

ФИО соискателя Кулайшин Станислав Андреевич

Название диссертации *«Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированных углях различного генезиса»*

Шифр специальности –1.4.4. –физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

01 марта 2022 года

Дата приема к защите

09 марта 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

14 марта 2022 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

на правах рукописи



КУЛАЙШИН СТАНИСЛАВ АНДРЕЕВИЧ

**АДСОРБЦИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в группе жидкофазных каталитических и электрокаталитических процессов в составе ИТО Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Научный руководитель: **Веденяпина Марина Дмитриевна**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Пешнев Борис Владимирович**
доктор технических наук, доцент, и.о. заведующий кафедрой
технологии нефтехимического синтеза и искусственного
жидкого топлива имени А.Н. Башкирова, РТУ МИРЭА

Петухова Галина Анатольевна
кандидат химических наук, заведующий лабораторией
синтеза и исследования сорбентов, Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Менделеева

Защита диссертации состоится «17» мая 2022 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан «20» апреля 2022 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.092.02
кандидат химических наук



Редина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Адсорбция является одним из эффективных методов очистки водной среды от органических и неорганических соединений. Широкодоступными адсорбентами являются активированные угли (АУ), произведенные из возобновляемого сырья: семена растений; скорлупа; древесина; жмых, и не возобновляемого сырья: бурые; каменные угли; антрацит.

Одним из этапов получения АУ является процесс карбонизации и последующей активации исходного сырья, который позволяет регулировать его поверхностные свойства: объем и распределение пор; количество и состав поверхностных функциональных групп; размеры частиц адсорбента. Используя АУ в качестве адсорбента, изменяя условия среды: температуру; рН; компонентный состав раствора можно как увеличить, так и уменьшить величину его адсорбционной емкости.

Немалое значение имеет выбор соединения, которое необходимо адсорбировать. Одним из характерных загрязнителями для стран, ведущих сельское хозяйство, считают гербициды. По данным ООН к странам с наибольшим потреблением гербицидов относят США, Бразилию, Аргентину, Россию, Канаду, Малайзию, Украину, Францию, Таиланд, Колумбию. Широко применяемым гербицидом является 2,4-дихлорфеноксисукусная кислота (2,4-Д). Это соединение практически не адсорбируется почвой и попадает в поверхностные и подземные воды, что представляет собой серьезную опасность хронического и острого токсического воздействия на человека и животных. Поэтому необходимо его извлечение из водных источников.

Наиболее эффективными адсорбентами по литературным данным являются микропористые АУ. Однако для некоторых образцов АУ длительное установление адсорбционного равновесия в результате процесса диффузии адсорбата в микропоры позволяет применять его только в тех случаях, когда скорость процесса не столь важна, а приоритетной является величина адсорбционной емкости.

В качестве адсорбентов нами были изучены АУ с преобладанием, как микропор, так и мезопор. В литературных источниках мало внимания уделено адсорбции на углеродных мезопористых образцах, в отличие от микропористых углеродных адсорбентов. Также в качестве перспективных материалов для адсорбции изучались металл-органические каркасные структуры *MOF (metal-organic frameworks)*. Некоторые образцы таких структур обладают сходством с углеродными адсорбентами не только благодаря пористой структуре и наличию органических лигандов (линкеров), но и характерных для структур *MOF MILs (Materials Institute Lavoisier)* одномерных каналов, которые присутствуют в обладающих адсорбционными свойствами углеродных нанотрубках. По результатам препаративных опытов по проведению процессов

адсорбции были определены их кинетические параметры. Основываясь на этих данных, полученных порометрических характеристиках адсорбента, а также составе поверхностных групп, способствующих доступу или препятствующим взаимодействию адсорбат-адсорбционный центр на поверхности, были сделаны выводы о применимости того или иного адсорбента.

Цель и задачи работы: изучить процесс и кинетику адсорбции 2,4-Д на материалах с различной пористой структурой; определить влияние порометрических характеристик на процесс адсорбции; уточнить механизм взаимодействия адсорбент-адсорбат; оценить влияние рН среды на адсорбционную емкость; исследовать новые перспективные металл-органические каркасные структуры в адсорбции.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1) Определить кинетические параметры адсорбции 2,4-Д из водной среды на микро- и мезопористых образцах различного происхождения.

2) Провести анализ порометрических характеристик для исследуемых адсорбентов и установить влияние пористой структуры адсорбента на адсорбционную емкость и кинетику процесса адсорбции.

3) Определить механизм взаимодействия адсорбируемого вещества и поверхности АУ.

5) Оценить влияние рН среды на адсорбционную емкость исследуемых в работе адсорбентов.

6) Оценить возможность адсорбции 2,4-Д на металл-органических каркасных структурах семейства *MIL* из водной среды и устойчивость *MIL* в водной среде в присутствии 2,4-Д.

Научная новизна и практическая ценность работы

Изучена кинетика адсорбции 2,4-Д на микропористых образцах АУ различного происхождения: синтезированный на материале поливинилхлориде (ПВХ) УА-СО₂, АУ из скорлупы кокосового ореха (АУКО), гранулированном АУ (ГАУ) из ископаемого сырья. Показано, что больший объем микропор ГАУ обеспечивает ему большую адсорбционную емкость в сравнении с образцами АУКО и УА-СО₂. Определено, что длительный процесс адсорбции на микропористых образцах связан с медленной диффузией молекул 2,4-Д в микропоры со средним размером 0.8 нм.

Впервые изучена кинетика адсорбции 2,4-Д на мезопористых образцах, приготовленных на основе ПВХ и активированных различными способами. Время установления адсорбционного равновесия для микропористых адсорбентов на порядок более продолжительный процесс в сравнении с мезопористыми образцами.

Исследована кинетика адсорбции 2,4-Д на мезопористом образце Сибунит со средним размером пор 6 нм. Сравнением величины адсорбционной емкости образца Сибунит при адсорбции 2,4-Д и феноксиуксусной кислоты установлено, что вероятным механизмом взаимодействия адсорбент-адсорбат являлось π - π взаимодействие с плоской ориентацией бензольного ядра 2,4-Д к поверхности углеродных слоев Сибунита.

Изучена адсорбция 2,4-Д на мезопористых наносферических углеродных материалах (МНУМ), синтезированных на основе технического углерода. Определено, что различное время активации водяным паром приводит к перераспределению среднего размера мезопор. При этом удельная поверхность МНУМ не меняется, уменьшается число функциональных групп образца с более продолжительной активацией, что приводит к увеличению адсорбционной емкости.

Изучено влияние рН среды на адсорбционную емкость углеродных адсорбентов и образце *MOF (ML2R)*. Отмечается снижение адсорбционной емкости с ростом величины рН для большинства изученных АУ и *ML2R*. За счет небольшого положительного заряда поверхности Сибунит, обеспечивается более выраженное электростатическое взаимодействие с 2,4-Д в анионной форме.

Изучена кинетика адсорбции 2,4-Д на *MOF* семейства *MIL*. Благодаря подвижности каркаса, наблюдаемой у образца *MIL-534c* (активированный), а также наличию у него микро и мезопор, установлено, что извлечение 2,4-Д из водной среды происходит за время сопоставимое с временем адсорбции на мезопористых образцах (УА), при этом адсорбционная емкость сравнима с микропористым образцом АУКО. Изученные образцы *MOF* оказались устойчивыми в водной среде при рН (2-3) и сохранили свою структуру после достижения адсорбционного равновесия.

На защиту выносятся:

- Результаты и обсуждение кинетических экспериментов по адсорбции 2,4-Д из водной среды на микропористых АУ различного генезиса;
- Данные по эффективности применения мезопористых АУ для адсорбции 2,4-Д из водной среды;
- Зависимость порометрических характеристик мезопористых образцов от условий активации углеродных материалов для эффективной адсорбции 2,4-Д из водной среды;
- Механизм взаимодействия адсорбат-адсорбент на примере мезопористого образца Сибунит;
- Доказательство эффективного применения металл-органических каркасных структур семейства *MIL* для адсорбции 2,4-Д из водной среды;

- Влияние рН среды, pH_{PZC} – суммарный внешний и внутренний заряд поверхности частиц адсорбента, поверхностных групп адсорбента на процесс адсорбции 2,4-Д из водной среды на активированных углях и металл-органической каркасной структуре *ML2R*.

Личный вклад соискателя

Автор диссертации Кулайшин Станислав Андреевич осуществлял поиск и анализ научной литературы по адсорбции замещенных ароматических молекул и гербицидов на АУ, проводил эксперименты по адсорбции, обрабатывал результаты анализов, полученных физико-химическими методами, проводил математические расчеты по установлению кинетических параметров адсорбции, представлял полученные результаты в виде стендовых и устных докладов на российских конференциях и конференциях с международным участием. Участвовал в подготовке публикаций в рецензируемых научных журналах.

Степень достоверности и апробация работы

Результаты работы изложены в 9 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных *Web of Science*, *Scopus*, РИНЦ: «Химия твердого топлива» («*Solid Fuel Chemistry*»), «Физикохимия поверхности и защита материалов» («*Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*»), *Dalton Transaction*. Материалы диссертации были представлены на 8 российских и международных конференциях: «Конференции-конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров» (Москва, 2016 г, стендовый доклад); IV международной конференции «Прикладные исследования и технологии» МТИ (Москва, 2017 г, стендовый доклад); XXIX Международной научно-практической конференции «Предотвращение. Спасение. Помощь» (Химки 2019 г, устный доклад); VIII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019 г, стендовый доклад); международной конференции «Катализ и органический синтез» *ICCOS* (Москва, 2019 г, стендовый доклад); всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» (Москва, 2019 г, материалы конференции), V всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2021 г, устный доклад); IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021 г, стендовый доклад).

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 125 страницах и содержит 68 рисунков, 23 таблицы и библиографию из 247 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, заключения, выводов, приложения и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, а также приведена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** представлен обзор научной литературы, посвященный адсорбции замещенных ароматических молекул и гербицидов на АУ различного происхождения, показано влияние условий адсорбционной среды и материала для синтеза активированных углей различного происхождения на адсорбцию органических молекул, рассмотрено влияние физико-химических характеристик адсорбируемых молекул, влияние рН среды и температуры на процесс адсорбции, отдельный раздел посвящен адсорбции на металл-органических каркасных структурах *MOF*.

В **Главе 2** приведена методика проведения адсорбционного эксперимента на исследуемых АУ, металл-органических каркасных структурах (*metal-organic framework, MOF*) семейства *MIL*, физико-химические методы анализа, применяемые для изучения поверхностных характеристик адсорбентов и состав их поверхностных групп, а также приготовления образцов АУ и *MOF*.

В **Главе 3** представлены экспериментальные данные по адсорбции 2,4-Д на микропористых адсорбентах различного происхождения, показана высокая адсорбционная емкость для данного типа активированных углей.

Приведены и обсуждены результаты по адсорбции 2,4-Д на АУ, приготовленном на основе ПВХ с преобладанием, как микро-, так и мезопор. Показано, что их адсорбционные свойства зависят от среднего размера пор.

Изучена адсорбция на мезопористых АУ на основе технического углерода. Определена возможность применения мезопористых АУ для адсорбции 2,4-Д и ФУК из водной среды.

На примере образца МНУМ установлено, что дополнительная активация приводит к перераспределению объема пор, снижению числа функциональных групп на поверхности АУ и росту адсорбционной емкости при адсорбции 2,4-Д из водной среды.

Сравнение молярной величины адсорбции 2,4-Д и ФУК на мезопористом Сибунит позволило определить механизм адсорбции молекул 2,4-Д и ФУК на поверхности АУ.

Показана эффективность адсорбции 2,4-Д из водной среды на *MOF* семейства *MIL*.

Определено влияние значения рН на адсорбционную емкость АУ и *MOF ML2R* по 2,4-Д из водной среды.

В заключении представлены выводы для каждого из разделов исследования, содержащие шесть пунктов.

1. Адсорбция 2,4-Д на микропористых АУ

В работе был изучен процесс адсорбции 2,4-Д на микропористых образцах АУ различного происхождения: возобновляемое природное сырье – активированный уголь кокосового ореха (АУКО); не возобновляемое природное сырье на основе ископаемого угля – гранулированный активированный уголь (ГАУ).

Величину адсорбционной емкости 2,4-Д (массу адсорбированного вещества на 1 г адсорбента) в момент времени t (q_t) и при наступлении адсорбционного равновесия (q_e) определяли по формуле:

$$q = (c_0 - c_t)v/m_{\text{адс}}$$

где $m_{\text{адс}}$ – масса адсорбента, г; c_0 и c_t – концентрация гербицида в начале эксперимента, в момент времени t и в течение опыта, мг/л, v – объем раствора, л.

Для всех изученных микропористых АУ отмечался сравнительно длительный процесс наступления адсорбционного равновесия (АУКО – 330 ч, ГАУ – 1200 ч) (рис. 1).

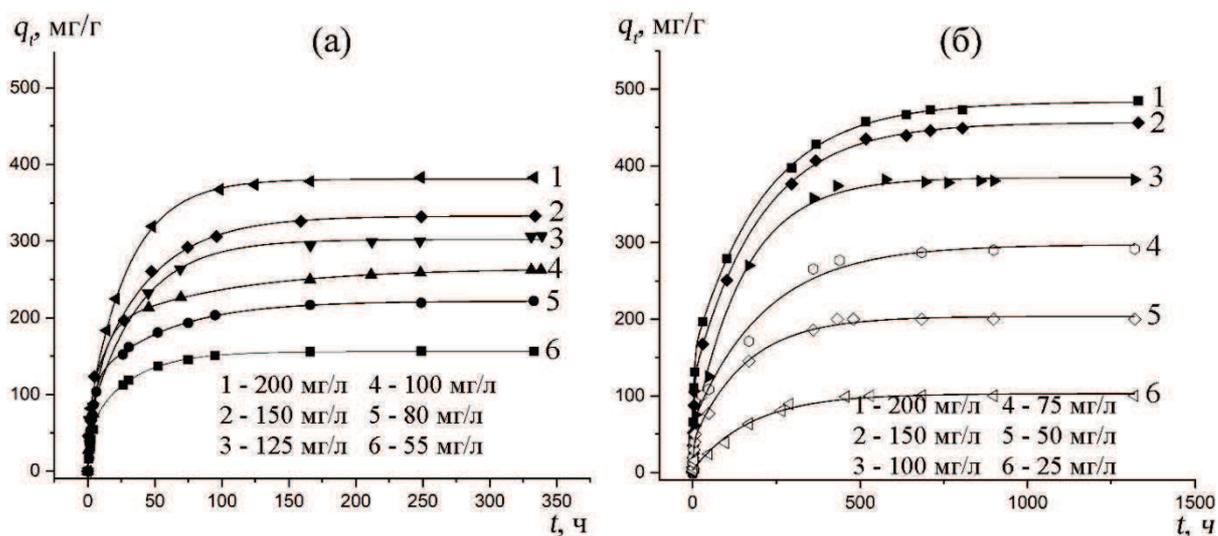


Рис. 1 Кинетика адсорбции 2,4 -Д (25-200 мг/л) на АУКО (а) и ГАУ (б)

Анализ кинетических кривых (рис. 1) для образцов АУКО и ГАУ проводили предполагая протекание процесса адсорбции по псевдо-второму и псевдо-первому порядку.

Уравнение псевдо-первого порядка (уравнение Лагергрена) для расчета применяли в нелинейной интегральной форме (1):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

где q_t – значение адсорбции в момент времени t , ч, q_e – значение равновесной адсорбции, k_1 – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, ч⁻¹.

Уравнение псевдо-второго порядка применялось в нелинейной интегральной форме (2):

$$q_t = q_e t / [(1/k_2 q_e) + t] \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г/(мг·ч).

Кинетические параметры процесса адсорбции для псевдо-второго (q_e, k_2) и псевдо-первого (q_e, k_1) порядка рассчитывали с помощью программы *Mathcad* используя подпрограмму *minerr*. Для расчета использовали уравнение (1), а уравнение (2) преобразовали к виду (3)

$$y = ax/(b + x), \quad (3)$$

где $y = q_t, a = q_e, b = 1/k_2 \cdot q_e, x = t$. Результаты расчета по уравнению (1), (2) представлены в таблицах 1, 2.

Табл. 1. Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на АУКО для $m_{адс} = 0.025$ г

c_0 , мг/л	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок					Δq , мг/г
	q_e , мг/г	$k_1 \times 10^{-2}$, 1/ч	R^2	q_e , мг/г	b , ч	$k_2 \times 10^{-4}$, г/(мг·ч)	h , мг/(г·ч)	R^2	
200	374	4.2	0.983	411	16.9	1.40	24.3	0.995	47
150	312	4.4	0.974	344	14.5	2.0	23.8	0.978	38
125	295	3.9	0.983	314	14.3	2.2	21.7	0.993	21
100	249	4.8	0.983	269	13.7	2.7	19.5	0.999	22
80	203	7.0	0.970	225	11.4	3.9	19.4	0.995	22
55	149	5.4	0.983	165	13.5	4.5	12.2	0.998	15

Табл. 2. Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на ГАУ для $m_{адс} = 0.025$ г

c_0 , мг/л	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок					Δq , мг/г
	q_e , мг/г	$k_1 \times 10^{-3}$, 1/ч	R^2	q_e , мг/г	b , ч	$k_2 \times 10^{-5}$, г/(мг·ч)	h , мг/(г·ч)	R^2	
200	438	15	0.981	469	38	5.6	12.3	0.986	31
150	429	11	0.988	471	57	3.7	8.2	0.992	42
100	370	8.4	0.995	419	87	2.7	4.7	0.996	49
75	277	8.7	0.977	324	91	3.4	3.6	0.980	47
50	190	13	0.987	217	57	8.1	3.8	0.988	27
25	108	5.3	0.995	146	218	3.1	0.7	0.994	38

В результате расчета кинетических параметров 2,4-Д на АУКО (табл. 1) определено, что коэффициент корреляции (R^2) расчетных значений для псевдо-второго порядка выше, чем для псевдо-первого. Равновесная величина адсорбции (q_e) выше относительно первого порядка, кроме того, рассчитанная по уравнению:

$$h = q_e^2 k_2$$

скорость адсорбции h возрастает с ростом c_0 , что указывает на соответствие уравнения второго порядка исследуемому процессу.

На основе данных изотермы на рис. 2 установлено соответствие уравнению Ленгмюра:

$$q_e = q_m b_L c_e / (1 + b_L c_e), \quad (4)$$

где q_m – максимальная емкость монослоя, мг/г, b_L – адсорбционный коэффициент, c_e – значение концентрации при равновесной адсорбции мг/л. Согласно расчету по уравнению (4), емкость монослоя (q_m) для адсорбента АУКО составила 620 мг/г.

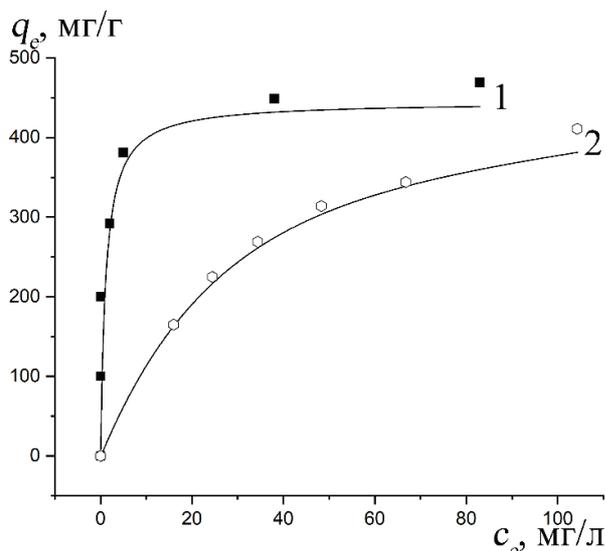


Рис. 2 Изотермы адсорбции 2,4-Д на ГАУ (1) и АУКО (2) (сплошные линии – расчетные, точки – экспериментальные)

По данным расчета кинетики адсорбции 2,4-Д на образце ГАУ по уравнениям (1), (2) (табл. 2), полученные значения коэффициентов корреляции (R^2) для уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка оказались достаточно близкими, поэтому с использованием расчетных величин дополнительно были рассчитаны модели по трем уравнениям: Ленгмюра (4); Фрейндлиха:

$$q_e = K_F c_e^{1/n},$$

где K_F (л/г) – коэффициент распределения или адсорбционный коэффициент; по уравнению Темкина:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(Ac_e),$$

b_T – адсорбционный коэффициент (Дж/моль), R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль К), A – константа (л/г) и T – абсолютная температура (К).

Кинетические параметры процесса соответствуют уравнению псевдо-первого порядка, так как степень корреляции (R^2) для уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина выше при использовании в расчете значений для псевдо-первого порядка из таблицы 2. Полученная изотерма адсорбции 2,4-Д на образце ГАУ на рис. 2 (1) построенная по экспериментальным данным, совпала с изотермой, построенной по расчетным данным для псевдо-первого порядка. Изотерма адсорбции соответствует уравнению Ленгмюра (4). Угол наклона изотермы ГАУ в области Генри позволяет сделать вывод о более высокой степени взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента по сравнению изотермой адсорбции 2,4-Д на АУКО рис. 2 (2).

Более медленное достижение адсорбционного равновесия для ГАУ можно объяснить большим количеством функциональных групп, обнаруживаемых на поверхности по данным ИК спектра, относительно образца АУКО.

Для образца АУКО при адсорбции 2,4-Д была проведена оценка природы лимитирующей стадии путем изучения возможности описания экспериментальных данных $q_t - t$ (рис. 1 (а)) уравнением внутридиффузионной модели:

$$q_t/q_e = Kt^n, \quad (5)$$

где K – константа, а n – должен быть близким значению 0.5.

Было найдено, что если q_t/q_e не превышает 0.6, то экспериментальные данные, полученные при использовании массы АУКО не более 0.05 г, хорошо могут быть описаны уравнением (5) со средним значениями $K = 0.13$ и $n = 0.41$. Меньшие значения K при использовании массы АУКО, превышающей 0.05 г, указывает на то, что в этих опытах скорость адсорбции лимитируется не только диффузией в порах, но и диффузией к внешней поверхности. Это может отражать то, что при увеличении массы АУКО от 0.05 до 0.30 г общая величина внешней поверхности гранулы адсорбента также увеличивается и вклад адсорбции на внешней поверхности адсорбента может быть уже существенным по сравнению с адсорбцией в порах.

Для всех изученных микропористых АУ характерно длительное установление адсорбционного равновесия. Низкая скорость адсорбции 2,4-Д не препятствует использованию микропористых АУ для очистки природных водоемов, в которые гербицид может проникать из почвы с небольшой скоростью.

2. Адсорбция 2,4-Д на активированном угле на основе поливинилхлорида

Адсорбцию 2,4-Д изучали на микропористом и мезопористых образцах на основе поливинилхлорида (ПВХ). Был изучен микропористый синтетический материал – АУ, полученный путем карбонизации дегидрохлорированного поливинилхлорида в токе CO_2 – УА- CO_2 . Два образца мезопористых АУ подверженных температурной обработке дегидрохлорированного поливинилхлорида с различной скоростью нагрева до конечной температуры (850°C) в токе аргона – УА-Ar-1, УА-Ar-2. Образцы синтезированы в ИК СО РАН.

Проведенные исследования адсорбции 2,4-Д показали различия в адсорбционной емкости микропористых и мезопористых активированных углей на основе ПВХ и времени достижения адсорбционного равновесия. Длительное достижение адсорбционного равновесия характерно для УА- CO_2 – 350 ч, и не продолжительное для УА-Ar-1,2 – 8 ч. Кинетика процесса представлена на рис. 3.

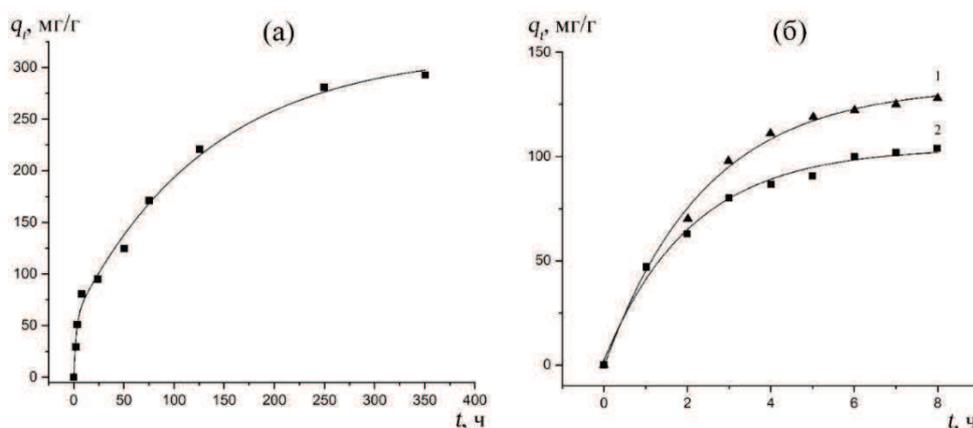


Рис. 3 Кинетика адсорбции 2,4-Д 200 мг/л на (а) УА- CO_2 и (б) \blacktriangle – УА-Ar-1 (1), \blacksquare – УА-Ar-2 (2)

Различия в адсорбционной емкости и времени достижения адсорбционного равновесия объясняются различной шириной пор представленных образцов АУ (Таблица 3).

Табл. 3 Параметры пористой структуры углеродных материалов из ПВХ

Образец	Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г
УА-СО ₂	745	0.28	нет
УА-Аг-1	453	0.140	0.517
УА-Аг-2	393	0.127	0.348

Разница в параметрах пористой структуры образцов УА-СО₂ и УА-Аг, по-видимому, связана с различными механизмами формирования пор образцов: в инертной среде аргона образование пор происходит вследствие потери массы образца, обусловленной термораспадом материала, а в присутствии СО₂ – за счет термоокислительного разложения.

Диффузия молекул 2,4-Д в микропоры является длительной, но с учетом наличия большего объема микропор УА-СО₂ обеспечивается его большая адсорбционная емкость относительно УА-Аг-1 и УА-Аг-2. Образцу УА-Аг-1 характерна большая адсорбционная емкость за счет большего объема микропор в сравнении с УА-Аг-2.

Анализ кинетических кривых (рис. 3 (а), (б)) проводили в предположении протекания адсорбции по псевдо-первому порядку и псевдо-второму порядку. Уравнение псевдо-первого порядка в интегральной нелинейной форме (уравнение Лагергрена) указано под номером (1).

В дальнейшем все вычисления приводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (1) q_e и k_1 рассчитывали при помощи программы *minerr*, встроенной в систему *Mathcad-14*. В таблице 4 приведены значения параметров уравнения (1).

Табл. 4. Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) на УА (0.025 г)

Название образца	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок					Δq , мг/Г
	q_e , мг/Г	k_1 , 1/ч	R^2	q_e , мг/Г	b , ч	$k_2 \times 10^{-5}$, г/(мг·ч)	h , мг/(г·ч)	R^2	
УА-СО ₂	290	0.013	0.980	353	74.3	3.8	4.8	0.982	63
УА-Аг-1	103	0.50	0.992	129	1.9	408	67.6	0.997	26
УА-Аг-2	135	0.40	0.997	177	2.7	212	66.4	0.994	42

Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдо-первого порядка экспериментальным данным.

Была проведена также проверка выполнимости уравнения псевдо-второго порядка, использовалось нелинейное интегральное уравнение (2), преобразованное в уравнение (3).

В таблице 4 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдо-второго порядка. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса. При этом равновесная величина адсорбции (q_e) для псевдо-второго порядка оказывается на 26–63 мг/г выше, чем для псевдо-первого порядка (Δq).

Результаты кинетических экспериментов показывают, что все изученные адсорбенты на основе ПВХ могут быть применимы для адсорбции 2,4-Д из водной среды. При этом их свойства зависят от среднего размера пор.

3. Адсорбция 2,4-Д на активированном угле на основе технического углерода

В качестве мезопористых активированных углей для адсорбции 2,4-Д были использованы материалы на основе технического углерода с разным размером исходных частиц (темплатов) для образцов МНУМ и Сибунит. Образец Сибунит был синтезирован на опытном производстве ИК СО РАН, образцы МНУМ-1, МНУМ-2, в лабораторных условиях ИК СО РАН.

Мезопористые образцы характеризовались вдвое меньшей адсорбционной емкостью в сравнении с микропористыми образцами при адсорбции 2,4-Д (рис. 1, 2, 3 а).

При этом адсорбционное равновесие на данных образцах достигается за меньшее время (образцы МНУМ – 75 ч, Сибунит – 25 ч, УА-Аг-1,2 – 8 ч) в сравнении с микропористыми образцами (ГАУ – 1200 ч, УА-СО₂ – 350 ч, АУКО – 330 ч). Разницу во времени достижения адсорбционного равновесия между микро- и мезопористыми образцами можно объяснить большим объемом мезопор, обеспечивающим транспорт субстрата (2,4-Д) к адсорбционным центрам. Микропористым образцам свойственна медленная диффузия субстрата в микропоры при практически полном отсутствии мезопор.

Наиболее быстрое достижение адсорбционного равновесия характерно для образцов, изготовленных на основе ПВХ и активированных в токе аргона. При этом величина адсорбционной емкости по 2,4-Д на таких образцах ниже относительно остальных изученных АУ (УА-Аг-1 – 128 мг/г, УА-Аг-2 – 104 мг/г) (рис. 3 (б)).

Низкое значение величины адсорбции УА-Аг может объясняться малой величиной удельной поверхности образцов (табл. 3), а также используемым методом активации в токе аргона, исключающем наличие кислородных групп на поверхности образца, что препятствует формированию водородных связей между субстратом и поверхностью АУ.

Для образцов МНУМ доказано, что сокращение объема мезопор в диапазоне 10–50 нм и увеличение объема мезопор в диапазоне 2–10 нм в результате более продолжительной активации образца сокращает время диффузии молекул 2,4-Д к центрам адсорбции и повышает величину адсорбции в первые часы эксперимента (рис. 4 (а), (б)).

Меньшая величина адсорбционной емкости 2,4-Д на образце Сибунит в сравнении с образцами МНУМ вероятно вызвана малым объемом микропор Сибунит относительно большего объема микропор образцов МНУМ-1 и 2 (табл. 5).

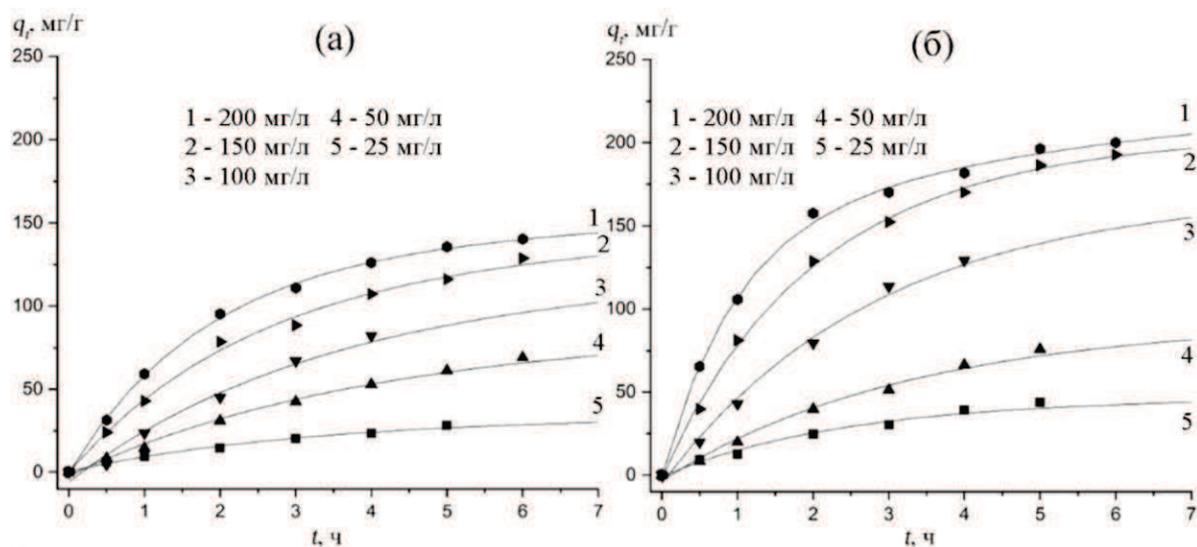


Рис. 4 Кинетика адсорбции 2,4-Д (25-200 мг/л) на МНУМ-1 (а) и МНУМ-2 (б)

Табл. 5. Параметры удельной поверхности и структуры пор МНУМ, Сибунит, (N_2 , 77 К)

Образец	Площадь поверхности (ВЕТ), m^2/g	Площадь микропор, m^2/g	Общий объем пор*, cm^3/g	Объем микропор, cm^3/g	Объем мезопор, cm^3/g	Средняя ширина пор, нм
МНУМ-1	568.8	75.9	0.64	0.03	0.61	4.5
МНУМ-2	557.2	89.6	0.69	0.04	0.65	4.9
Сибунит	373	14	0.64	0.006	0.63	6.4

*- одноточечная адсорбция для пор менее 400 нм – МНУМ-1, 559 нм - МНУМ-2.

Сравнение ИК спектров образцов МНУМ показало отсутствие изменений состава большинства функциональных групп. Отмечается снижение интенсивности для большей части характеристических полос, что указывает на снижение их количества для образца МНУМ-2. Снижение количества поверхностных функциональных групп, выраженных полосами поглощения $579, 458 \text{ см}^{-1}$ характерных внеплоскостным деформационным колебаниям ароматического ядра замещенных бензола образца МНУМ-2, вероятно способствовало π - π взаимодействию электрон дефицитного ароматического ядра и молекул 2,4-Д.

Такие изменения в составе функциональных групп способствуют формированию π - π взаимодействия 2,4-Д и поверхности образца МНУМ-2 за счет снижения числа заместителей бензольного ядра поверхности адсорбента и росту адсорбционной емкости относительно образца МНУМ-1, подвергаемого активации меньшее время (рис. 5).

Перераспределение средней ширины пор образца МНУМ-2, подвергавшегося более продолжительной активации водяным паром, приводило к сужению средней величины пор (рис. 6). В тоже время величина удельной поверхности для образцов МНУМ-1 и МНУМ-2 практически не изменилась (табл. 5).

Сравнение полученных изотерм адсорбции для трех образцов: Сибунит; МНУМ-1 и МНУМ-2, позволяет сделать вывод о более высокой степени взаимодействия молекул субстрата для образцов МНУМ-1 и МНУМ-2 относительно образца Сибунит (рис. 7), что выражается в более продолжительном участке в области Генри и наклоне изотерм образцов МНУМ-1 и МНУМ-2 относительно изотермы Сибунит.

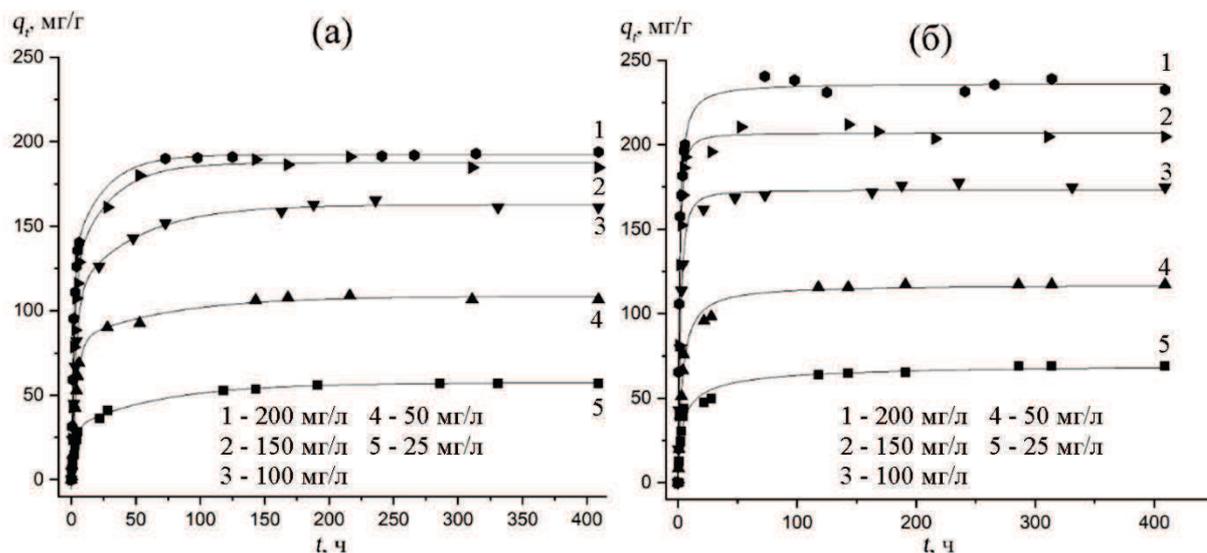


Рис. 5 Кинетика адсорбции 2,4-Д (25-200 мг/л) на МНУМ-1 (а) и МНУМ-2 (б)

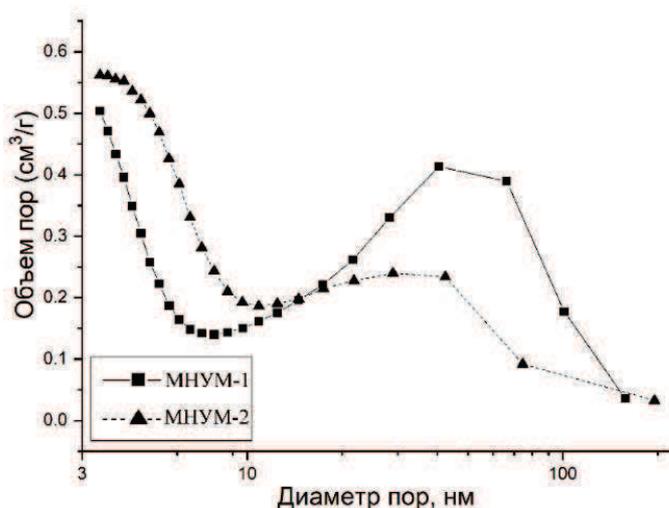


Рис. 6 Распределение пор по размерам образцов МНУМ-1 и МНУМ-2

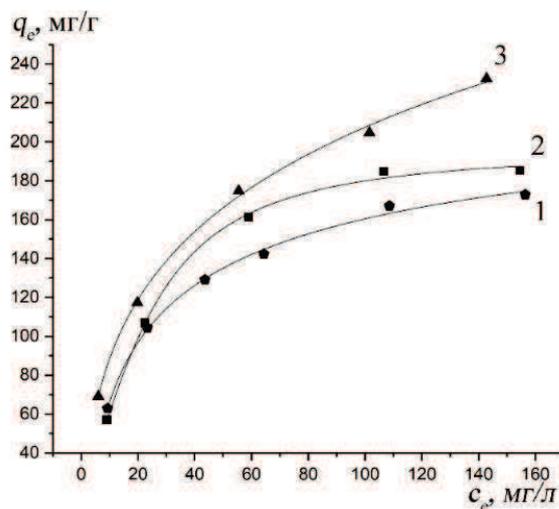


Рис. 7 Изотермы адсорбции 2,4-Д на: (1) – Сибунит (◆), (2) – МНУМ-1(■), (3) – МНУМ-2(▲)

Проведенные исследования адсорбции 2,4-Д на мезопористых образцах из водной среды показали несколько более низкую адсорбционную емкость по сравнению с микропористыми образцами. При этом для мезопористых образцов адсорбционная емкость и скорость адсорбции определяется средним размером пор адсорбента.

4. Механизм взаимодействия адсорбат – адсорбент.

Анализ кинетических кривых 2,4-Д на образце Сибунит

Для определения механизма взаимодействия адсорбат – адсорбент были проведено сравнение величин адсорбции 2,4-Д и феноксиуксусной кислоты (ФУК). Структурные формулы данных соединений представлены на рис. 8.

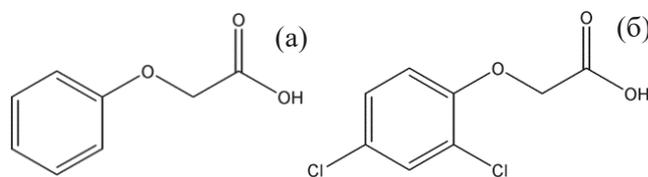


Рис. 8 Структурная формула ФУК (а), 2,4-Д (б)

Кинетика процесса адсорбции 2,4-Д и ФУК на активированном угле Сибунит (АУС) изображена на рис. 9 (а), (б). На рисунке 9 (а) видно, что величина адсорбции ФУК на АУС оказывается меньше, чем 2,4-Д (рис. 9 (б)). Разницу в величине адсорбции можно объяснить разным количеством заместителей, оттягивающих на себя электронную плотность от бензольного ядра. Бензольное ядро молекулы 2,4-Д более электрон дефицитно, что повышает ее взаимодействие с поверхностью АУС за счет более выраженного π - π взаимодействия, тем самым величина адсорбционной емкости 2,4-Д на АУС выше. Однако, при пересчете величин адсорбции данных субстратов при равновесии (q_e) ФУК – 121 мг/г, 2,4-Д – 194 мг/г в молекулярные веса для обоих исследуемых субстратов (ФУК – 136.15 г/моль, 2,4-Д – 221.04 г/моль), они оказываются близкими (ФУК – 0.88 ммоль/г, 2,4-Д – 0.87 ммоль/г).

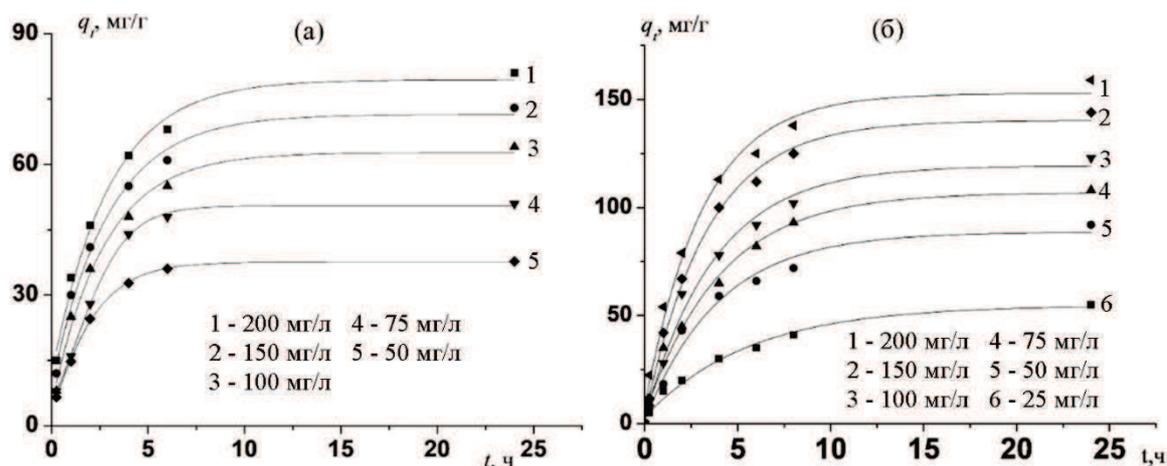


Рис. 9 Кинетика адсорбции ФУК (а) 2,4-Д (б) (25-200 мг/л) на Сибунит

Молярная адсорбция оказывается очень близкой поэтому можно предложить механизм адсорбции данных соединений по бензольному ядру с его плоской ориентацией к поверхности АУС, т.е. π - π взаимодействие.

Анализ кинетических кривых (рис. 9) проводили, предполагая протекание адсорбции по псевдо-первому и псевдо-второму порядку. Уравнение псевдо-первого порядка в интегральной нелинейной форме (уравнение Лагергрена) представлено под номером (1).

Все вычисления проводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (1) q_e и k_1 рассчитывали при помощи функции *minerr*, программы *Mathcad-14*. В таблицах 6, 7 приведены значения параметров уравнения (1). Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдо-первого порядка экспериментальным данным.

Табл. 6. Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на АУС для $m_{адс} = 0.025$ г

c_0 , мг/л	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок					Δq , мг/г
	q_e , мг/г	k_1 , 1/ч	R^2	q_e , мг/г	b , ч	$k_2 \times 10^{-3}$, г/(мг·ч)	h , мг/(г·ч)	R^2	
25	54	0.20	0.996	64	4.5	3.60	15	0.997	10
50	87	0.26	0.995	105	4.2	3.64	25	0.998	18
75	100	0.27	0.978	123	4.3	2.60	29	0.995	23
100	117	0.28	0.966	143	3.3	2.34	43	0.999	26
150	142	0.3	0.998	167	2.7	2.21	61	0.978	25
200	150	0.36	0.994	174	2.4	2.40	72	0.995	24

Табл. 7. Кинетические параметры адсорбции ФУК на АУС для $m_{адс} = 0.025$ г

c_0 , мг/л	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок					Δq , мг/г
	q_e , мг/г	k_1 , 1/ч	R^2	q_e , мг/г	b , ч	$k_2 \times 10^{-3}$, г/(мг·ч)	h , мг/(г·ч)	R^2	
50	37	0.53	0.983	40	1.44	13.0	27	0.992	3
75	52	0.45	0.985	58	1.90	9.0	30	0.993	6
100	60	0.49	0.989	68	1.54	9.5	44	0.982	8
150	68	0.49	0.998	77	1.56	8.3	50	0.998	9
200	76	0.45	0.986	86	1.66	7.0	54	0.993	10

Была проведена проверка выполнимости уравнения псевдо-второго порядка (2) преобразованное для расчета в программе *Mathcad* в выражение (3). В таблице 6 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдо-второго порядка. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и это уравнение может удовлетворительно описывать кинетику процесса.

Как и для уравнения псевдо-первого порядка расчётные величины q_e увеличиваются с ростом c_0 . При этом для псевдо-второго порядка они оказываются на 10–26 мг/г выше, чем для псевдо-первого порядка.

В таблице 7 приведены кинетические параметры адсорбции ФУК, рассчитанные для псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Высокие коэффициенты корреляции показывают, что и в этом случае оба уравнения как псевдо-первого, так и псевдо-второго порядка могут удовлетворительно описывать кинетику адсорбции ФУК. При этом для псевдо-второго порядка

максимальные величины адсорбции оказываются на 3–10 мг/г выше, чем для псевдо-первого порядка.

Из величин q_e , приведённых в таблицах 6 и 7, для псевдо-второго порядка были рассчитаны изотермы адсорбции по уравнению Лэнгмюра (4).

Анализ изотермы адсорбции 2,4-Д и ФУК на АУС проводили также при помощи системы *Mathcad*. Рассчитанные параметры уравнений (4) приведены в таблице 8.

Табл. 8. Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра

Величина	2,4-Д	ФУК
q_m , мг/г	194	121
b_L л/мг	0.048	0.014
R^2	0.978	0.982

Видно, что изотермы адсорбции обоих исследуемых субстратов могут быть с высокой точностью описаны изотермой Ленгмюра.

Таким образом показано, что для удаления и гербицида и продукта его распада в природных условиях из водной среды вполне может быть применён синтетический углеродный материал Сибунит.

5. Адсорбция 2,4-Д на MOF

Металл-органические каркасные структуры семейства *MIL* были изучены в качестве перспективных материалов для адсорбции 2,4-Д из водной среды. Пористая структура образцов *MOF* представлена в таблице 9. Из данных таблицы видно, что для структур характерны как микро-, так и мезопоры.

Изученным металл-органическим каркасным структурам характерно установление адсорбционного равновесия в течение 3-4 часов (рис. 9).

Табл. 9 Порометрические характеристики MOF и образца АУКО

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}^a$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}^b$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}^в$, см ³ /г	Ширина пор (Н-К) ^г , нм	Величина адсорб. 2,4-Д, мг/г
<i>MIL-53(Al)</i> ac	633	0.479	0.278	0.201	0.7–1.0	336
<i>NH₂-MIL-53(Al)</i>	79	0.113	0.037	0.076	—	241
<i>MixL1R</i>	857	0.548	0.338	0.210	0.6–1.0	297
<i>MixL2R</i>	959	0.632	0.394	0.238	0.6–1.0	328
<i>MixL3R</i>	963	0.700	0.370	0.330	0.6–1.0	319
<i>NH₂-MIL-101(Al)</i>	2895	1.333	1.072	0.261	0.6-0.8	172
АУКО	915	0.472	0.446	0.026	0.6–0.8	383

^aисходя из значений адсорбции при $p/p_0=0.99$; ^бПо разности между $V_{\text{общ}}$ и $V_{\text{мезо}}$; ^всовокупный объем мезопор рассчитанный из данных ветви десорбции изотермы азота, в соответствии с данными распределения по ВЖН и стандартной толщины адсорбционной пленки; ^градиус распределения микропор в соответствии с методом Хоравата-Кавазое для цилиндрической формы пор, параметр взаимодействия (IP)= 2.84×10^{-43} Эр^г см⁴.

Образец *MIL-53(Al)* дополнительно был подвержен активации путем выдерживания при температуре 440°C в течение 3 часов на воздухе, что позволило вывести бензол-1,4-дикарбоновую кислоту из пор, оставшуюся после синтеза.

Высокая адсорбционная емкость активированного образца *MIL-53(Al)_{ac}* в отношении к 2,4-Д (рис. 10) можно объяснить положительно заряженной поверхностью *MIL-53(Al)_{ac}*, способствующей адсорбции молекул 2,4-Д в анионной форме при значении pH ($\approx 2-3$).

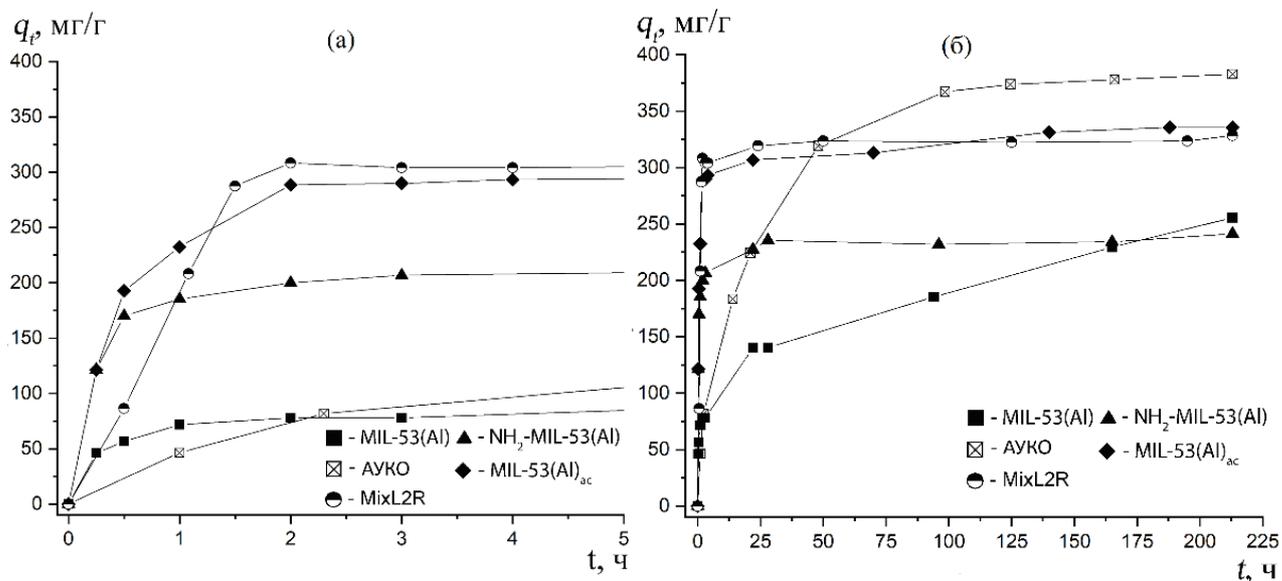


Рис. 10 Сравнение кинетики адсорбции 2,4-Д на *MOF* и АУКО (5 ч – (а), 225 ч – (б))

Такое время установления адсорбционной емкости для образцов *MIL-53(Al)_{ac}* и *NH₂-MIL-53(Al)* вызвано подвижностью каркаса адсорбента при адсорбции 2,4-Д (табл. 9), а также электростатическим и π - π взаимодействием между ароматическим фрагментом молекул адсорбата и органическим линкером (бензол-2,4-дикарбоксилат, 2-аминобензол-2,4-дикарбоксилат) в составе каркаса.

Сравнительно малая адсорбционная емкость образца *NH₂-MIL-53(Al)* обусловлена наличием аминогрупп, препятствующих электростатическому притяжению, за счет отрицательно заряженной поверхности, а также малой площади удельной поверхности (табл. 9). Однако выраженный эффект подвижности каркаса, вероятно, компенсировал эти недостатки.

Высокая удельная поверхность образца *NH₂-MIL-101(Al)*, (табл. 9) обладающего большим объемом микро- и мезопор, но не имеющая свойств, связанных с подвижностью каркаса, демонстрирует гораздо более низкую величину адсорбционной емкости (табл. 9) в сравнении с ее аналогом *NH₂-MIL-53(Al)*. Низкая адсорбция *NH₂-MIL-101(Al)* связана с малой стабильностью структуры в водном растворе 2,4-Д при pH ($\approx 2-3$). При проведении длительных экспериментов

жидкофазной адсорбции 2,4-Д на образце $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ наблюдается преобразование его в гелеподобный материал, не подлежащий рентгеноструктурному анализу.

Разница в стабильности образцов *MOF* в водной среде объясняется структурой элементарных неорганических строительных единиц (вторичных строительных блоков, ВСБ), образующих металл-органический каркас. Стабильность структуры *MIL-53(Al)* с ионами Al^{3+} обеспечивается экранированием структурой алюминий содержащего линкера в составе *MIL-53(Al)*, связывающей бензол-1,4-дикарбоксилатные ионы, от молекул воды. В то время как ВСБ структуры каркаса $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ состоят из трехмерных центрированных структур Al_3O , связанных с шестью молекулами органических линкеров (*abdc* – 2-аминобензол-2,4-дикарбоксилат), доступных для молекул воды.

Полученные результаты адсорбции 2,4-Д на *MOF* из водной среды могут быть использованы при разработке новых адсорбентов с контролируруемыми функциональными характеристиками на основе матриц *MOF* и углеродных материалов.

6. Оценка влияния рН среды на процесс адсорбции.

С целью определения влияния рН водной среды на процесс адсорбции 2,4-Д была проведена оценка изменения величины адсорбции (q) при различных значениях рН на равновесную величину адсорбции (q_e) (рис. 11).

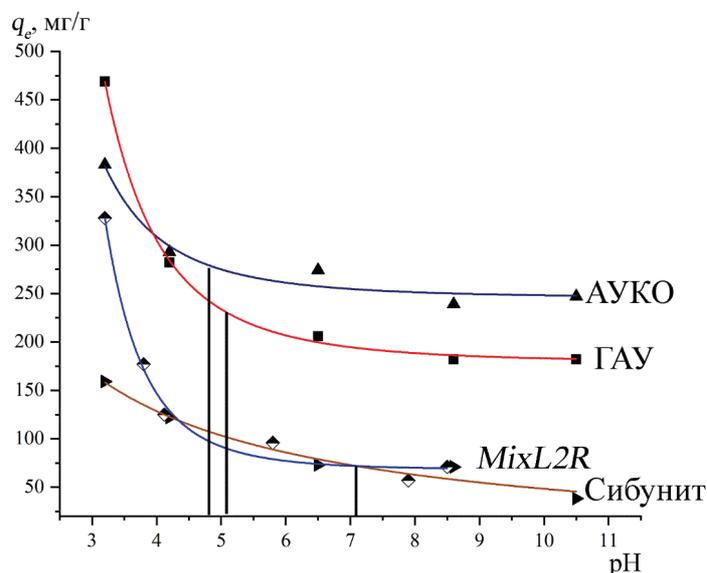


Рис. 11 Изменение величины адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) на АУ и *MOF* при различных значениях рН, вертикальные линии указывают на pH_{PZC} образцов АУ

Отмечается снижение равновесной величины адсорбции при росте значения рН, что связано с ростом числа молекул 2,4-Д в анионной форме, а также депротонированием поверхностных групп адсорбента. Таким образом, преобладает электростатическое отталкивание

молекул 2,4-Д в анионной форме от отрицательно заряженной поверхности АУ и образца *MixL2R*.

При высоких значениях рН адсорбция на АУ и *MOF* протекает за счет π - π взаимодействия, так как электростатическое притяжение одноименно заряженного аниона 2,4-Д и поверхности адсорбента не проявляется. Поверхность адсорбента Сибунит отличается небольшим положительным зарядом pH_{PZC} (7.1). Поэтому спад величины адсорбции более равномерный, относительно АУКО, ГАУ, *MixL2R*. Для АУКО, ГАУ определен отрицательный поверхностный заряд pH_{PZC} – АУКО (4.8), ГАУ (5.1), что ухудшает электростатическое взаимодействие. Отрицательный заряд поверхности АУ, *MixL2R* и пребывание 2,4-Д в анионной форме (константа диссоциации pK_a 2.7) определяют значительное падение адсорбционной емкости с ростом значений рН. Образцу *MixL2R*, при значении величины рН среды выше 2.8 (2,4-Д 200 мг/л) характерно электростатическое отталкивание между отрицательно заряженной поверхностью адсорбента *MixL2R* и анионом 2,4-Д, что выражается в значительном падении адсорбционной емкости с ростом значения рН раствора 2,4-Д.

Соотношение величин заряда поверхности адсорбента и адсорбируемого субстрата определяет ключевое значение в адсорбции при изменении рН исходного раствора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследована адсорбция 2,4-Д на микропористых углеродных адсорбентах различного происхождения: растительного, ископаемого, синтетического. Показана высокая адсорбционная емкость всех исследованных образцов микропористых АУ, отмечено длительное установление адсорбционного равновесия.
2. Изучено влияние порометрических характеристик и состава поверхностных групп на адсорбционную емкость для мезопористых углеродных адсорбентов, синтезированных из технического углерода и поливинилхлорида. Показана высокая скорость установления адсорбционного равновесия и более низкое значение адсорбционной емкости по сравнению с микропористыми образцами.
3. Установлено, что изменение соотношения объема мезопор для образца МНУМ в направлении увеличения объема пор с размером менее 10 нм и уменьшения объема пор с размером более 10 нм приводит к увеличению адсорбционной емкости. Снижение числа функциональных групп на поверхности образца МНУМ в результате дополнительной активации приводит к росту адсорбционной емкости 2,4-Д.

4. Уточнен механизм взаимодействия адсорбент–адсорбат путем сравнения величин молярной адсорбции 2,4-Д и ФУК на АУ Сибунит. Найдено равенство величин адсорбции, выраженное в количестве молей, что позволяет сделать вывод о π - π взаимодействии адсорбированных молекул, при плоской ориентации бензольного ядра молекул 2,4-Д и ФУК к поверхности углеродных слоев АУ Сибунит.

5. Увеличение значения рН среды при адсорбции 2,4-Д на изученных АУ приводит к снижению адсорбционной емкости. Для образца Сибунит падение адсорбционной емкости более равномерно во всем диапазоне изменения рН, в отличие от АУКО и ГАУ, что связано с его положительным зарядом.

6. Доказана возможность применения в водной среде металл-органических каркасных структур семейства *MIL* для адсорбции 2,4-Д. Показана их высокая адсорбционная емкость при рН 3 и стабильность структуры в водной среде.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Обзоры:

1. *Веденятина, М.Д.* Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях (обзор) / *М.Д. Веденятина, А.Ю. Курмышева, С.А. Кулайшин, Ю.Г. Кряжев* // ХТТ. – 2021. – № 2. – стр. 18-41. – doi: 10.31857/S0023117721020092.

Solid Fuel Chem. – 2021. – Vol. 55. – No. 2. – pp. 18-41. – doi: 10.3103/S0361521921020099.

Статьи:

2. *Веденятина, М.Д.* Адсорбция 2,4-Дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле / *М.Д. Веденятина, Л.Р. Шарифуллина, С.А. Кулайшин, А.А. Веденяпин, А.Л. Лapidус* // ХТТ. – 2017. – № 2. – стр. 51-57. – doi: 10.7868/S0023117717020104.

Solid Fuel Chem. – 2017. – Vol. 51. – No. 2. – pp. 115-121. – doi: 10.3103/S0361521917020100.

3. *Веденятина, М.Д.* Углеродный материал из поливинилхлорида как адсорбент 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты / *М.Д. Веденятина, Ю.Г. Кряжев, Е.А. Райская, С.А. Кулайшин, А.А. Веденяпин, А.Л. Лapidус* // ХТТ. – 2017. – № 4. – стр. 36-41. – doi: 10.7868/S0023117717040065.

Solid Fuel Chem. – 2017. – Vol. 51. – No. 4. – pp. 229–233. – doi: 10.3103/S0361521917040115.

4. *Веденятина, М.Д.* Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и феноксиуксусной кислоты на Сибуните / *М.Д. Веденятина, Л.Р. Шарифуллина, С.А. Кулайшин, Е.Д. Стрельцова, А.А. Веденяпин, А.Л. Лapidус* // ХТТ. – 2018. – № 1. – стр. 55-58. – doi: 10.7868/S0023117718010103.

Solid Fuel Chem., 2018, Vol. 52, No. 1, pp. 53-57. – doi: 10.3103/S0361521918010111.

5. *Isaeva, V.I.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in an aqueous medium on nanoscale MIL-53(Al) type materials / *V.I. Isaeva, M.D. Vedenyapina, S.A. Kulaishin, A.A. Lobova, V.V. Chernyshev, G.I. Kapustin, O.P. Tkachenko, V.V. Vergun, D.A. Arkhipov, V.D. Nissenbaum, L.M. Kustov* // Dalton Transactions. – 2019. – V. 48. – pp. 15091-15104. – doi: 10.1039/c9dt03037a.

6. **Кулайшин, С.А.** Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты на гранулированном активированном угле / **С.А. Кулайшин, М.Д. Веденяпина, Л.Р. Шарифуллина, А.Л. Лapidус** // ХТТ. – 2020. – № 1. – стр. 63-70. – doi: 10.31857/S0023117720010120.

Solid Fuel Chem. – 2020. – Vol. 54. – No. 1. – pp. 54-60. – doi: 10.3103/S0361521920010115.

7. *Исаева, В.И.* Роль пористой структуры и функциональных групп металл-органических каркасов типа MIL и углеродных материалов в адсорбции 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты / *В.И. Исаева, С.А. Кулайшин, М.Д. Веденяпина, В.В. Чернышев, Г.И. Капустин, В.В. Вергун, Л.М. Кустов* // Изв. АН. Сер. хим., 2021, № 1, стр. 67-74.

Russ. Chem. Bull. – 2021. – Vol. 70. – No. 1 – pp. 67–74. – doi: 10.1007/s11172-021-3058-x.

8. **Кулайшина, С.А.** Адсорбция 2,4-дихлорфенксиксусной кислоты на мезопористом материале на основе технического углерода / **С.А. Кулайшина, М.Д. Веденяпина, Е.А. Райская, О.Б. Бельская, Ю.Г. Кряжев** // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2021. – Т. 57. – № 3. – стр. 240-248. – doi: 10.31857/S0044185621030141.

Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2021. – Vol. 57. – I. 3. – pp. 455–463. – doi: 10.1134/S207020512103014X.

9. *Ракишев, А.К.* Адсорбция салициловой кислоты из водной среды на микропористом гранулированном активированном угле / *А.К. Ракишев, М.Д. Веденяпина, С.А. Кулайшин, Д.В. Курилов* // ХТТ. – 2021. – № 2. – стр. 54-59. – doi: 10.31857/S0023117721020067.

Solid Fuel Chem. – 2021. – Vol. 55. – No. 2. – pp. 117–122. – doi: 10.3103/S0361521921020063.

Опубликованные материалы конференций:

10. **Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д.** Физико-химическое исследование активированного угля для адсорбции органических соединений // Материалы конференции-конкурса научных работ молодых ученых и специалистов по химии элементоорганических соединений, Москва. ИНЭОС. 21 ноября 2016 г. С. 47.

11. **Кулайшин С.А., Веденяпин А.А.,** Динамическая адсорбция гербицидов из водных растворов на активированном угле сибунит // Сборник трудов четвертой международной конференции Прикладные исследования и технологии, Москва. МТИ. 28-30 октября 2017 г. С. 228.

12. **Кулайшин С.А., Шарифуллина Л.Р., Веденяпина М.Д.,** Адсорбция 2,4-Дихлорфеноксиксусной кислоты на активированных углях // XXIX Международная научно-

практическая конференция «Предотвращение. Спасение. Помощь», Химки. АГЗ. 21 марта 2019 г. С. 50.

13. *Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д.*, Порометрические характеристики активированных углей для адсорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты // VIII Молодежная конференция сборник тезисов докладов, Москва. ИОХ РАН. 22-23 мая. 2019 г.

14. *Kulayshin S.A., Vedenyapina M.D., Isaeva V.I.* Study of metal-organic framework material as an adsorbent of 2,4-dichlorophennoxyacetic acid from aqueous medium // Book of abstracts of international conference “Catalysis and organic synthesis”, ICCOS, Moscow. 15-20 September. 2019. P. 211.

15. *Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д., Райская Е.А., Бельская О.Б., Кряжев Ю.Г.* Применение мезопористых углеродных материалов на основе технического углерода для адсорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты // Всероссийский интернет симпозиум с международным участием. Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов, Москва. 14-18 октября 2019 г. С. 76.

16. *Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д.* Влияние порометрических характеристик и величины поверхностного заряда активированных углей на их адсорбционные свойства // V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново. 30 июня-2 июля 2021 г. С. 92.

17. *Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д.* Исследование адсорбционных свойств модифицированного наночастицами железа активированного угля // Сборник тезисов докладов IX Молодёжной конференции ИОХ РАН, Москва. 11-12 ноября 2021 г. С. 179.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н. Веденяпину М.Д. за помощь и поддержку во время выполнения работы, а также коллектив группы № 34 за всестороннюю поддержку. Также автор выражает благодарность д.х.н. проф. Кряжеву Ю.Г., д.х.н. проф. Кустову Л.М. за ценные рекомендации при написании статей. Благодарен к.х.н. Бельской О.Б. за предоставленные образцы активированного угля, а также участие в обсуждении результатов при написании статей. Благодарит д.х.н. Исаеву В.И., Вергуна В.В. за предоставленные образцы MOF и обсуждение полученных результатов адсорбции на MOF. Благодарен к.х.н. Капустину Г.И. за проведение порометрического анализа образцов MOF. Выражает благодарность к.х.н. Шарифуллиной Л.Р. за помощь в определении порометрических характеристик образцов активированного угля. Благодарен отделу структурных исследований ИОХ РАН, особенно Пенцаку Е.О. за обстоятельный и подробный анализ изучаемых образцов активированного угля и MOF. Благодарен Измалковой Е.С. за проведение ИК спектрометрического анализа образцов активированного угля.