МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Всероссийская конференция с международным участием

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

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

18 – 22 октября 2021 года

Сборник тезисов докладов

Москва, Россия

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



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

ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ, СТРУКТУРЫ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сборник тезисов докладов 18 – 22 октября 2021 года

Москва, Россия

УДК 544.723 ББК 24.5 Ф40

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

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

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

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

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

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

Научное издание

Ответственные за выпуск: доктор физико-математических наук A.A. Фомкин, кандидат химических наук $\Gamma.A.$ Петухова, кандидат физико-математических наук E.B. Хозина, T.A. Кулькова

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

СИНТЕЗ БИПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СИСТЕМ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СПГ

<u>Меньщиков И.Е.</u>, Фомкин А.А., Школин А.В., Ширяев А.А., Чугаев С.С.

i.menshchikov@phyche.ac.ru Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Лаборатория сорбционных процессов им. М.М. Дубинина

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

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

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

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

В качестве прекурсора использовали СГО южных регионов России. Термообработку образцов производили на термогравиметрическом анализаторе в потоке углекислого газа в одну стадию, без предварительной подготовки и обработки карбонизата при температурах от 240 до 950°C. Для определения структурно-энергетических характеристик образцов полученных проведены измерения адсорбции паров азота при 77 К. Для исследования фазового динамике использовали рентгеновскую изменения состава В порошковую дифракцию в области углов рассеяния 20 от 10 до 120°. Информацию о структурных особенностях адсорбентов получали методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

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

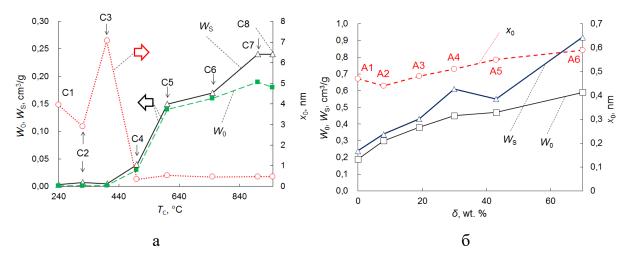


Рис. 1. Зависимости удельного объема микропор W_0 , полного объема пор W_S , а также средней эффективной полуширины микропор x_0 образцов от температуры карбонизации исходного сырья (образцы серии «С») (а) и от степени обгара карбонизата (образцы серии «А») (б).

Показано, что оптимальный температурный режим для развития микропористой системы адсорбента в атмосфере ${\rm CO_2}$ соответствует температуре

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

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

Финансирование

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

Литература

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

| 25 | Пьянова Л.Г., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Седанова А.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ | 68 |
|----|---|-----|
| 26 | Petuhov O., Lupascu T., Nastas R., Ginsari I., Scutaru NEW TECHNOLOGIES FOR OBTAINING OF ACTIVATED CARBONS AND THEIR USE FOR THE POTABILISATION OF NATURAL WATERS | 71 |
| 27 | Мухин В.М., Королев Н.В. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С ВЫСОКОЙ ОБЪЕМНОЙ МИКРОПОРИСТОСТЬЮ | 74 |
| 28 | Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Ширяев А.А., Чугаев С.С. СИНТЕЗ БИПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СИСТЕМ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СПГ | 76 |
| 29 | Фарберова Е.А., Першин Е.А., Лимонов Н.В., Тиньгаева Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ | 79 |
| 30 | Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. УГЛЕРОДНЫЙ КСЕРОГЕЛЬ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАРОВ МЕТАНА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ СПГ | 82 |
| 31 | Горбунова О.В., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И., Лавренов А.В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ НЕФТЯНОГО АСФАЛЬТА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 85 |
| 32 | Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А., Хозина Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ | 87 |
| 33 | Андриянцева С.А., Красникова Е.М., Корнеева А.О., Лупова И.А., Клыкова О.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ | 91 |
| 34 | Мухин В.М., Гутникова М.А., Гутников С.И. КУПРАМИТЫ — ОСОБЫЙ КЛАСС СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ | 95 |
| 35 | Цуканова А.Н., Фарберова Е.А., Першин Е.А., Лимонов Н.В., Ходяшев Н.Б. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОГЛОТИТЕЛЯ «КУПРАМИТ» | 97 |
| 36 | Мухин В.М., Гутникова М.А., ² Гутников С.И. СОРБЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЙОДА | 100 |

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



Подписано в печать 12.10.2021 Формат 60x84/16

Усл. печ. л. 18,37. Тираж 100 экз. Заказ № 17

Отпечатано в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук