий размер которых составляет  $4 \text{ нм}$ .

Синтезированный катализатор обладает высокой каталитической активностью в реакции кислородной конверсии метана. Полная конверсия метана в синтез-газ наблюдается при температуре  $657^\circ\text{C}$ . При этом для образца сравнения  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  полная конверсия наблюдается только при температуре  $715^\circ\text{C}$ . Конверсия метана в присутствии однокомпонентного катализатора  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  завершается при температуре  $630^\circ\text{C}$ , однако при этом величина конверсии составляет только  $75 \%$ .

Существенным недостатком исследованного образца является низкая термическая устойчивость. Так, после проведения каталитических испытаний наблюдается снижение удельной поверхности до  $21 \text{ м}^2/\text{г}$  и уменьшение суммарного объема пор до  $0,051 \text{ мл/г}$ . По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен спеканием образца в процессе проведения каталитических исследований. Для повышения термостойкости диоксида церия рекомендуется

проводить допирование ионами  $\text{Zr}^{+4}$  для повышения термостойкости [2].

### Заключение

Проведенные исследования показали целесообразность применения композиции  $\text{Ni-Cu}/\text{CeO}_2$ . Эффект увеличения каталитической активности, очевидно, обусловлен наличием в составе образца меди, принимающей участие протекающей реакции конверсии метана.

### Список литературы

1. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Караваев А.А., Тюменова С.И., Баранчиков А. Е., Иванов В.К., Маслаков К.И., Быков М.А., Моисеев И.И. Кислородная и углекислотная конверсия метана в синтез-газ на новых катализаторах  $\text{Ni-Co}/\text{MFI}$ // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 156-166.
2. Liberman E.Y., Kleusov B.S., Naumkin A.V., Zagainov I.V., Simakina E.A., Izotova A.O. Thermal Stability and Catalytic Activity of the  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  and the  $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$  Highly Dispersed Materials in the Carbon Monoxide Oxidation Reaction// Inorganic Materials: Applied Research. 2021. V. 12. Is. 2. P. 468-476.

УДК 546.591:546723:548.736

Воронова А.А., Васильков А.Ю., Либерман Е.Ю.

## Конъюгаты наночастиц Au и Fe с метотрексатом как эффективные противораковые препараты: синтез, структура и биологическая активность

Воронова Анастасия Андреевна, магистр кафедры ТНВ и ЭП, e-mail: voronova.anastasiia.a@mail.ru;

Либерман Елена Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры ТНВ и ЭП;

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

Васильков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*В условиях металло-парового синтеза с использованием ацетона как дисперсной среды получены наночастицы Au и Fe со средним диаметром 5,3 и 1,8 нм соответственно. Синтезированы конъюгаты наночастиц золота и железа с метотрексатом. Электронная структура конъюгатов наночастиц металлов с метотрексатом исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Au в композите с метотрексатом находится в состояниях  $Au^0$ ,  $Au^+$  и  $Au^{3+}$ . В конъюгатах Fe и метотрексата основным состоянием является состояние  $Fe^{3+}$ , в то время как состояние  $Fe^0$  присутствует в небольшом количестве. Нанокмозиты метотрексат-наночастицы Au и Fe проявили повышенную активность в отношении клеток аденокарциномы толстой кишки и легких.*

*Ключевые слова: наночастицы золота; наночастицы оксида железа; конъюгаты наночастиц и противоракового препарата; метотрексат; металло-паровой синтез.*

## Conjugates of Au and Fe nanoparticles with methotrexate as effective anticancer drugs: synthesis, structure and biological activity

Voronova A.A.<sup>1</sup>, Vasil'kov A.Yu.<sup>2</sup>, Liberman E.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

*Under the conditions of metal-vapor synthesis using acetone as a dispersed medium, Au and Fe nanoparticles with an average diameter of 5.3 and 1.8 nm, respectively, were obtained. Conjugates of gold and iron nanoparticles with methotrexate were have been synthesized. The electronic structure of metal nanoparticle conjugates with methotrexate has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Au in the composite with methotrexate is in the states  $Au^0$ ,  $Au^+$  and  $Au^{3+}$ . In Fe and methotrexate conjugates, the main state is the  $Fe^{3+}$  state, while the  $Fe^0$  state is present in a small amount. Methotrexate nanocomposites-Au and Fe nanoparticles showed increased activity against colon and lung adenocarcinoma cells.*

*Keywords: gold nanoparticles; iron oxide nanoparticles; conjugates of nanoparticles and anti-cancer drug; methotrexate; metal-vapor synthesis.*

### Введение

Одним из серьезных затруднений в химиотерапии рака является биораспределение химиотерапевтических соединений, которое может стать причиной тяжелых побочных эффектов и токсичности. Решением данной проблемы состоит в разработке систем адресной доставки, способных доставлять цитотоксические дозы лекарственных препаратов [1].

Фолаты являются маркерами, необходимыми для точечной транспортировки лекарства к клетке, пораженной опухолью. Метотрексат (МТ), аналог фолиевой кислоты, - эффективное противораковое средство, используемое для лечения различных видов онкологических заболеваний, включая рак молочных желез, мочевого пузыря, легких, лимфому и аутоиммунные заболевания [2].

Использование наночастиц оксида железа ( $FeO_x$ НЧ) при лечении онкологических заболеваний имеет множество преимуществ, так как раковые клетки обладают способностью поглощать наночастицы магнетита путем неспецифического эндоцитоза. Было обнаружено, что наночастицы железа, связанные с метотрексатом, расщепляются

внутриклеточными ферментами в лизосомах, что позволяет транспортировать метотрексат к раковым клеткам при низком pH, снижая токсичность для нормальных клеток [3].

Наночастицы золота инертны к клеткам человека, не цитотоксичны, неиммуногенны и биосовместимы. Было показано, что модифицирование наночастиц золота (AuНЧ) метотрексатом способствует эффективному и избирательному поглощению раковыми клетками [4]. Такой конъюгат может повысить терапевтическую эффективность и снизить эффективную дозу.

### Экспериментальная часть

Наночастицы металлов были получены экологически чистым методом металло-парового синтеза (МПС), доказавшим свою эффективность в области создания материалов медицинского назначения [5]. Схема метода представлена на рисунке 1а. В типичном эксперименте испаряли 0,3 г металла и 120 мл ацетона. Пары металла генерировались в вакууме  $10^{-2}$  Па путем резистивного нагрева молибденовой лодочки для испарения Au и вольфрамового стержня для Fe. Далее происходила совместная конденсация с ацетоном на стенках

кварцевого 5-литрового реактора, охлаждаемого жидким азотом. Синтез продолжался в течение 40-60 мин. После завершения синтеза охлаждение прекращали, и матрицу с соконденсатом нагревали до комнатной температуры. Органозоли металлов *in situ* сифонировали из реактора в вакуумированные колбы. В первой серии были получены органозоли Au и Fe в ацетоне, из которых после сифонирования в вакуумированные колбы отгоняли ацетон и

исследовали полученные наночастицы металлов. Во второй серии синтезированные органозоли металлов сифонировали из реактора в вакуумированные колбы, содержащие подготовленные растворы МТ (30 мг) в ацетоне. Модифицирование проводили в атмосфере аргона при температуре 40°C в течение 20 мин при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. После модифицирования ацетон отгоняли и исследовали полученные конъюгаты.

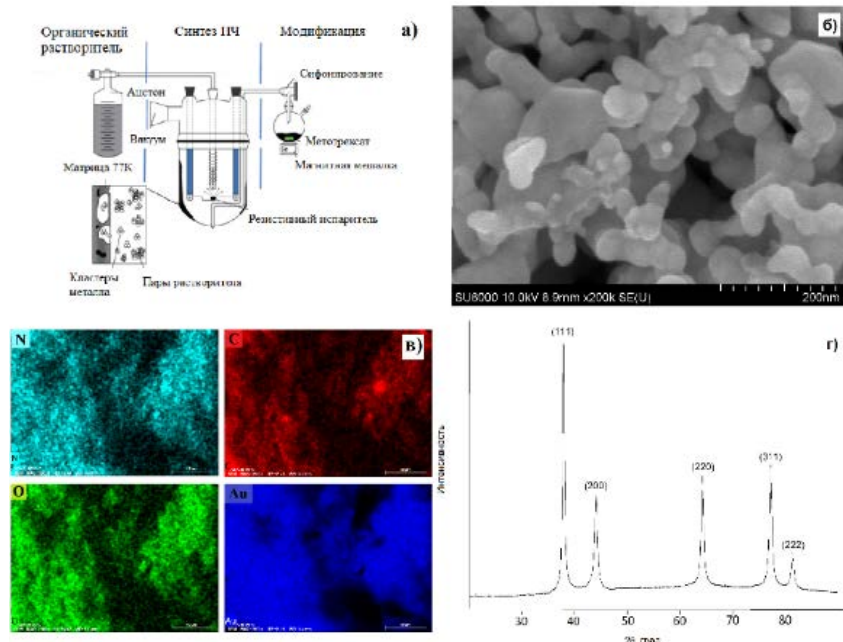


Рисунок 1. Схема синтеза наночастиц металлов, модифицированных метотрексатом (а), СЭМ-изображение морфологии (б), элементные отображения (в) и порошковая рентгеновская дифрактограмма (г) наночастиц Au.

Наночастицы золота, полученные методом МПС с использованием ацетона в качестве растворителя, имеют средний диаметр 5,3 нм. Размер наночастиц железа, полученных в этих же условиях, составлял 1,8 нм.

Морфологию поверхности конъюгатов систем Fe-ацетон с метотрексатом (FeAcMT) и Au-ацетон с метотрексатом (AuAcMT) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM4000Plus (Япония). Микрофотография СЭМ AuAcMT представлена на рисунке 1б. Установлено, что частицы металлов после удаления ацетона объединяются в агрегаты, состоящие из наночастиц с широким распределением по размерам. Значительное количество углеродного материала, наблюдаемого в элементных отображениях (рис. 1в), указывает на активную хемосорбцию ацетона или его фрагментов на поверхности металла.

Порошкообразные наночастицы Au и FeO<sub>x</sub> были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Карлсруэ, Германия). На рисунке 1г показана дифрактограмма наночастиц Au. Соответствующие пики отчетливо видны при значениях угла 2θ 38,1° (111), 44,2° (200), 64,4° (220), 77,4° (311), и 81,3° (222). Рентгенограмма порошка характерна для гранцентрированно-кубической фазы Au<sup>0</sup> (JCPDS

№: 04-0784), а размер кристаллитов, рассчитанный с использованием уравнения Шеррера, составляет 12,3 нм. Рентгенограмма порошка FeO<sub>x</sub>НЧ показала, что образец представляет собой рентгеноаморфный материал.

Поверхность наночастиц является одним из важных факторов, определяющих их физико-химические характеристики. Образцы чистого метотрексата, FeAcMT и AuAcMT были исследованы с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos). В спектре N1s AuAcMT азот в основном наблюдается в состоянии с энергией связи компоненты равной 399,5–398,8 эВ, что характерно как для азота в составе метотрексата, так и для некоторых других форм азота (пиррольный, амины).

Спектр Fe 2p образца FeAcMT близок по форме и типичен для трехвалентного состояния железа, на что указывают характерные спутники, смещенные от основных Fe 2p<sub>3/2</sub> и Fe 2p<sub>1/2</sub> компонент приблизительно на 8 эВ в сторону больших энергий связи. Аналогичный спектр наблюдается для оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Зарегистрировано присутствие небольшого плеча со стороны меньших энергий связи в спектре образца FeAcMT, что может быть связано со вкладом менее окисленных форм железа. Спектры образцов были разложены на синтетические

компоненты, что позволило определить различные формы железа -  $\text{Fe}^0$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

В Au 4f спектре образца AuAcMT, в основном, наблюдается состояние, характерное для металлического золота ( $\text{Au}^0$ ) с энергией связи компоненты Au 4f<sub>7/2</sub> равной 84.0 эВ. В спектрах можно выделить окисленные формы золота ( $\text{Au}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$ ) с энергиями связи компоненты Au 4f<sub>7/2</sub> около 85.0 и 86.5 эВ соответственно.

Образцы чистого метотрексата и метотрексата, модифицированного металлическими наночастицами, были исследованы с помощью термогравиметрического анализа на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия). Анализ кривых ТГА и ДСК показывает, что наночастицы метотрексата и конъюгатов метотрексата с Fe характеризуются низкотемпературной потерей массы из-за удаления сорбированного растворителя в отличие от образца Au. Метотрексат плавится при температуре выше 230 °С, окисление Fe начинается при температуре 350 °С. ДСК FeAcMT демонстрирует резкий экзо-эффект в области 200 °С и 300 °С, который не может быть связан с окислением Fe. Экзо-эффекты конъюгата метотрексата с Au на воздухе и чистого метотрексата на воздухе абсолютно различны. Можно предположить, что такое поведение обусловлено химическим взаимодействием наночастиц металла с метотрексатом.

Для оценки цитотоксического и противоопухолевого потенциала конъюгатов с метотрексатом были проведены анализы *in vitro*, основанные на снижении поглощения 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,4-дифенилтетразолий бромида (МТТ). Анализ МТТ является ценным инструментом для оценки метаболической активности митохондрий и жизнеспособности клеток после воздействия на них наночастиц металлов и их конъюгатов с метотрексатом. Настоящее исследование демонстрирует получение биосовместимых наночастиц золота и железа, которые могут служить эффективными носителями лекарственных средств. Цитотоксичность и потенциальные противоопухолевые эффекты конъюгатов AuНЧ и FeO<sub>x</sub>НЧ с метотрексатом были проанализированы *in vitro* с использованием четырех линий клеток человека: A549, полученных из аденокарциномы легкого человека; HeLa из клеток шейки матки человека. аденокарциномного происхождения; HT-29, полученный из колоректальной аденокарциномы; и FL — фибробласты легких плода человека. Клетки FL служили в качестве неракового контроля.

AuAcMT специфически воздействовал на клеточную линию аденокарциномы толстой кишки человека HT-29 в наибольшей степени. FeAcMT показал самую высокую токсичность в отношении клеток аденокарциномы легкого A549.

#### Заключение

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования метода металлопарового синтеза для получения конъюгатов

наночастиц золота и железа с метотрексатом. Анализ поверхности гибридных материалов методом РФЭС показал, что Au в композите с метотрексатом находятся в состояниях  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$ . В конъюгатах Fe основным состоянием является состояние  $\text{Fe}^{3+}$ , в то время как состояние  $\text{Fe}^0$  присутствует в небольшом количестве. Модифицирование наночастиц Fe метотрексатом приводит к частичному восстановлению металла.

Биологические оценки полученных наноматериалов показали низкий цитотоксический эффект конъюгата AuAcMT в отношении линии аденокарциномы толстой кишки человека HT-29. FeAcMT показал самую высокую токсичность в отношении клеток аденокарциномы легкого. Настоящее исследование указывает на потенциальную повышенную активность метотрексата в отношении клеток аденокарциномы толстой кишки и легких, основанную на конъюгации препарата с наночастицами Au и Fe и возможном синергетическом эффекте, зависящем от времени взаимодействия препарата и наночастиц. Следовательно, полученные конъюгаты метотрексат-наночастицы золота и железа могут представлять собой новые средства для повышения эффективности химиотерапии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-18006). Авторы благодарят Маслакова К.И. и Бузина М.И. за помощь в РФЭС, ТГА и ДСК исследованиях. Биологические исследования выполнены Бацаловой Ц.*

#### Список литературы.

1. Yetisgin A. A. et al. Therapeutic nanoparticles and their targeted delivery applications //Molecules. – 2020. – Т. 25. – №. 9. – С. 2193. <https://doi.org/10.3390/molecules25092193>.
2. Villanueva G. et al. A Systematic Review of High-Dose Methotrexate for Adults with Primary Central Nervous System Lymphoma //Cancers. – 2023. – Т. 15. – №. 5. – С. 1459. <https://doi.org/10.3390/cancers15051459>.
3. Attari E. et al. Methotrexate anticancer drug delivery to breast cancer cell lines by iron oxide magnetic based nanocarrier //Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2019. – Т. 107. – №. 11. – С. 2492-2500. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36755>.
4. Aljarba N. H. et al. Anticancer and microbial activities of gold nanoparticles: A mechanistic review //Journal of King Saud University-Science. – 2022. – С. 101907. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101907>.
5. Vasil'kov A. et al. XPS study of silver and copper nanoparticles demonstrated selective anticancer, proapoptotic, and antibacterial properties //Surface and Interface Analysis. – 2022. – Т. 54. – №. 3. – С. 189-202. <https://doi.org/10.1002/sia.7038>.
6. Gota S. et al. Atomic-oxygen-assisted MBE growth of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001): Metastable FeO (111)-like phase at subnanometer thicknesses //Physical Review B. – 1999. – Т. 60. – №. 20. – С. 14387.

УДК 661.857

Перунова Е.Ю., Морозов А.Н.

**Влияние молекулярной массы поливинилпирролидона на сольвотермальный процесс получения нанонитей серебра****Перунова Елена Юрьевна**, аспирант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, [iMOP03OB@gmail.com](mailto:iMOP03OB@gmail.com)**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Исследовано влияние молекулярной массы поливинилпирролидона (ПВП) на морфологию получаемых наночастиц серебра. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что молекулярный вес ПВП не оказывает влияния на геометрическую форму получаемых частиц серебра. Во всех экспериментах были получены дисперсии из нанонитей серебра (НН Ag). Показано, что использование более тяжелых форм ПВП приводит к формированию на поверхности серебряных частиц слоя полимера толщиной до 20 нм, что усложняет процесс его удаления. Применение высокомолекулярных полимеров для формирования НН Ag с требуемой в оптоэлектронике морфологией требует разработки новых методик отделения ПВП.

Ключевые слова: нанонити, серебро, сольвотермальный синтез, прозрачные проводящие покрытия

**INFLUENCE OF THE MOLECULAR WEIGHT OF POLYVINYLPIRROLIDONE ON THE SOLVOTHERMAL PROCESS OF OBTAINING SILVER NANOWIRES**

Perunova E.Yu., Morozov A.N.

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

The effect of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone (PVP) on the morphology of the obtained silver nanoparticles has been studied. Using scanning electron microscopy, it was found that the molecular weight of the PVP does not affect the geometric shape of the silver particles obtained. In all experiments, dispersions of silver nanofilaments (NN Ag) were obtained. It is shown that the use of heavier forms of PVP leads to the formation of a polymer layer up to 20 nm thick on the surface of silver particles, which complicates the process of its removal. The use of high-molecular polymers for the formation of NN Ag with the morphology required in optoelectronics requires the development of new methods for the separation of PVP.

Keywords: nanowires silver, solvothermal synthesis, transparent conductive films

На сегодняшний день в связи с развитием многих высокотехнологичных сфер промышленности, в частности оптоэлектроники и электротехники, растет потребность в прозрачных токопроводящих покрытиях (TCFs). Серебряные нанонити (НН Ag) с высоким соотношением сторон (длины и диаметра) обладают отличными фотоэлектрическими характеристиками и считаются потенциальной заменой преобладающего на рынке оксида индия, легированного оловом (ITO).

В вопросе применения НН Ag в токопроводящих пленках ключевой задачей является получение однородных дисперсий наночастиц с заданной морфологией, так как размер и форма частиц определяют физические и химические свойства формируемых тонкопленочных покрытий. В зависимости от сферы применения требования к TCFs могут варьироваться, однако, для полноценной возможности замены ITO необходимо получение покрытий с прозрачностью свыше 80% при низком поверхностном сопротивлении (порядка 10 Ом/кв). Для получения покрытий с описанными свойствами оптимальными признаны НН с длиной более 20 мкм и диаметром 30-50 нм.

Для получения НН с контролируемой морфологией наиболее простым и экономичным является сольвотермальный процесс: синтез протекает в растворе, где растворителем и восстановителем выступает многоатомный спирт,

например, этиленгликоль. Источником серебра служит нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , для стимулирования зародышеобразования вводят хлорид натрия  $\text{NaCl}$ , анизотропный рост кристаллов происходит за счет ввода в раствор полимера, который, адсорбируясь, блокирует боковые грани кристалла (100), оставляя доступными для роста только торцевые грани (111) (рисунок 1).

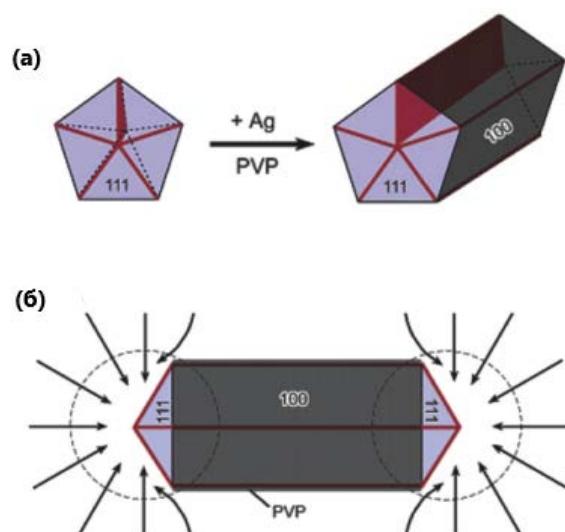


Рис. 1. Влияние полимера ПВП на рост наночастиц серебра



На морфологию частиц, получаемых сольвотермальным методом, оказывают влияние: температура, продолжительность процесса и концентрация реагентов ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , ПВП). Также интересным является изучение влияния молекулярного веса ПВП. Предполагалось [1], что ПВП с большей молекулярной массой содержит больше (-ОН) групп, обладающих умеренными восстановительными свойствами, что позволит улучшить кинетику реакции восстановления серебра, а также за счет большей длины цепи станет возможным снизить дозировку полимера. Однако, в литературе выводы о значении молекулярной массы ПВП в схожем с сольвотермальным полиольном

процессе неоднозначные [1,2].

В данной работе влияние молекулярной массы ПВП оценивали в ходе сольвотермального синтеза с продолжительностью 6 часов при температуре  $120^\circ\text{C}$ , с содержанием компонентов: 0,05 моль/л  $\text{AgNO}_3$ , 1 ммоль/л  $\text{NaCl}$  и 0,015 г/л ПВП. Сравнение проводили между ПВП с массой 12500 г/моль (К-12) и 90000 г/моль (К-90). Морфологию полученных пленок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

На рисунке 2 представлены микрофотографии СЭМ полученных частиц.

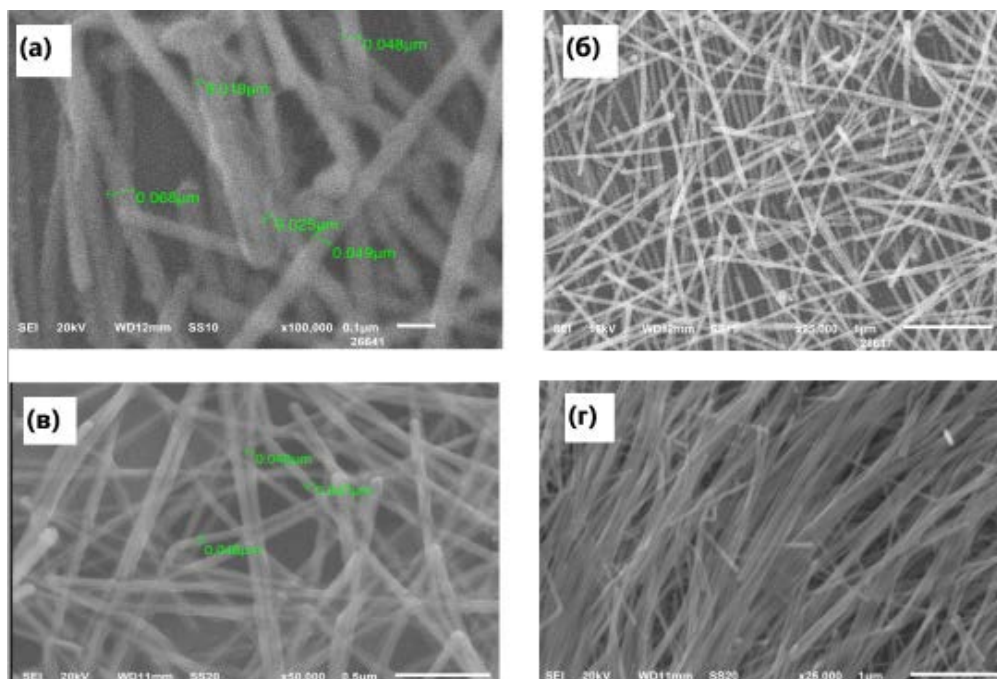


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ частиц, полученных в синтезе с применением ПВП с молекулярной массой: (а-б) – 90000 г/моль, (в-г) – 12500 г/моль

Сопоставимые по геометрическим размерам НН  $\text{Ag}$  были получены в обеих системах. Однако, при применении ПВП марки К-90 установлено более широкое распределение НН  $\text{Ag}$  по внешним диаметрам (40-70 нм), чем с К-12 (40-50 нм). Данный факт обусловлен тем, что после стадии промывки на поверхности НН  $\text{Ag}$ , полученных при добавлении ПВП с большей молекулярной массой, сохраняется слой полимера толщиной около 20 нм (рисунок 2а). Таким образом можно заключить, что увеличение молекулярной массы ПВП усложняет процесс его удаления с поверхности НН  $\text{Ag}$ , что подтверждается данными СЭМ (рисунок 2а). Удаление полимера является обязательным условием для применения НН в оптоэлектронике, так как ПВП является диэлектриком и отрицательно влияет на свойства тонкопленочных покрытия, ухудшая или полностью блокируя проводящую способность серебра.

Таким образом установлено, что при получении НН  $\text{Ag}$  для прозрачных проводящих покрытий целесообразнее использовать ПВП с меньшей

молекулярной массой. Применение более тяжелых форм ПВП в сольвотермальном синтезе НН  $\text{Ag}$  возможно с условием изменения процедуры отмывки с целью более полного удаления полимера.

#### Список литературы

1. Wu C., Mosher B. P., Lyons K., Zeng T. Reducing Ability and Mechanism for Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Silver Nanoparticles Synthesis // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 10. Is. 4. PP. 2342–2347.
2. Saglam G., Borazan I., Hoşgun H.L., Demir A., Çelik B. Effect of molar ratio of PVP/ $\text{AgNO}_3$  and molecular weight of PVP on the synthesis of silver nanowires // Nonlinear Optics Quantum Optics. 2017. V48. PP. 123–132.
3. Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. Влияние условий сольвотермального процесса на морфологию получаемых наночастиц серебра // Успехи в химии и химической технологии // Успехи в химии и химической технологии. Т.34. №4. С. 40–42.

**«Химическая технология электрохимических  
производств»**



УДК 543.55:611.018.54

Васильева Д.А., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Царькова Т.Г., Шабанов А.К.

## Влияние условий пробоподготовки на электрохимические измерения в биологических средах

**Васильева Дарья Артёмовна**, бакалавр 4-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: vasilevadasha13@yandex.ru

**Евсеев Анатолий Константинович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

**Горончаровская Ирина Викторовна**, к.х.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

**Царькова Татьяна Григорьевна**, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Шабанов Аслан Курбанович**, д.м.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

*Статья посвящена исследованию влияния типа пробирок для забора крови и условий хранения образцов на результаты измерений электрохимических параметров для оценки окислительно-восстановительных свойств плазмы крови. Показано, что добавки в пробирках и температура хранения оказывают значительное влияние на величины ПРЦ Pt электрода в плазме крови и величины антиоксидантной ёмкости плазмы крови. Установлено, что электрохимический анализ в плазме крови возможно проводить в течение 24 часов от забора крови, при условии хранения образца при температуре +4°C.*

**Ключевые слова:** потенциал при разомкнутой цепи, плазма крови, вольтамперометрия

## EFFECT OF BLOOD COLLECTION AND STORAGE CONDITIONS ON ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN BIOLOGICAL MEDIA

Vasileva D.A.<sup>1</sup>, Evseev A.K.<sup>2</sup>, Goroncharovskaya I.V.<sup>2</sup>, Tsarkova T.G.<sup>1</sup>, Shabanov A.K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

*The article is devoted to the study of the influence of the type of blood collection tubes and sample storage conditions on the results of measurements of electrochemical parameters for assessing the redox properties of blood plasma. It was shown that blood collection tubes additives and storage temperature have a significant effect on the values of OCP of Pt electrode in blood plasma and the values of the blood plasma antioxidant capacity. It was established that electrochemical analysis in blood plasma can be carried out within 24 hours from blood sampling, provided that the sample is stored at a temperature of +4°C.*

**Keywords:** open circuit potential, blood plasma, voltammetry

### Введение

Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных свойств биологических сред с целью оценки выраженности окислительного стресса у пациентов с различными патологиями является перспективным направлением в лабораторной диагностике. Важным преаналитическим этапом этих исследований является процедура забора крови и своевременное проведение анализа. Однако не всегда существует возможность провести анализ в момент забора биоматериала в клинике, поэтому определение влияния условий подготовки и хранения биологических образцов на результаты электрохимических измерений является актуальной задачей.

Известно, что температура и длительность хранения образцов до проведения анализа может оказывать существенное влияние на результаты клинических анализов, в том числе, как показано в

работе [1], и на результаты оценки общей антиоксидантной активности сыворотки крови. Кроме того, присутствие антикоагулянтов, активаторов свертывания и поверхностно-активных веществ в пробирках для забора крови также может оказывать влияние на определение некоторых веществ в плазме или сыворотке крови [2]. Так, например, в исследовании [3] было выявлено, что результаты спектрофотометрического анализа на общую антиоксидантную активность сыворотки крови могут быть чувствительны к типу применяемой пробирки.

Однако нет исследований о влиянии типа используемых пробирок и условий хранения образцов на электрохимические параметры, характеризующие антиоксидантный статус плазмы или сыворотки крови.

Целью данной работы является исследование влияния условий пробоподготовки на результаты

электрохимической оценки антиоксидантного статуса плазмы крови.

#### Методика исследования

В качестве объекта исследования выступала плазма крови здоровых людей, заготовленная с помощью метода плазмафереза. Полученную плазму крови аликвотировали в пробирки с различными консервирующими добавками и хранили при температуре  $+4^{\circ}\text{C}$ ,  $+25^{\circ}\text{C}$  и при  $-23^{\circ}\text{C}$ . Для исследования использовали следующие вакуумные пробирки для забора крови: с активатором свертывания и разделительным гелем, с гепарином лития, цитратом натрия (3,2%, соотношение с кровью 1:9). В качестве контроля выступала пробирка без добавок. Измерения электрохимических параметров плазмы крови проводили в день забора, на 1-е и 5-е сутки хранения.

Электрохимический анализ исследуемых образцов включал в себя измерение потенциала при разомкнутой цепи (ПРЦ) Pt электрода в плазме крови и вольтамперометрическое определение антиоксидантной емкости плазмы крови. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас», Россия). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (нас.), для вольтамперометрического анализа использовали вспомогательный электрод – сетку из платинированного титана. Измерение общей антиоксидантной емкости плазмы крови проводили по методике, описанной в работе [4].

#### Результаты

Измерение величин ПРЦ в плазме крови, аликвотированной в пробирки с различными добавками, показало незначительные отличия от контрольной пробы. Стоит отметить, что в пробирке с цитратом натрия происходило разбавление плазмы крови на 10%, вследствие того, что добавка находилась в пробирке в жидком виде.

При хранении пробирок при температуре  $+25^{\circ}\text{C}$  (Рис.1), происходило значительное смещение величин ПРЦ плазмы крови в область положительных потенциалов уже на первые сутки хранения, что свидетельствует о протекании процессов окисления в плазме.

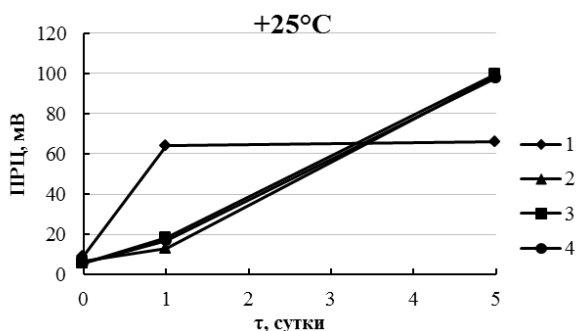


Рис. 1 ПРЦ Pt электрода в плазме крови в процессе хранения при температуре  $+25^{\circ}\text{C}$  в вакуумных пробирках с различными добавками: 1- без добавок, 2- гепарин лития, 3- активатор свертывания и разделительный гель, 4- цитрат натрия.

В контрольной пробе после 1-х суток хранения величина ПРЦ плазмы крови практически не изменялась, в то время как в пробирках с консервирующими добавками величины ПРЦ плазмы крови продолжали смещаться в положительную область потенциалов. В среднем, смещение потенциала в плазме крови, хранящейся в пробирках с гепарином лития, активатором свертывания и цитратом натрия составляло около 93 мВ.

Хранение пробирок при температуре  $+4^{\circ}\text{C}$  (Рис. 2) также приводило к смещению величин ПРЦ в плазме крови во всех пробирках в область более положительных потенциалов, однако, эти величины значительно ниже, по сравнению с пробирками хранящимися при температуре  $+25^{\circ}\text{C}$ .

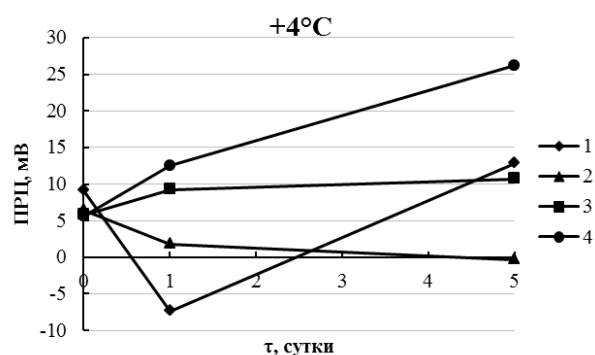


Рис. 2 ПРЦ Pt электрода в плазме крови в процессе хранения при температуре  $+4^{\circ}\text{C}$  в вакуумных пробирках с различными добавками: 1- без добавок, 2- гепарин лития, 3- активатор свертывания и разделительный гель, 4- цитрат натрия.

Максимальное смещение к концу срока хранения отмечено в пробирке с цитратом натрия ( $\Delta = 21$  мВ), минимальное - в пробирке с активатором свертывания и разделительным гелем и в пробирке с гепарином лития.

В образцах, хранящихся при температуре  $-23^{\circ}\text{C}$  (Рис. 3) наблюдали смещение величин ПРЦ в плазме крови в область более положительных потенциалов в первые 24 часа во всех образцах, кроме контрольного.

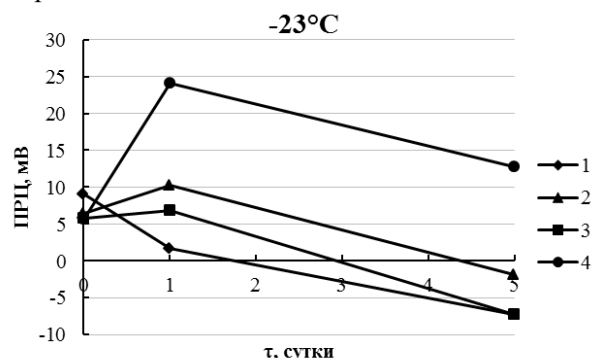


Рис. 3 ПРЦ Pt электрода в плазме крови в процессе хранения при температуре  $-23^{\circ}\text{C}$  в вакуумных пробирках с различными добавками: 1- без добавок, 2- гепарин лития, 3- активатор свертывания и разделительный гель, 4- цитрат натрия.

Однако после первых суток величины ПРЦ в плазме крови смещались в область более отрицательных потенциалов. Наименьшая разница к

5-м суткам хранения в величинах ПРЦ в плазме крови относительно исходных была у пробы в пробирке с гепарином лития. Разнонаправленные колебания величин ПРЦ в плазме крови при хранении при отрицательных температурах наблюдали ранее в работе [5].

Измерения общей антиоксидантной емкости образцов плазмы крови с помощью метода кулонометрии показали, что присутствие консервирующих добавок практически не оказывало влияния на измеряемый параметр в образцах плазмы до начала хранения. Наибольшая убыль антиоксидантов происходила в образцах, хранящихся при температуре +25°C, а наименьшая – в образцах, хранящихся при температуре +4°C. При хранении образцов при температуре -23°C, как и при измерении величин ПРЦ Pt электрода в плазме крови наблюдали разнонаправленное изменение антиоксидантной емкости плазмы крови. Наиболее стабильные результаты показали образцы плазмы крови, хранящиеся в пробирках с активатором свертывания и разделительным гелем и гепарином лития.

#### **Заключение**

Таким образом, для проведения электрохимических исследований в биологических средах возможно производить забор крови в пробирки с активатором свертывания и разделительным гелем, а также в пробирки с гепарином лития. При этом важно сразу проводить центрифугирование проб для отделения клеток. В случае пробирок с добавкой гепарина лития, после центрифугирования следует отобрать плазму крови в чистую пробирку. Наличие разделительного геля исключает возможность контакта клеток с плазмой

крови в процессе хранения, что снижает риск появления в плазме крови окисляющихся частиц клеток крови. Хранить пробирки следует при температуре +4°C не более 24 часов.

#### **Список литературы**

1. Jansen E.H.J.M., Beekhof P.K., Cremers J.W.J.M., Vezeliene D., Muzakova V., Skalicky J. Short-term stability of biomarkers of oxidative stress and antioxidant status in human serum // *International Scholarly Research Notices*. – 2013. – V. 2013. – Article 316528;
2. Bowen R.A.R., Remaley A.T. Interferences from blood collection tube components on clinical chemistry assays // *Biochemia medica*. – 2014. – V.24. – N.1. – P. 31-44;
3. Bastin A., Fooladi S., Doustimotlagh A.H., Vakili S., Aminizadeh A.H., Faramarz A., Shiri H., Nematollahi M.H. A comparative study on the effect of blood collection tubes on stress oxidative markers // *PLoS ONE*. – 2022. – V. 17. – N. 4. – Article e0266567;
4. Goroncharovskaya I.V., Evseev A.K., Shabanov A.K., Denisenko O., Kuzovlev A.N., Klychnikova E.V., Tazina E.V., Petrikov S.S. Electrochemical methods for assessment of polytrauma outcomes // *Electroanalysis*. – 2021. – V. 33. – P. 550-557;
5. Горончаровская И.В., Хватов В.Б., Евсеев А.К., Шабанов А.К., Гольдин М.М., Петриков С.С. Мониторинг редокс-потенциала плазмы крови в процессе ее карантинизации (предварительное сообщение) // *Общая реаниматология*. – 2019. – Т. 15. - №1. – С. 47-53.

УДК 66.087.7

Назарова Д.Ю., Гайдукова А.М.

### **Анализ методов химического и электрохимического полирования сплава алюминия АМг6**

Назарова Дарья Юрьевна - студент; [dasha3008.nazarova@gmail.com](mailto:dasha3008.nazarova@gmail.com).

Гайдукова Анастасия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

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

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

*В работе проведены исследования электролитов и методов химического и электрохимического полирования алюминиевого сплава АМг6 с целью получения блестящих поверхностей образца. Проведено сравнение значений блеска и шероховатости полученных образцов. Подобраны составы рабочих растворов для химического и электрохимического полирования. Определены оптимальные режимы полирования в растворах: продолжительность процесса, температура, значение плотности тока и подаваемого напряжения.*

*Ключевые слова: сплав алюминия АМг6, электрохимическое полирование, химическое полирование, глянцевая поверхность*

### **Analysis of the methods of chemical and electrochemical polishing of AMg6 aluminum alloy**

Nazarova D.Y., Gaydukova A.M.

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

*The paper presents studies of electrolytes and methods of chemical and electrochemical polishing of aluminum alloy AMg6 in order to obtain shiny surfaces of the sample. The gloss and roughness values of the obtained samples are compared. The compositions of working solutions for chemical and electrochemical polishing have been selected. The optimal modes of polishing in solutions are determined: the duration of the process, the temperature, the value of the current density and the applied voltage.*

*Keywords: aluminum alloy AMg6, electrochemical polishing, chemical polishing, glossy surface*

#### **Введение**

Сплавы и материалы на основе алюминия находят большое применение во многих областях промышленности. Универсальность алюминиевых сплавов объясняется лёгкостью, эксплуатационной прочностью и низкой себестоимостью основного металла. Алюминий и его сплавы покрыты тонкой оксидной плёнкой, отличающейся пассивностью в воздухе; из этого вытекает ещё одно преимущество материалов на основе алюминия – их коррозионная стойкость. Тем не менее, в химически агрессивных и влажных средах эксплуатации для многих сплавов алюминия характерны различные виды разрушающей коррозии.

Сплав АМг6 относится к термически неупрочнённым деформируемым алюминиевым сплавам и отличается повышенной пластичностью и свариваемостью. Химический состав сплава АМг6 согласно ГОСТ 4784-2019 приведён в таблице 1 [1].

Химическое и электрохимическое полирование алюминиевых сплавов относятся к видам обработки поверхности сплава. Также имеют место такие методы полирования, как механическое (с применением специальных кругов из абразивных материалов или полировочных паст) и электроплазменное. Каждый вид полирования металлических изделий имеет свои преимущества и недостатки. К примеру, на рынке представлен большой выбор полировочных паст, но большинство из них обладают высокой токсичностью. Электроплазменное полирование – наиболее экологичный способ обработки поверхности, но при

этом отличается сложностью в своей реализации и соблюдении всех параметров процесса.

Химическое же полирование отличается меньшей трудоёмкостью. Электрохимическое полирование позволяет, в силу большего числа управляемых параметров процесса, лучше контролировать получаемый результат – качество отполированной поверхности. Как электрохимическая, так и химическая обработка подразумевают меньшую (по сравнению с другими способами полирования) трудоёмкость. Оба вида полирования требуют предварительные операции подготовки поверхности детали [2].

При химическом полировании обрабатываемые детали погружают в ёмкость с раствором определённой температуры, как правило, повышенной. Результат химического полирования в первую очередь зависит от времени погружения детали: при различном времени процесса можно получить разные структуры отполированной поверхности. В процессе химического полирования на металле образуется тонкая окисная плёнка, которая затрудняет растравливание металла под действием раствора. Толщина окисной плёнки меньше на микровыступах поверхности и больше в микровпадинах. Кроме того, в микровпадинах удерживается вязкий слой продуктов реакции металла с раствором. Всё это приводит к тому, что микровыступы растворяются быстрее, чем микровпадины, и, следовательно, происходит сглаживание неровностей на поверхности металла [3].

Таблица 1. Химический состав сплава АМгб

Элемент	Кремний	Железо	Медь	Марганец	Магний	Цинк	Титан	Прочие элементы	Алюминий
Массовая доля элемента, %	0,4	0,4	0,1	0,5 - 0,8	5,8 - 6,8	0,2	0,02 - 0,10	0,1	Остальное

Механизм электрохимического полирования подобен механизму химического: образуется оксидная плёнка, которая тоньше на выступах микрорельефа поверхности и толще на впадинах. Однако в этом случае такая структура плёнки объясняется не распределением реакционных зон, а неодинаковым энергетическим состоянием выступов и углублений в процессе электролиза, что и обуславливает различие в скорости их растворения. Меньшая степень пассивирования выступов объясняется их повышенной химической активностью и более интенсивным растворением образующейся на них оксидной плёнки за счёт большей скорости диффузии в глубь электролита продуктов анодного растворения – на выступах слой тоньше и градиент концентрации выше, чем в углублениях. Повышенная растворимость оксидных плёнок на выступах связана также с большей пористостью плёнок на острых выступах [2]. Сглаживание поверхности анода не всегда сопровождается повышением её блеска. Так, например, сглаживание поверхности анода без изменения оптических свойств поверхности может происходить при наличии вязкой плёнки прианодного слоя электролита, обогащённой солями растворяющегося металла в отсутствие анодной пассивации [3].

#### Экспериментальная часть

Предварительная обработка поверхности сплава АМгб заключалась в обезжиривании, травлении в концентрированном растворе NaOH, снятии травильного шлама в растворе азотной кислоты и промежуточных промывках. Все операции предварительной обработки проводились в соответствии с ГОСТ 9.305-84 [4].

Блеск отполированной поверхности измеряли при помощи блескомера Elcometer J480T-268, измеряющего блеск при трёх различных углах отражения света лампы блескомера – 20°, 60°, 85°. Шероховатость поверхности образцов измеряли щуповым методом с помощью профилометра Mitutoyo SJ-310. Исследования были выполнены на оборудовании учебно-научного центра химической и электрохимической обработки материалов.

Химическое полирование алюминиевого сплава АМгб проводили в двух растворах. Состав раствора №1 (в об. %): H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 73-83; HNO<sub>3</sub> – 2-5; H<sub>2</sub>O (дист) – 14-23. Состав раствора №2 (в масс. %): H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 65; HNO<sub>3</sub> – 25; CH<sub>3</sub>COOH – 10. Полирование в обоих растворах проводили при нагревании раствора до 90-100°C. Температуру раствора контролировали с помощью термометра. Сравнение шероховатости Ra образцов, химически отполированных в растворах №1 и №2, приведено на рис. 1.

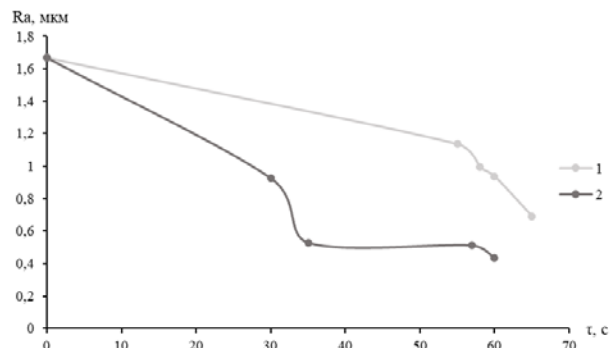


Рис. 1. Зависимости шероховатости Ra образцов, химически отполированных в растворе №1 (кривая 1) и в растворе №2 (кривая 2), от времени полирования

Как видно из рис. 1, шероховатость образцов, отполированных в растворе с добавлением уксусной кислоты, ниже, чем шероховатость образцов, химически отполированных в растворе, содержащем только H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Соответственно, качество обработанной поверхности лучше после полирования в растворе №2.

Электрохимическое полирование алюминиевого сплава АМгб осуществляли в растворе №3, содержащем 80% HClO<sub>4</sub> и 20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH по объёму. Электрохимическое полирование проводили в ячейке с двумя никелевыми катодами с постоянным перемешиванием магнитной мешалкой и при температуре 10°C. Контроль процесса полирования вели по значению подаваемого в ячейку напряжения. На рис. 2 представлены зависимости величин блеска (при значении угла отражения 60°) и шероховатости Ra отполированных образцов от времени полирования для раствора, содержащего 80 об.% этилового спирта и 20 об.% хлорной кислоты.

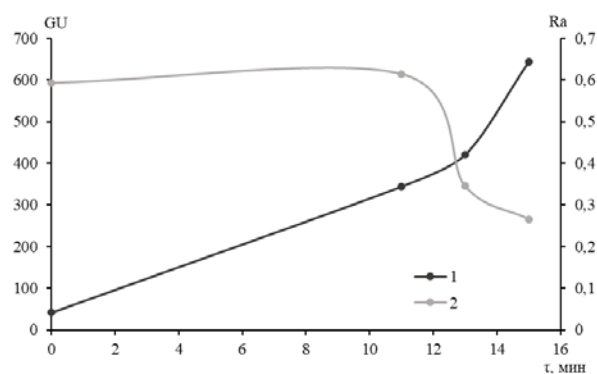


Рис. 2. Зависимости величин блеска и шероховатости поверхности от времени электрохимического полирования при U = 11 В: 1 – кривая блеска, 2 – кривая шероховатости

Из данных рис. 2 следует, что значения блеска GU обрабатываемых образцов возрастают с увеличением времени полирования. Шероховатость Ra, соответственно, снижается с увеличением продолжительности электрохимического полирования.

На рис. 3 представлено сравнение способов полирования алюминиевого сплава АМг6 по наибольшему достигнутому в каждом исследованном растворе значению блеска GU при 60° отражения света.

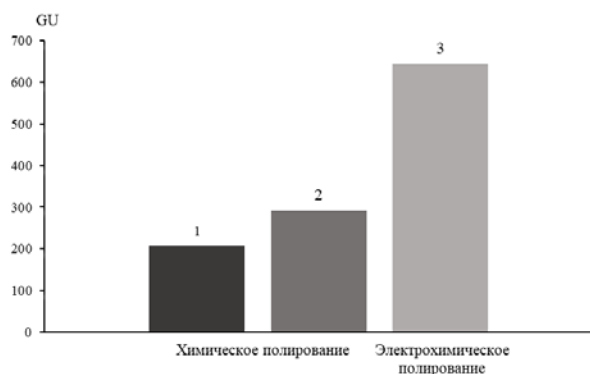


Рис. 3. Величина блеска поверхности сплава алюминия АМг6 в зависимости от типа полирования. 1 – химическое полирование в растворе №1, 2 – химическое полирование в растворе №2, 3 – химическое полирование в растворе №3

По данным рис. 3 можно сделать вывод, что значение блеска электрохимически отполированной поверхности значительно выше, чем таковое у

поверхности, отполированной химическим способом. Соответственно, из двух рассматриваемых типов полирования алюминиевых сплавов электрохимическое полирование является более предпочтительным.

### Заключение

Из полученных в работе экспериментальных данных следует, что при электрохимической обработке поверхности с увеличением времени полирования растут значения блеска образцов и снижаются значения их шероховатости Ra. Растворы для химического полирования алюминиевых сплавов с добавлением органических веществ (например, уксусной кислоты) более эффективны, чем растворы, содержащие только минеральные кислоты. Электрохимическое полирование даёт более высокое качество обработанной поверхности, чем химическое.

### Список литературы

- ГОСТ 4784-2019. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки.
- Томилов А. П., Агладзе Р. И., Ваграмян Т. А., Гофман Н. Т., Кудрявцев Н. Т., Тютин К. М., Фиошин М. Я., Хранилов Ю. П. Прикладная электрохимия. / Под ред. Томилова А. П. – М.: Химия, 1984 – 520 с.
- Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф., Ротинян А. Л., Вячеславов П. М., Животинский П. Б., Гальнбек А. А. Прикладная электрохимия. / Под ред. Федотьева Н. П. – Л.: Химия, 1967 – 624 с.
- ГОСТ 9.305-84. Покрытия неметаллические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

УДК 543.55:612.111

Фокин Д.В., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К., Пономарев И.Н.

## Исследование влияния величины потенциала оптически прозрачного электрода на адгезионную активность тромбоцитов

**Фокин Даниил Вадимович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов Российской химико-технологической университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. e-mail: [danila5651@yandex.ru](mailto:danila5651@yandex.ru)

**Царькова Татьяна Григорьевна**, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российской химико-технологической университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

**Евсеев Анатолий Константинович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

**Горончаровская Ирина Викторовна**, к.х.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

**Шабанов Аслан Курбанович**, д.м.н., доц., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

**Понамарев Иван Николаевич**, к.м.н., старший научный сотрудник отделения биотехнологий и трансфузиологии, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

*Исследовано влияние величины потенциала оптически прозрачного ITO электрода на адгезионную активность тромбоцитов. Показано, что по мере смещения потенциала в область более положительных значений адгезионная активность тромбоцитов усиливается, что выражается в более быстрой активации и расплывании на поверхности электрода. В тоже время при отрицательных величинах потенциала ITO электрода явление адгезии отсутствуют. Данное явление может быть использовано для получения дополнительных знаний о гемосовместимости различных материалов.*

**Ключевые слова:** оптически прозрачный электрод, ITO, тромбоцит, адгезия

## STUDY OF THE EFFECT OF THE POTENTIAL VALUE OF AN OPTICALLY TRANSPARENT ELECTRODE ON THE ADHESION ACTIVITY OF PLATELETS

Fokin D.V.<sup>1</sup>, Tsarkova T.G.<sup>1</sup>, Evseev A.K.<sup>2</sup>, Goroncharovskaya I.V.<sup>2</sup>, Shabanov A.K.<sup>2</sup>, Ponomarev I.N.

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.V. Sklifosovsky Research Institute of Emergency Medicine, Moscow, Russia

*The effect of the potential value of an optically transparent ITO electrode on the adhesion activity of platelets was studied. It is shown that as the potential shifts to more positive values, the adhesion activity of platelets increases, which is expressed in faster activation and spreading at the electrode surface. At the same time, at negative potential values of the ITO electrode, the phenomenon of adhesion was not observed. This phenomenon can be used to gain additional knowledge about the hemocompatibility of various materials.*

**Keywords:** optically transparent electrode, ITO, platelet, adhesion

### Введение

Исследование биосовместимости различных материалов является весьма актуальным в настоящее время ввиду разработки и внедрения в практику большого количества материалов, предполагающих контакт с организмом (протезы, стенты, клапаны сердца, элементы временной фиксации в травматологии и др.). Помимо различных полимерных материалов, достаточно большой удельный вес приходится на изделия, изготовленные из электропроводных материалов. Наряду с широко известным титаном, платиной, золотом, для изготовления могут быть использованы коррозионностойкие марки сталей, специальные сплавы, а также материалы на основе углерода [1,2].

Одним из ключевых моментов, обеспечивающих биосовместимые свойства электропроводного материала, является заряд его поверхности. Еще в

середине прошлого века предположение о том, что заряд поверхности электропроводного материала оказывает влияние на взаимодействие клеток крови с этим материалом, было выдвинуто при исследовании механизма тромбогенеза [3].

Внедрение оптически прозрачных электродов (ITO, FTO, PSS:PRDOT и др.) для исследования живых клеток позволяет по-новому взглянуть на процессы их функционирования при контакте с чужеродным электропроводным материалом. Так, величина потенциала оптически прозрачного электрода может влиять на морфологию клеток, пролиферацию, адгезию и синтез клетками биологически активных веществ [4].

Целью данной работы является исследование влияния величины потенциала оптически прозрачного электрода на адгезионную активность тромбоцитов.



### Материалы и методы

В работе использовали концентрированную взвесь тромбоцитов, полученную методом афереза от практически здоровых добровольцев-доноров. Рабочий раствор готовили добавлением 10 мкл взвеси тромбоцитов к 1 мл физиологического раствора.

Исследование суспензии проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата IPC-Compact (Кронас, Россия) в диапазоне потенциалов  $-0,6 \div +1,2$  В (х.с.э.) с шагом 100 мВ. В работе использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с рабочим ИТО электродом (Sigma-Aldrich, США), расположенным на дне ячейки, серебряной проволокой, покрытой хлоридом серебра (в качестве электрода сравнения), и платиновой проволокой в качестве вспомогательного электрода [5]. Регистрация морфологического статуса клеток в режиме реального времени производилась в проходящем свете на инвертированном микроскопе Eclipse TS100 (Nikon, Япония), объектив CFI S Plan Fluor ELWD 60x/0.70 (Nikon, Япония), с цифровой 5.0 Мрiх камерой DS-Fi1 и цифровой рамкой DS-L2 (Nikon, Япония).

### Результаты и обсуждение

При проведении исследования влияния величины потенциала оптически прозрачного ИТО электрода на адгезионную активность тромбоцитов было отмечено, что при смещении потенциала рабочего

электрода, на поверхность которого осели тромбоциты из суспензии, от бестокового потенциала (+150 мВ) в область более отрицательных значений потенциала морфологический статус тромбоцитов не претерпевает существенных изменений (Табл. 1).

В то же время, при смещении величины потенциала в область более положительных значений было обнаружено явление адгезии тромбоцитов с последующим выпуском ими филоподий и расплыванием на поверхности электрода (Табл. 2). Причем, с увеличением значения потенциала скорость активации увеличивалась.

Данное наблюдение согласуется с более ранними исследованиями, в которых было показано, что при контакте крови с металлами, имеющими положительное значение потенциала, происходило образование тромба, в то время как при контакте крови с металлами, имеющими отрицательные значения потенциала, образование тромба не происходило. При этом было установлено *in vivo*, что величина потенциала электрода порядка +0,5 В (Ag/AgCl) являлась критическим значением, после чего наблюдалось усиленное тромбообразование в месте контакта крови и металла [6]. Эти данные согласовывались с экспериментами *in vitro* в условиях внешней поляризации, где было показано, что тромбоциты осаждались на поверхность платинового и золотого электродов при потенциале +0,65 В (Ag/AgCl) [7].

Таблица 1. Микрофотографии тромбоцитов при различных значениях потенциала (x600).











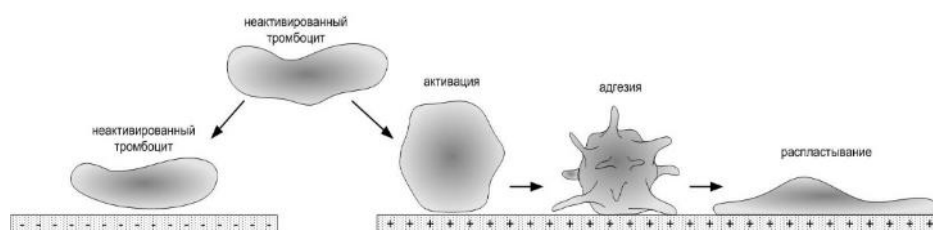
E, мВ	Время, мин	
	1	10
-200		
-600		

Таблица 2. Микрофотографии тромбоцитов при различных значениях потенциала (x600).

E, мВ	Время, мин	
	1	10
400		
600		
1200		

Схематично процесс активации и адгезии тромбоцита на поверхности электропроводного материала можно проиллюстрировать следующим образом:



### Заключение

Таким образом, было показано, что величина потенциала оптически прозрачного электрода оказывает влияние на адгезионную активность тромбоцитов, причем при отрицательных значениях потенциала тромбоциты не адгезируют на поверхности электрода, в то время как при положительных значениях потенциала происходит их активация с последующей адгезией и распластыванием на поверхности электрода. Данное явление может быть использовано для оценки тромбогенных свойств электропроводных биоматериалов.

### Список литературы

1. Dux K.E. Implantable Materials Update // *Clinics in Podiatric Medicine and Surgery*. – 2019. – Vol. 36, N 4. – P. 535-542.
2. Xu W.F. Biocompatibility and Medical Application of Carbon material // *Key Engineering Materials*. – 2011. – Vol. 452-453. – P. 477-480.
3. Sawyer P.N. Electrode-Biologic Tissue Interactions at Interfaces - A Review // *Biomaterials*,

*Medical Devices and Artificial Organs*. – 1984. – Vol. 12, N 3-4. – P. 161-196.

4. Kuzovlev A.N., Evseev A.K., Goroncharovskaya I.V., Shabanov A.K., Petrikov S.S. Optically transparent electrodes to study living cells: A mini review // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2021. – Vol. 118, N 7. – P. 2393-2400.

5. Цивадзе А.Ю., Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Боровкова Н.В., Шапиро А.И., Батищев О.В., Гольдин М.М. Электрохимическая активность и морфология эритроцитов человека на оптически прозрачном электроде // *Доклады Академии наук*. – 2017. – Т. 477, № 2. – С. 190-193.

6. Sawyer P.N., Srinivasan S. Metallic and plastic prosthetic devices as vascular wall substitutes: biophysical criteria and methods for evaluation // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 1967. – Vol. 1, N 1. – P. 83-101.

7. Sawyer P.N. The relationship between surface charge (potential characteristics) of the vascular interface and thrombosis // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1983. – Vol. 416. – P. 561-58

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



**При поддержке**

**Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)**

**РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVII**

**№ 14 (276)**

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