

На правах рукописи



Бахия Тамуна

**Углеродные материалы для извлечения радионуклидов и
органических веществ из техногенных и природных растворов**

Специальность 1.4.13 Радиохимия
Специальность 1.4.15 Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Диссертационная работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды на кафедре радиохимии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители:

Калмыков Степан Николаевич
академик РАН, доктор химических наук

Хамизов Руслан Хажсетович
член-корреспондент РАН, доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Милютин Виталий Витальевич
доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Димиев Айрат Маратович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории материалов для зеленой энергетики Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанского (Приволжского) федерального университета»

Капитанова Олеся Олеговна
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биоаналитических методов и оптических сенсорных систем кафедры аналитической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «18» декабря 2024 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ауд. 308.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6); crbakhia@list.ru (Т. Бахия, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3221>

Автореферат разослан «__» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.6,
кандидат химических наук

А. В. Северин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Важной и нерешенной проблемой ядерной энергетики на сегодняшний день является обращение с жидкими радиоактивными отходами (РАО), в том числе минимизация их объемов. Разнообразие технологических процессов на стадиях добычи урана, производства ядерного топлива, деятельности атомных электростанций, переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) приводит к образованию отходов различного химического состава. Это определяет актуальность разработки новых материалов и подходов к извлечению содержащихся в РАО компонентов. Во-первых, это извлечение радионуклидов, которые могут присутствовать в различных физико-химических формах в зависимости от элемента и условий. При этом для большинства актинидов и продуктов деления характерно присутствие в водных растворах в виде катионов. Во-вторых, использование жидкостной экстракции при переработке ОЯТ приводит к частичному поступлению органических веществ (экстрагентов, растворителей) в водные растворы, что сильно затрудняет дальнейшее обращение с ними и требует решения задачи их извлечения. Среди новых подходов к извлечению содержащихся в РАО компонентов стоит выделить такой метод как емкостная деионизация, который поможет в процессе удаления из жидких отходов максимально возможного количества воды и получении радиоактивного концентрата в минимальном объеме, что позволит значительно уменьшить объемы вторичных отходов.

Углеродные материалы перспективны для решения многих актуальных научно-технических задач. К основным достоинствам этих материалов относятся высокие значения удельной площади поверхности, низкая токсичность, низкий удельный вес и возможность сжигания для минимизации вторичных отходов, а также возможность использования доступного сырья для синтеза. Возможность существования углерода в различных формах, а также легкость модификации и активации поверхности приводит к высоким перспективам данного класса материалов.

Цель работы – поиск углеродных материалов с заданными характеристиками для извлечения радионуклидов, органических загрязнителей и емкостной деионизации водных растворов. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Получение и характеристика углеродных материалов с заданными свойствами.
2. Выявление закономерностей сорбции органических веществ на примере трибутилфосфата (ТБФ) на поверхности углеродного материала из техногенных растворов.
3. Определение характеристик материалов, необходимых для эффективной сорбции катионов радионуклидов из водных растворов.
4. Определение закономерностей процессов емкостной мембранной деионизации (ЕМД) при использовании различных материалов электрода, применимых для неселективной очистки природных и техногенных растворов.

Научная новизна

1. Впервые было показано, что именно восстановленные углеродные материалы с высокой удельной поверхностью могут быть использованы для извлечения ТБФ из разбавленных растворов азотной кислоты.

2. Был предложен новый метод окисления углеродных материалов, увеличивающий содержание преимущественно карбоксильных групп. Установлено, что увеличение количества карбоксильных групп в углеродном материале увеличивает сорбцию U(VI).
3. Впервые был предложен метод получения электропроводящего гидрофильного композитного аэрогеля из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок без каких-либо добавок, позволяющий получить материал с низкой плотностью и необходимым сочетанием мезо- и макропористости, а также минимальным вкладом микропор.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты сорбции ТБФ на углеродных материалах улучшаются по мере увеличения удельной площади поверхности. Синтезированные в работе углеродные материалы с удельной поверхностью $\sim 2900 \text{ м}^2/\text{г}$ обеспечивают рекордные значения коэффициента распределения ($22500 \pm 1400 \text{ мл/г}$) для ТБФ из $0,5\text{M HNO}_3$. В растворе 3M HNO_3 происходит окисление поверхности материала, что делает невозможным использование углеродных материалов для извлечения ТБФ при данных условиях.
2. Сорбция U(VI) на углеродных материалах определяется степенью окисленности поверхности, а именно, наличием большого количества карбоксильных групп, и практически не зависит от доступной площади в исследуемых процессах. Окисление активированных углеродных материалов позволяет достичь рекордных значений по сорбционной емкости по U(VI) ($7040 \pm 520 \text{ мкмоль/г}$ при pH 5,1).
3. Сверхпористые (более 99 %) углеродные композитные аэрогели плотностью не более $0,02 \text{ г/см}^3$, характеризующиеся хрупкостью образующихся монолитов, не эффективны в динамических процессах емкостной мембранной деионизации. Для статического режима была получена электросорбционная емкость для углеродного аэрогеля, равная 67 мг/г (по NaCl), что превышает все известные и ранее опубликованные значения.
4. Основными ограничениями в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в объеме электродов. В процессе емкостной мембранной деионизации работает лишь небольшая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, находящихся ближе всего к потоку.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Синтезированные углеродные материалы с высокими значениями удельной площади поверхности эффективны для очистки азотнокислых растворов от растворенного ТБФ, что делает их перспективными для очистки технологических растворов от экстрагента. Предложенный процесс десорбции открывает возможность повторного использования разбавленных растворов и самих сорбирующих материалов. Получены рекордные значения коэффициента распределения ТБФ $K_d 22 500 \pm 1400 \text{ мл/г}$ из $0,5\text{M HNO}_3$.
2. Предложен метод модификации углеродных материалов, приводящий к увеличению доли карбоксильных групп на поверхности, который может использоваться и для активации материала, полученного из дешевого природного сырья. Данный метод позволяет значительно снизить стоимость высокоэффективных сорбентов для катионных форм радионуклидов. Впервые были получены значения по сорбционной емкости для U(VI), равные $7040 \pm 520 \text{ мкмоль/г}$.
3. Создана и экспериментально исследована электрохимическая ячейка, позволяющая изучать динамический процесс емкостной мембранной деионизации водных растворов. Данная ячейка может быть использована для очистки солоноватых растворов и трапных

вод. Создана и апробирована математическая модель для описания процессов деионизации при применении углеродных аэрогелей с развитой структурой пор в качестве электродов, которая позволяет оценить перспективность материалов для процессов электросорбционной очистки.

4. В настоящее время совместно с Тамбовским государственным технологическим университетом осуществляется внедрение разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации в технологические процессы при решении вопросов очистки промышленных стоков и морской воды в компании АО «Газпромнефть».

Методология и методы исследования

В работе использовались современные физико-химические методы характеристики материалов и анализа содержания радионуклидов и органических веществ: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА), Рамановская спектроскопия, спектроскопия в области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS), растровая/просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрия (ТГ), спектрофотометрия в УФ- и видимой областях, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), гамма-спектроскопия, жидкостная сцинтилляционная спектрометрия (ЖСС).

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.13: экстракционные, сорбционные, электрохимические, хроматографические процессы разделения в радиохимии; химия ядерного топлива; научные основы радиохимической технологии и проблемы обращения с радиоактивными отходами.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.15: Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Достоверность результатов работы обеспечена воспроизводимостью методик получения углеродных материалов, набором используемых современных физико-химических методов исследования образцов и применением современных научно-обоснованных подходов и теорий для анализа результатов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы были представлены в виде устных и постерных докладов на следующих международных и российских научных конференциях: II–IV Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (г. Тамбов); XVI и XIX Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (г. Звенигород); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия–2022» (г. Санкт-Петербург); VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар); Всероссийская конференция с международным участием «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи); VIII Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (г. Москва); Ежегодный саммит молодых ученых и инженеров «Большие

вызовы для общества, государства и науки–2019» (г. Сочи); VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (г. Воронеж); XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2017» (г. Москва); 55-ая Международная научная студенческая конференция, МНСК–2017 (г. Новосибирск); VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва); XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «ХХТ–2017» (г. Томск); Международная конференция «Наноматериалы. Новые методы синтеза–2017» (г. Москва); VI Молодежная научная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции» (г. Москва); VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва); Всероссийский ежегодный конкурс научно-исследовательских работ «Студент-исследователь–2018» (г. Казань); 73-и Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (г. Москва).

К апробации данной работы можно отнести использование ее результатов при разработке установок по очистке промышленных стоков и опреснения морской воды компанией АО «Газпромнефть».

Публикации. Основные материалы работы отражены в 8 публикациях: в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI), также авторское право защищено 2 патентами Российской Федерации.

Личный вклад автора заключается в подготовке подробного литературного обзора; проведении синтеза различных углеродных материалов; разработке методик по гидрофилизации поверхности углеродных аэрогелей; проведении модификации высокопористых пенополиуретановых и меламиновых матриц углеродными материалами; сборке и тестировании ячейки для емкостной мембранной деионизации и проведение экспериментов с ее использованием; проведении экспериментов по сорбции и десорбции радионуклидов и ТБФ; проведении экспериментов по регенерации углеродных материалов; обработке результатов физико-химических методов исследования; обобщении и систематизации полученных результатов; подготовке публикаций на основе результатов по проделанной работе.

Структура и объем работы

Работа изложена на 160 страницах текста и состоит из введения, списка сокращений, основной терминологии в области углеродных материалов, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы, приложения и благодарностей. Список цитируемой литературы насчитывает 218 наименований. Работа содержит 25 таблиц и 119 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость работы.

В обзоре литературы приведено описание и характеристика основных классов используемых углеродных материалов, приведены история создания данных материалов и возможные применения в процессах емкостной деионизации водных растворов, для сорбции катионов радионуклидов, для решения проблемы загрязнения ТБФ азотнокислых

растворов при экстракционной переработке ОЯТ. Также в работе описаны научные аспекты и принципы данных сфер применения.

В экспериментальной части подробно описаны методики получения углеродных материалов, используемых в работе, приведен весь спектр методов исследования и характеристики полученных углеродных материалов и получаемых растворов, а также описаны установки и методики проведения экспериментов по сорбции органических веществ, различных радионуклидов и емкостной мембранной деионизации водных растворов.

Обсуждение результатов разделено на 3 главы. 1-я глава посвящена сорбции трибутилфосфата на углеродных материалах, где определена ключевая роль удельной площади поверхности в вопросах извлечения органических загрязнителей. Подтверждена эффективность методики десорбции сорбированного ТБФ с поверхности синтезируемых материалов для возможности повторного использования сорбентов. Во 2-й главе были изучены процессы извлечения различных радионуклидов из водных растворов с использованием углеродных материалов, характеризующиеся большим вкладом карбоксильных групп. Обсуждена роль удельной площади поверхности и степени окисленности в вопросах очистки природных и техногенных растворов. 3-я глава посвящена емкостной мембранной деионизации водных растворов, где определены параметры процесса и характеристики углеродных материалов, необходимых для реализации процессов ЕМД.

1. Сорбция трибутилфосфата углеродными материалами

Трибутилфосфат (ТБФ) – широко распространенный экстрагент, обычно используемый при переработке ОЯТ урана и трансурановых элементов в том числе в распространенном Пурекс-процессе (Plutonium-Uranium Recovery by Extraction). Из-за растворимости экстрагента в растворах азотной кислоты (растворимость ТБФ в воде – 0,45 г/л, в 2М HNO_3 – 0,3 г/л, 3М HNO_3 – 0,2 г/л) возникают проблемы при дальнейшем обращении с ними.

Для сорбции ТБФ из разбавленных растворов азотной кислоты в работе было протестировано более 30 различных материалов из классов углеродных материалов, модифицированных глинистых минералов, материалов на основе диоксида кремния. Лучшие результаты показали следующие углеродные материалы.

Активированный восстановленный оксид графена (а-ВОГ) был синтезирован из оксида графена, который подвергся термоударному расслаиванию в горячей печи (230°C, 8 мин) и активации с использованием КОН. Материал, синтезированный по данной схеме, имеет следующие свойства (рисунок 1, таблица 1): жесткую трехмерную структуру, высокую пористость – высокую долю микропор, высокое значение удельной площади поверхности, восстановленную поверхность, о чем говорит высокое соотношение С:О.

Активированный биочар (а-биочар) был получен по аналогичной методике, но из экономичного природного сырья – шишек, которые подвергались температурной обработке в течение 2 часов. Синтезированный материал обладает схожими свойствами с а-ВОГ (рисунок 1, таблица 1). Также в работе для сравнения были использованы коммерчески доступные материалы – активированный (YP-80F, Kuraray Co.) и пористый углерод (ACS Material). Основные характеристики синтезированных и используемых образцов приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и соотношения С:О для серии сорбентов, используемых в экспериментах по очистке азотнокислых растворов от растворенного ТБФ

Образец	С:О	S _{уд.} , БЭТ, м ² /г
а-биочар	17,4	2 850
а-ВОГ	25,5	2 900
активированный углерод (YP-80F, Kuraray Co.)	17,4	2 310
пористый углерод (ACS Material)	13,4	2 010

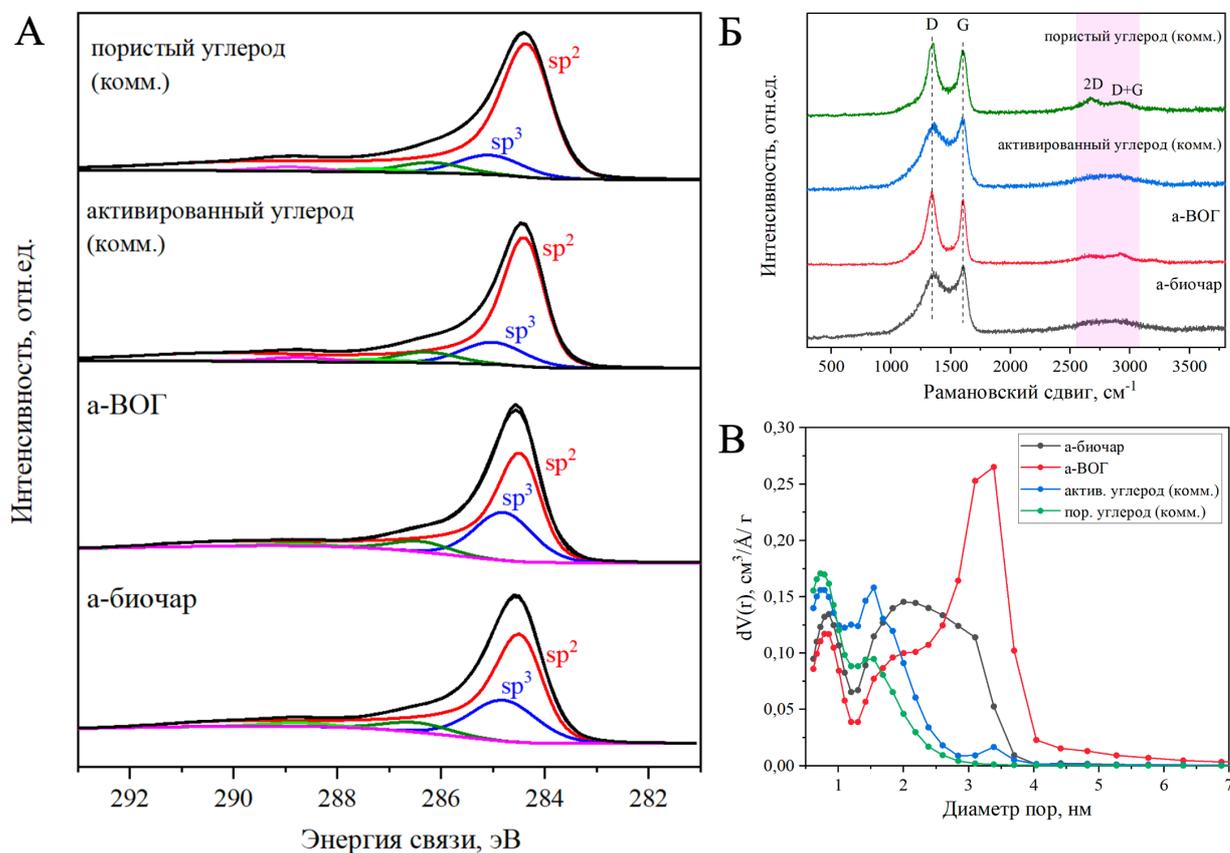


Рисунок 1. Характеризация синтезированных материалов: (А) – C1s РФЭС-спектры; (Б) – Рамановская спектроскопия, (В) – распределение пор по размерам.

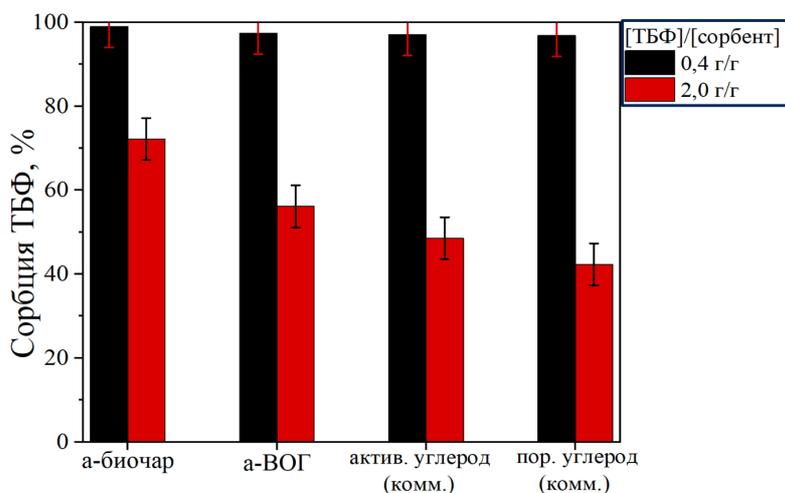


Рисунок 2. Сорбция ТБФ на исследуемых углеродных материалах из 0,5М HNO₃ при различных соотношениях ТБФ/углеродный материал ([сорбент]=0,2 г/л).

Для определения сорбционных свойств были проведены эксперименты по извлечению растворенного ТБФ из 0,5М HNO₃. Детектирование ТБФ в растворе проводилось методом ИСП-МС через 24 часа. Была изучена сорбция при двух различных соотношениях ТБФ к углеродному материалу (рисунок 2).

Данные соотношения получали путем изменения содержания ТБФ: от 0,1 г/л и выше. При соотношении 0,4 г/г все

материалы продемонстрировали высокую сорбцию. При более высоком содержании ТБФ в растворе ($[ТБФ]/[сорбент] = 2,0$ г/г) различия между образцами становятся более очевидными, сорбция уменьшается в следующей последовательности: а-биочар, а-ВОГ, активированный углерод, пористый углерод.

Для изучения сорбционных свойств углеродных материалов в более широком интервале концентраций были построены изотермы сорбции для всех исследуемых образцов (рисунок 3). Образцы а-ВОГ и а-биочар демонстрируют высокую сорбцию ТБФ, при этом изотермы практически совпадают. Наклоны изотерм для коммерчески доступных образцов – активированного и пористого углерода – несколько различаются.

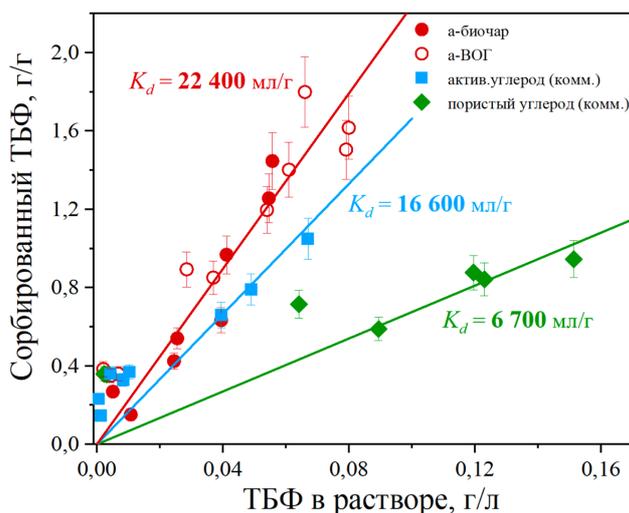


Рисунок 3. Изотермы сорбции ТБФ в 0,5М HNO₃ на синтезированных материалах. Линией представлено описание с использованием уравнения Генри.

Таблица 2 – Экспериментальные и литературные значения коэффициентов распределения ТБФ для различных материалов

Образец	K_d , мл/г	Ссылка
а-биочар	22 500 ± 1400	Данная работа
а-ВОГ	22 400 ± 1500	Данная работа
активированный углерод (комм.)	16 600 ± 1900	Данная работа
пористый углерод (комм.)	6 750 ± 680	Данная работа
смола Amberlite XAD-4	1592	[1]
пенополиуретан	1 086	[1]
активированный уголь	971	[1]
смола Tulsion-A-72 MP	423	[1]

Поскольку изотермы имеют линейный характер, это свидетельствует о том, что насыщения сорбента ТБФ не наблюдается. Наклон изотерм позволяет определить коэффициент распределения с использованием уравнения Генри: $S = K_d \cdot C$, где S – сорбция, г/г; C – концентрация ТБФ, г/л; K_d – коэффициент распределения, мл/г. Полученные значения K_d очень высоки и превышают доступные на данный момент значения в литературе (таблица 2) [1]. Это свидетельствует

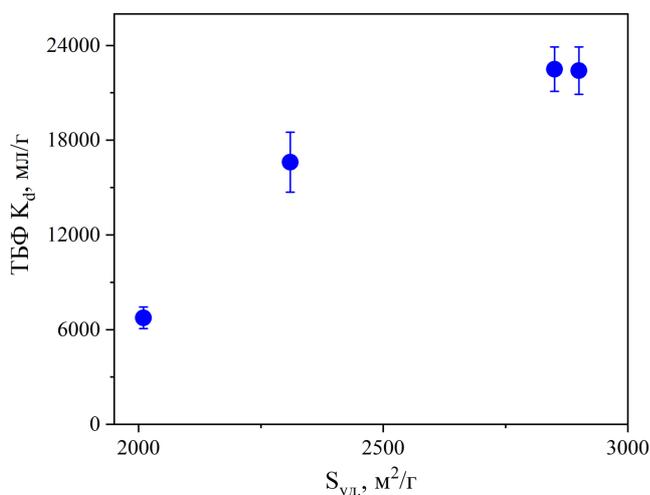


Рисунок 4. Зависимость коэффициентов распределения ТБФ на углеродных материалах в 0,5М HNO₃ от удельной площади поверхности.

о высоком потенциале использования углеродных сорбентов с высокоразвитой поверхностью для сорбции ТБФ.

Зависимость коэффициентов распределения для углеродных материалов в 0,5М HNO₃ от значений удельной площади поверхности представлена на рисунке 4. Данная зависимость демонстрирует тот факт, что при увеличении значений удельной площади поверхности восстановленных углеродных материалов улучшаются их сорбционные свойства по отношению к ТБФ. Стоит отметить, что физическая адсорбция органических веществ из водных растворов наиболее сильно проявляется при использовании в качестве адсорбентов

углеродных материалов, поскольку энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул воды с атомами углерода, образующими поверхность углеродных материалов, намного меньше энергии дисперсионного взаимодействия этих атомов с атомами углеродного скелета органических молекул. Большое различие в энергии взаимодействия молекул компонентов раствора с поверхностью углеродного адсорбента приводит к сильно выраженной избирательной адсорбции органических веществ.

Эксперименты по сорбции ТБФ из 3М HNO_3 дали низкие и хаотичные значения сорбции (рисунок 5А). Было предположено, что в процессе сорбции происходит существенное окисление поверхности, что было подтверждено с помощью РФЭС (рисунок 5Б, В). Полученные данные продемонстрировали, что выдержка сорбентов в 3М кислоте сильно увеличивает долю кислородсодержащих групп, в особенности карбоксильных. Таким образом окисление углеродных материалов, происходящее при контакте с 3М HNO_3 , делает невозможным сорбцию ТБФ и других органических веществ в данных условиях.

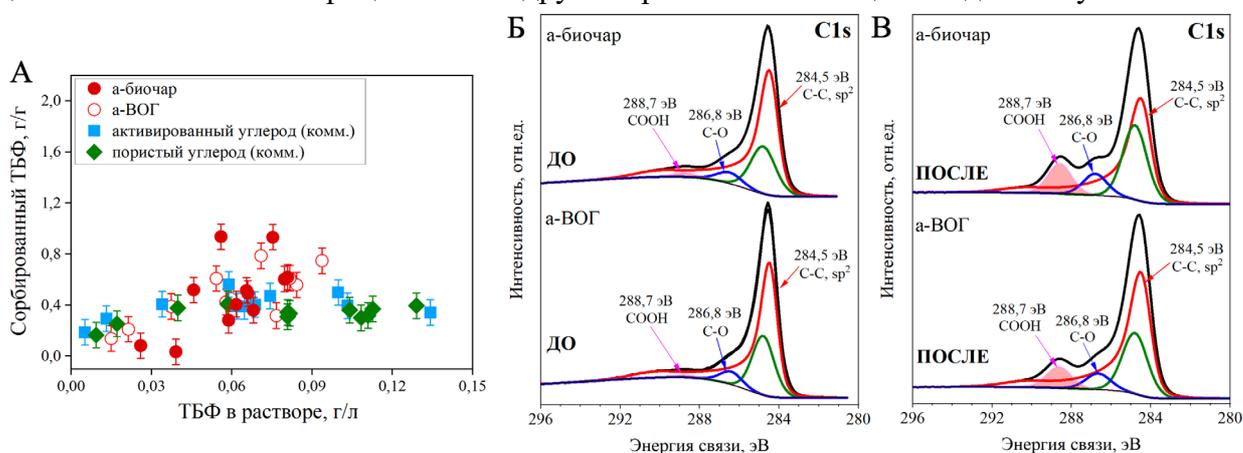


Рисунок 5. (А) Сорбция ТБФ на углеродных материалах из 3М HNO_3 ; C1s РФЭС-спектры образцов а-биочар и а-ВОГ (Б) – до и (В) – после эксперимента.

В технологическом цикле после экстракционных процессов в азотнокислом растворе могут содержаться не только растворенные органические вещества, но и следовые содержания радионуклидов, которые не должны быть сорбированы в ходе этого этапа очистки. Для оценки возможности сорбции радионуклидов были проведены эксперименты с одним из наиболее высокосорбируемых радионуклидов – $^{241}\text{Am}(\text{III})$. Эксперименты были проведены с использованием материалов, продемонстрировавшие наилучшие сорбционные результаты по отношению ТБФ как в присутствии ТБФ, так и без добавления данного экстрагента (рисунок 6). Во всех экспериментах сорбция радионуклида при заданных условиях не наблюдалась на обоих материалах.

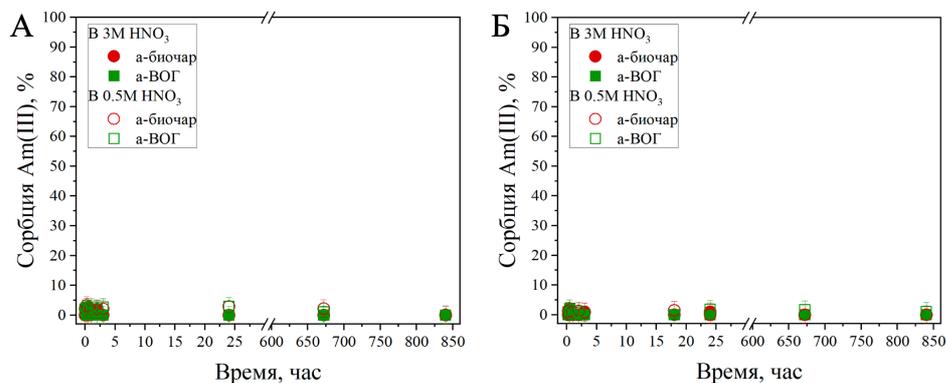


Рисунок 6. Кинетика сорбции $\text{Am}(\text{III})$ (А) – при отсутствии и (Б) – в присутствии ТБФ из 0,5 и 3М HNO_3 на а-ВОГ и а-биочар ([сорбент] = 0,2 г/л; [ТБФ] = 0,1 г/л; [$\text{Am}(\text{III})$] = $3 \cdot 10^{-10}$ М).

Отсутствие сорбции катиона радионуклида связано с положительным зарядом поверхности углеродных материалов при низких значениях рН и возникающим электростатическим отталкиванием.

Для определения возможности регенерации углеродного материала после насыщения ТБФ был проведен ТГ-анализ в среде аргона с нагревом до 800°C для образцов наиболее эффективных сорбирующих материалов: а-биочар и а-ВОГ (рисунок 7).

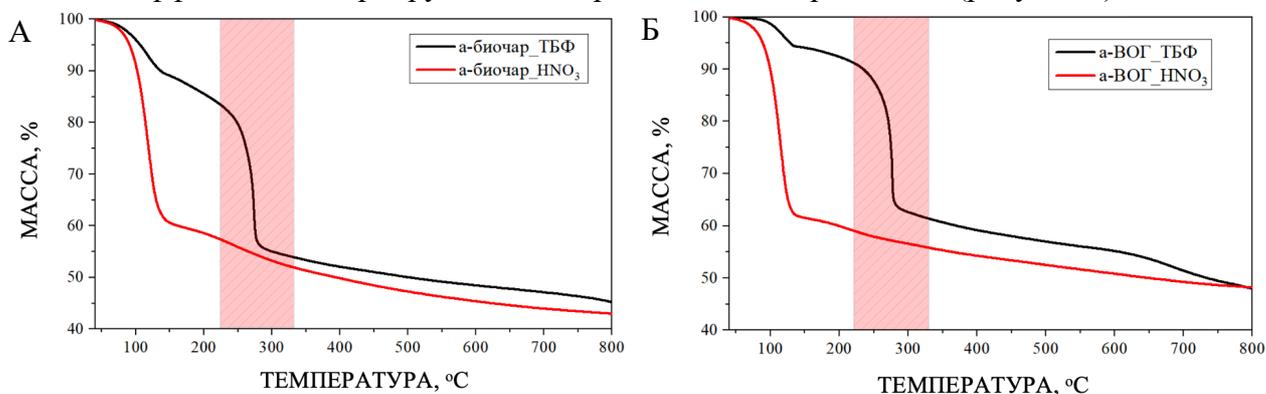


Рисунок 7. Данные термогравиметрического анализа для образцов (А) – а-биочар и (Б) – а-ВОГ, исходных и насыщенных ТБФ (после процесса сорбции в 0,5М HNO₃).

На термогравиметрической кривой образца а-биочар (рисунок 7А), насыщенного ТБФ, отчетливо проявляются 2 стадии: процесс дегидратации (130°C) и процесс разложения сорбированного ТБФ (290°C). На первой стадии наблюдается потеря массы около 10%, что соответствует адсорбированной воде. Вторая стадия завершается при температуре 290°C и сопровождается дополнительной потерей массы в 35%. Дальнейшее нагревание до 800°C приводит к еще дополнительному уменьшению массы, равному около 15%, что говорит о том, что при достаточно большом температурном интервале не наблюдается деструктивных или необратимых реакций горения и разрушения углеродного материала, и существует возможность проведения низкотемпературной обработки в инертной среде для проведения регенерации сорбента для повторного его использования. Термогравиметрические данные для образца а-ВОГ (рисунок 7Б), насыщенного ТБФ, схожи с описанным выше а-биочаром.

Термическая стабильность углеродного материала достаточно высокая, после дегидратации и десорбции ТБФ наблюдается небольшая потеря массы за счет наличия минимального количества кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов. Схожая картина наблюдается и для второго углеродного материала – а-ВОГ.

Из данных ТГ-анализа было выдвинуто предположение, что именно при 300°C будет наблюдаться десорбция ТБФ. В связи с данным предположением была проведена характеристика образцов после температурной обработки в течение 1 часа при температуре 300°C в сравнении с данными до сорбции и данными для материалов, насыщенных ТБФ (рисунок 8).

Сравнение спектров C1s РФЭС для образца а-биочар до сорбции, после сорбции и после температурной обработки (рисунок 8) позволяет предположить, что температурная обработка привела к частичной регенерации углеродного материала: не наблюдается окисления поверхности, которое наблюдается при контакте с разбавленными кислотами.

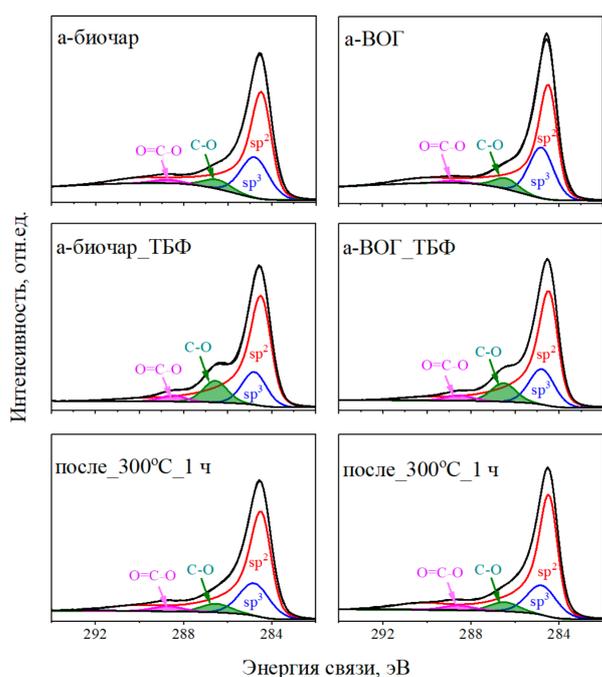


Рисунок 8. C1s РФЭС-спектры образцов а-ВОГ и а-биочар в начальный момент, после сорбции и после температурной обработки при 300°C в течение 1 часа.

Однако содержание фосфора не уменьшилось (0,9 ат.% – до, 1,0 ат.% – после), что указывает на нахождение фосфора в образце, вероятно, в форме фосфорной кислоты, образующейся при термическом разложении ТБФ. В связи с этим был предложен дополнительный этап регенерации: промывка образцов в избыточном количестве воды. После данной процедуры образцы были также охарактеризованы методом РФЭС, который продемонстрировал снижение содержания фосфора до 0,1 ат.%.

После регенерации была проведена сорбция ТБФ, результаты приведены в таблице 3. Видно, что после прокаливания образцов сорбция сильно снижается. Однако после дополнительной стадии промывки водой наблюдается значительное увеличение сорбции: с 12 до 61% для образца а-биочар и с 23 до 76% для образца а-ВОГ.

Таблица 3 – Сорбция ТБФ из 0,5М HNO₃ на образцах а-биочар и а-ВОГ после различных вариантов регенерации

Условия	Сорбция, %	
	а-биочар	а-ВОГ
первичная сорбция	99 ± 5	97 ± 5
температурная обработки: 300°C, 1 ч	12 ± 5	23 ± 5
температурная обработки: 300°C, 1 ч, и дополнительная промывка водой	61 ± 5	76 ± 5
промывка керосином	49 ± 5	62 ± 5
промывка керосином, и дополнительная температурная обработка: 300°C, 1 ч	48 ± 5	51 ± 5

Альтернативно была предложена схема десорбции ТБФ с использованием керосина. Данные РФЭС продемонстрировали заметное снижение содержания ТБФ на поверхности углеродных материалов после данной обработки: содержание фосфора снизилось с 1,3 ат.% до 0,2 ат.% для а-биочар и с 1,7 ат.% до 0,1 ат.% для а-ВОГ. Полученные результаты отражают высокую растворимость ТБФ в керосине. После регенерации керосином сорбция ТБФ составила 49% для образца а-биочар и 62% для образца а-ВОГ, что демонстрирует возможность использования этого метода регенерации для десорбции ТБФ и повторного использования углеродных материалов (таблица 3). Стоит отметить, что сорбция после промывки керосином достигает высоких значений, но при этом все же ниже начального значения. Уменьшение сорбции связано с небольшим окислением поверхности углеродных материалов даже при контакте с 0,5М HNO₃, что было продемонстрировано данными РФЭС (рисунок 8). На основании полученных результатов наиболее эффективный метод регенерации включает в себя сочетание температурной обработки и последующей промывки водой для удаления водорастворимых продуктов разложения ТБФ. Этот процесс эффективно очищает поверхность углеродных сорбентов, позволяя повторно использовать

их в процессах сорбции ТБФ и упрощая их утилизацию при необходимости. Благодаря своей простоте метод масштабируем и для промышленного применения. Однако, проблема остается в том, что сорбционная емкость не полностью возвращается к своему исходному значению после регенерации, вероятно, из-за уменьшения удельной площади поверхности в ходе процесса.

2. Окисление углеродных материалов для сорбции катионов радионуклидов из водных растворов

В работе была предложена концепция создания материалов, очень похожих на оксид графена (ОГ) с точки зрения поверхностного окисления, но со стабильной трехмерной структурой и чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности. Ранее в литературе было показано, что катионы радионуклидов, в частности U(VI), при взаимодействии с ОГ преимущественно взаимодействуют с карбоксильными группами [2]. В связи с этим в данной работе было выдвинуто предположение, что углеродные материалы, обладающие высокими значениями площади поверхности и содержанием карбоксильных групп при этом будут демонстрировать наиболее высокие сорбционные свойства по отношению к катионам радионуклидов. Для этого была синтезирована серия образцов с использованием активированного восстановленного оксида графена, который был подвергнут окислению персульфатом аммония, при этом варьировалось время окисления: от нескольких часов и до нескольких дней. Данный вариант окисления был выбран как один из методов, приводящих к направленной функционализации карбоксильными кислородсодержащими группами углеродной поверхности при минимальном ее разрушении. Полученные образцы были охарактеризованы (рисунок 9, таблица 4). Степень окисления контролировалась с помощью РФЭС. Снижение соотношения C:O с 19,6 для прекурсора (а-ВОГ) до 2,3 было достигнуто для образца, окисленного в течение 14 суток. Таким образом, при длительном окислении был получен материал со степенью окисления, близкой к стандартному оксиду графита – C:O~2,4–2,6.

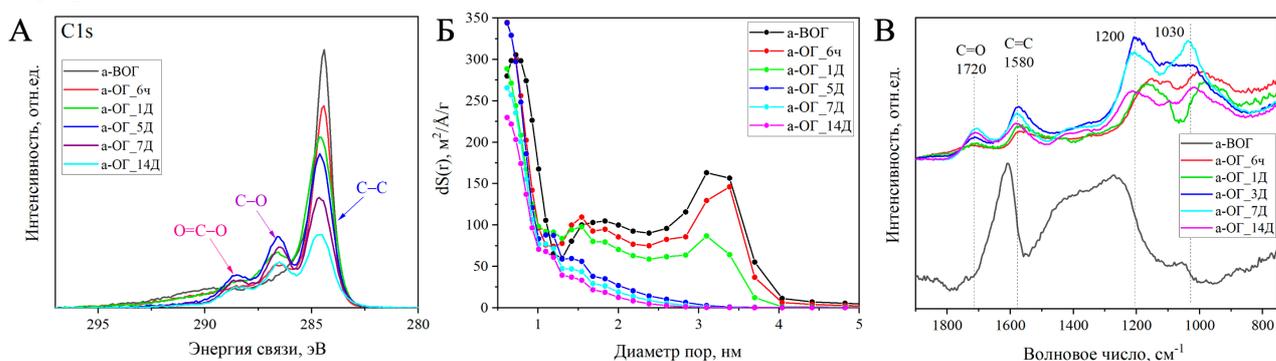


Рисунок 9. Характеризация образцов а-ВОГ после окисления персульфатом аммония в течение различного времени: (А) – C1s РФЭС-спектры, (Б) – распределение пор по размерам, (В) – ИК-спектры.

В рамках получения материалов был исследован предел устойчивости серии образцов к коллапсу пор, к которому могла привести функционализация плоскостей и уменьшение удельной площади поверхности. Сильное окисление а-ОГ уменьшает удельную поверхность из-за частичного разрушения пористой структуры. Уменьшение удельной площади поверхности с 2677 м²/г в прекурсор и до ~700–800 м²/г в наиболее сильно окисленных образцах а-ОГ можно частично объяснить добавлением более тяжелого кислорода (снижение удельной площади поверхности до ~20%). Добавление функциональных групп к внутренним стенкам пор также может уменьшить размер пор и,

следовательно, удельную поверхность. Однако схлопывание более крупных пор (3–4 нм) является основной причиной уменьшения удельной поверхности сильно окисленных образцов. О частичном схлопывании пор также свидетельствует уменьшение общего объема пор, оцененное по изотермам сорбции N₂. Однако все же сочетание высокой степени окисленности, микропористой структуры и относительно большой площади поверхности являются уникальными свойствами материалов а-ОГ.

Таблица 4. Основные свойства образцов а-ОГ, окисленных персульфатом аммония в течение различного количества времени

Образец	Время окисления	S _{уд.} , БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	С:О	Формула	Сорбционная емкость U(VI) при pH 5,1, мкмоль/г
а-ВОГ	–	2677	2,27	19,6	CO _{0,05}	640±80
а-ОГ_6ч	6 ч	2348	1,88	5,3	CO _{0,19}	1210±60
а-ОГ_1Д	1 день	1819	1,28	3,8	CO _{0,26}	2930±250
а-ОГ_3Д	3 дня	1602	0,9	–	–	3300±100
а-ОГ_5Д	5 дней	1069	0,51	2,7	CO _{0,38}	3560±70
а-ОГ_7Д	7 дней	838	0,39	2,4	CO _{0,42}	4000±100
а-ОГ_14Д	14 дней	693	0,31	2,3	CO _{0,43}	5400±300

Спектры РФЭС, снятые с поверхности окисленных образцов а-ОГ, демонстрируют большой вклад таких связей как С–О (286,5 эВ) и СООН (288,4 эВ) в спектрах С1s. Вклад кислородсодержащих функциональных групп увеличивается для образцов, окисленных в течение более длительного времени. Увеличение пика от колебаний карбонильного кислорода (1720 см⁻¹) наблюдается также и на ИК-спектрах. Таким образом, в образцах, подвергнутых более длительному окислению, увеличивается не только общая степень окисленности, но и процент атомов углерода, связанных двойной связью с кислородом, а именно, вклад карбоксильных и карбонильных групп.

Были получены изотермы сорбции U(VI) при фиксированном значении pH 5,1±0,1 (рисунок 10). Сорбция U(VI) на неокисленном прекурсором относительно невелика.

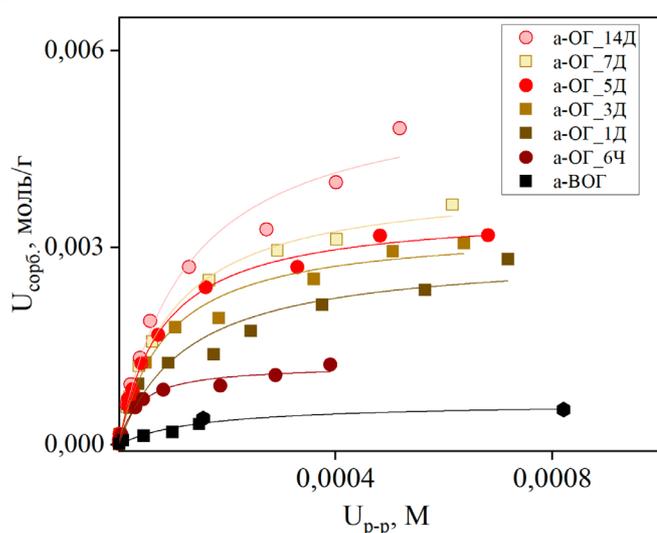


Рисунок 10. Изотермы сорбции U(VI) на образцах а-ОГ. Линией показано моделирование изотерм уравнением Ленгмюра.

Окислительная обработка постепенно увеличивает сорбцию U(VI). С использованием изотерм сорбции определяли максимальные сорбционные емкости исследуемых сорбентов. Для этого изотермы были описаны с использованием уравнения Ленгмюра. Необходимо отметить, что наибольшие значения сорбции наблюдаются у образцов с максимальной степенью окисленности, даже несмотря на небольшие значения удельной площади поверхности и общего объема пор

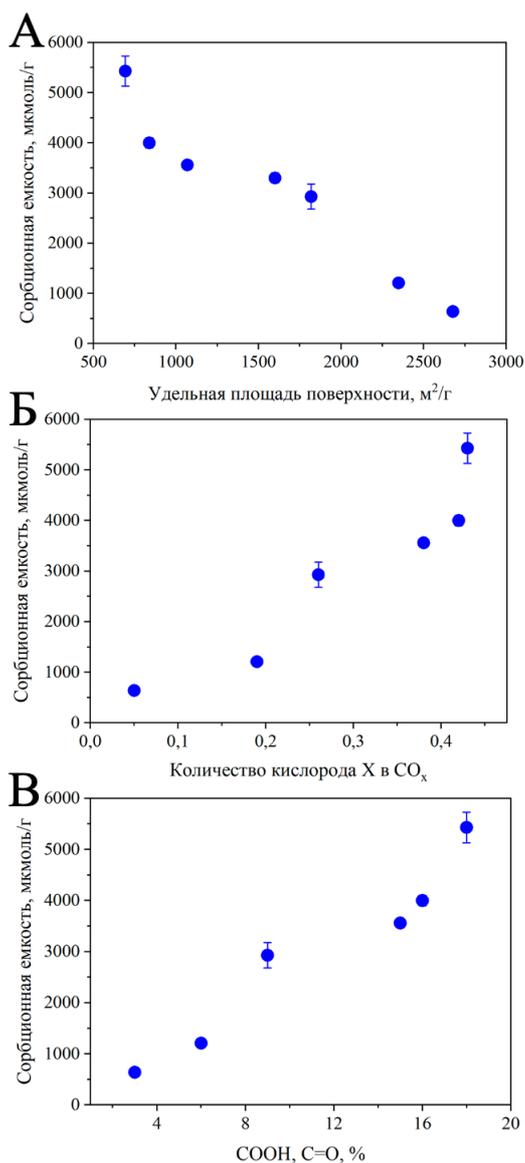


Рисунок 11. Зависимость сорбционной емкости образцов а-ОГ по U(VI) от (А) – значения удельной площади поверхности; (Б) – степени окисленности (X в формуле CO_x, рассчитанной с использованием отношения С:О, полученного из данных РФЭС); (В) – от вклада карбонильных и карбоксильных групп в РФЭС-спектре.

вклада карбоксильных групп в процессах сорбции U(VI).

Для проверки метода окисления и эффективности данной методики были проведены эксперименты по синтезу окисленных материалов из прекурсора (а-биочар) и определению их сорбционных свойств. Было синтезировано два образца оа-биочар_1 и оа-биочар_2, отличающиеся источником углерода (сосновые и еловые шишки). Время окисления было выбрано в 10 дней. Результаты характеристики представлены на рисунке 12 и в таблице 5.

Различие сорбционных свойств материалов ОГ и а-ОГ свидетельствует о том, что важным параметром, влияющим на сорбционную емкость, является не только степень окисленности, но и природа кислородсодержащих функциональных групп. Большая часть кислорода в ОГ не способствует сорбции U(VI), о чем свидетельствует очень низкая сорбция практически бездефектного ОГ, синтезированного методом Броди [4]. В данном материале наблюдается большой вклад гидроксильных и эпоксидных групп, прикрепленных к плоской поверхности листов ОГ. Моделирование механизма сорбции U(VI) показало, что карбоксильные группы, прикрепленные к краям малых отверстий, являются основными центрами связывания в ОГ [4].

Для определения характеристик углеродного материала, необходимых для эффективной сорбции катионов радионуклидов, были построены зависимости сорбционной емкости от удельной площади поверхности, количества кислорода на поверхности сорбента, а также от вклада карбоксильных групп (рисунок 11). При увеличении количества кислорода X в CO_x наблюдается монотонное увеличение сорбционной емкости в синтезированных материалах, схожая тенденция наблюдается и при увеличении вклада карбоксильных и карбонильных групп, но при этом не наблюдается такой же взаимосвязи между сорбционной емкостью и значениями удельной площади поверхности. Данные зависимости демонстрируют ключевую роль окисленности поверхности, а именно,

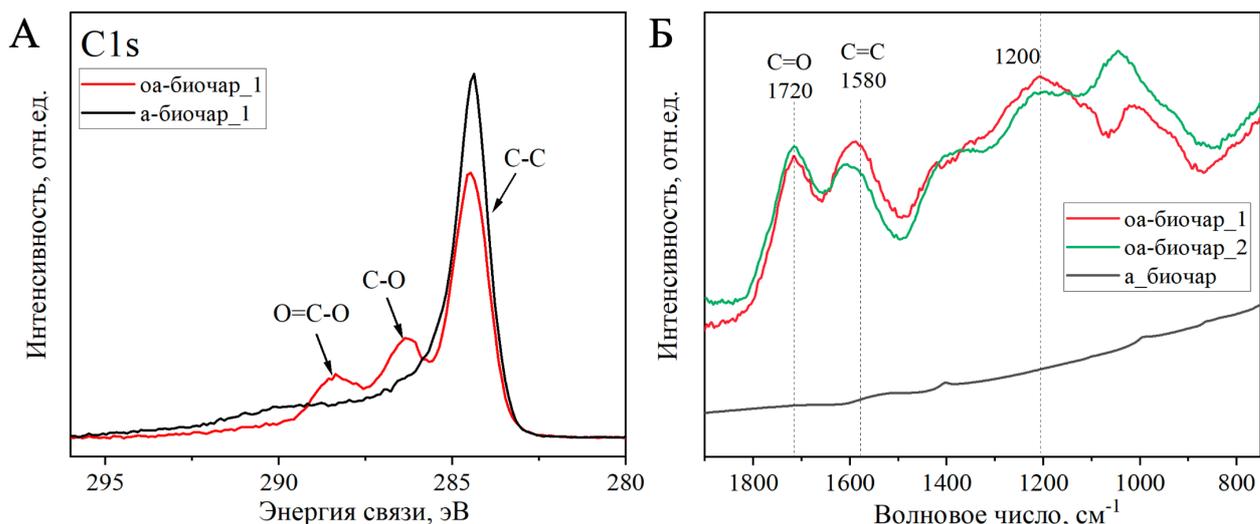


Рисунок 12. Характеризация образцов оа-биочар: (А) – C1s РФЭС-спектры, (Б) – ИК-спектры.

Таблица 5. Основные свойства образцов оа-биочар, окисленных персульфатом аммония

Образец	Время окисления	$S_{уд.}$, БЭТ, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	C:O	Формула	Сорбционная емкость при pH 5,1, $\mu mol/g$
оа-биочар_1	10 дней	1119	0,47	2,5	$CO_{0,4}$	5530 ± 250
оа-биочар_2	10 дней	972	0,46	2,1	$CO_{0,48}$	7040 ± 520

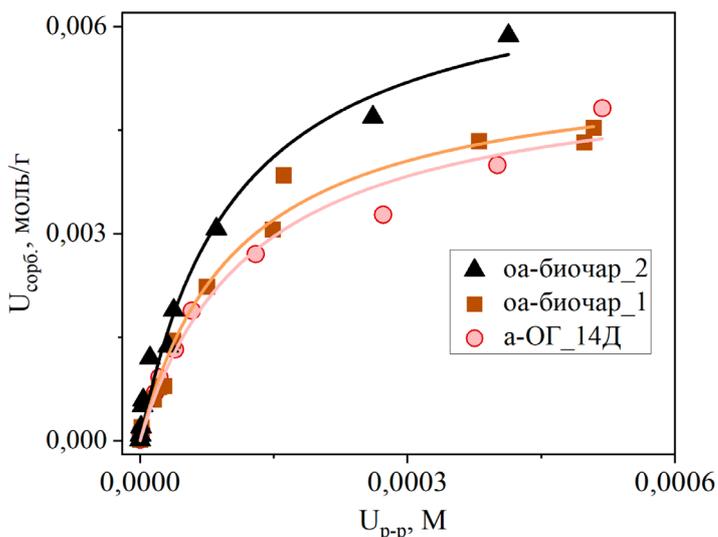


Рисунок 13. Изотермы сорбции U(VI) на образцах оа-биочар в сравнении с а-ОГ_14д. Линией представлено описание с использованием уравнения изотермы Ленгмюра.

Сорбция U(VI) на полученных образцах в тех же экспериментальных условиях, что и для образцов окисленного а-ОГ, достигает крайне высоких значений (рисунок 13, таблица 6). Изотерма сорбции U(VI) для оа_биочар_2 лежит выше, чем для наиболее окисленного образца из представленной выше серии образцов. Таким образом, максимальная сорбционная емкость для оа-биочар_2 составила 7040 ± 520 $\mu mol/l$, а для оа-биочар_1 – 5530 ± 250 $\mu mol/l$, что выше, чем для серии окисленных образцов а-

ОГ. При сохранении близких степеней окисления (C:O=2,3 для оа-ОГ_14д, C:O=2,1 для оа-биочар_2), но при чуть более высоких значениях удельной площади поверхности удалось увеличить значения сорбционной емкости еще на 30%. Полученные данные демонстрируют эффективность разработанной методики и возможности получения высокоэффективных сорбентов даже из экономичного сырья. Данные по максимальной сорбционной емкости U(VI) в сравнении с доступными литературными данными приведены в таблице 6. Значение сорбционной емкости по U(VI) для оа-биочар_2 (C:O=2,1) достигает рекордных значений среди других углеродных материалов.

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и литературных данных

Образец	pH	Сорбционная емкость, мкмоль/г	Ссылка
ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ			
различные оксиды графена	5	116	[3,4]
оксид графена	4	1256	[5]
войлок на основе оксида графена и активированного угля	5,5	1252	[6]
ОГ@хитозан	6	2117	[7]
дефектный оксид графена (д-ОГ)	5,1	2250 ± 50	[8]
а-ОГ_14Д (С:О=2,3)	5,1	5430 ± 300	Данная работа
оа-биочар_2 (С:О=2,1)	5,1	7040 ± 520	
ДРУГИЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ			
биоуголь	5,5	114	[9]
углеродные нанотрубки	5	166	[10]
сшитый хитозан	4	2029	[11]
отработанная кофейная гуща	3	2770	[12]

Образцы углеродных материалов, насыщенные U(VI), были охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения (рисунок 14).

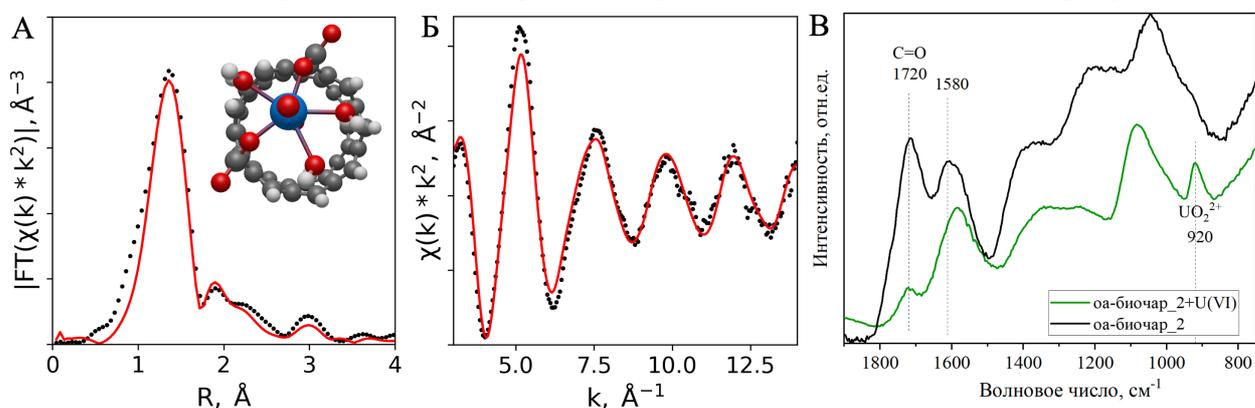


Рисунок 14. Физико-химические формы U(VI) на поверхности оа-биочар_2: EXAFS-спектр на L_3 -крае урана (А) – амплитуда преобразования Фурье, на врезке предполагаемая конфигурация локального окружения урана, (Б) – исходный спектр в k -пространстве (черные точки – эксперимент, красная линия – результаты моделирования спектра); (В) – ИК-спектры образца до и после сорбции U(VI).

По данным ИК-спектроскопии, в спектре образца после сорбции отчетливо видно колебание на 920 cm^{-1} , соответствующее колебаниям уранил-катиона. Уменьшение интенсивности пика при 1720 cm^{-1} , по всей видимости, свидетельствует о взаимодействии урана с карбоксильными группами. Данный вывод подтверждается и спектроскопией рентгеновского поглощения. Благодаря анализу EXAFS-спектра было установлено локальное окружение атома урана. Согласно EXAFS-спектру, ближайшие к урану атомы кислорода являются аксиальными, входящие в структуру уранильного комплекса, далее находятся атомы кислорода, расположенные на характерном расстоянии для молекул воды, располагающихся в непосредственной близости к урану. Атомы кислорода, расположенные на расстоянии $2,4\text{--}2,5 \text{ \AA}$, представляют собой функциональные группы, через которые уранил связывается с углеродным материалом. Атомы углерода расположены на расстояниях, характерных для монодентантного связывания урана с карбоксильными группами.

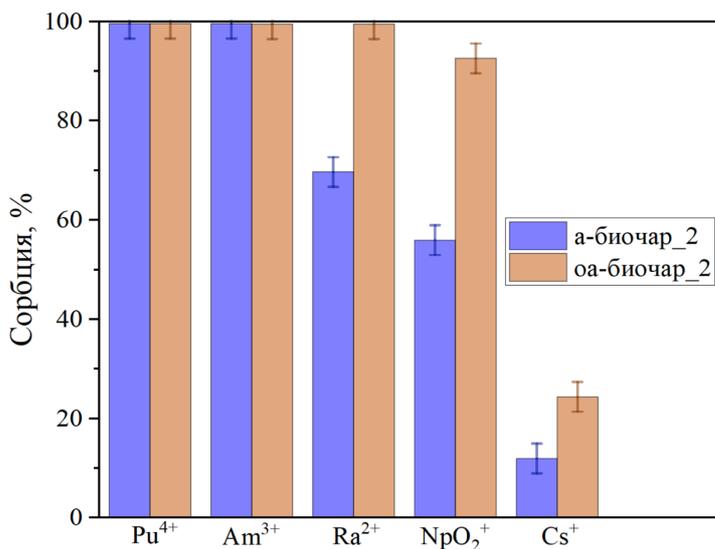


Рисунок 15. Сорбция катионов радионуклидов из модельного раствора, имитирующего природную воду (рН 7,4±0,1; [сорбент] = 0,5 г/л; [Pu⁴⁺] = 2·10⁻⁸ М; [Am³⁺] = 3·10⁻¹⁰ М; [Ra²⁺] = 2·10⁻⁸ М; [NpO₂⁺] = 2·10⁻⁶ М; [Cs⁺] = 3·10⁻¹⁰ М; NaHCO₃ – 96,0 мг/л; CaSO₄·2H₂O – 60,0 мг/л; MgSO₄ – 60,0 мг/л; KCl – 4,0 мг/л.

для катионных форм радия, нептуния и цезия. Таким образом, сорбция увеличивается в следующем ряду: Pu⁴⁺ > Am³⁺ > Ra²⁺ > NpO₂²⁺ > Cs⁺.

3. Углеродные материалы в качестве электродов для емкостной деионизации водных растворов

Для реализации одного из наиболее перспективных методов обессоливания водных растворов, емкостной мембранной деионизации, необходимо получение электродных

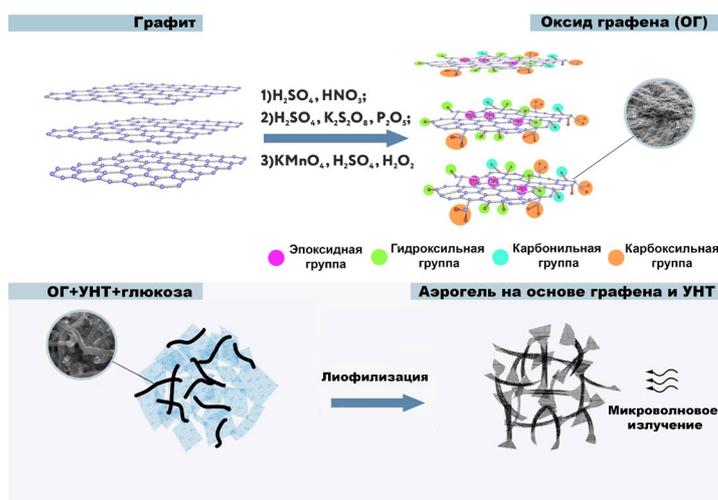


Рисунок 16. Схема получения композитного аэрогеля

получения электропроводящего гидрофильного аэрогеля, который представляет собой последовательность процессов, представленных на рисунке 16. Основные стадии получения гидрофильного материала совпадают с методикой, предложенной в работе [13]. При этом отличительными особенностями предложенной модифицированной методики являются:

Кроме U(VI) была исследована сорбция других радионуклидов (Pu⁴⁺, Am³⁺, Ra²⁺, NpO₂⁺, Cs⁺) на образцах а-биочар_2 и оа-биочар_2. Эти образцы с окисленной и восстановленной поверхностью были выбраны для выявления влияния окисленности материала на сорбцию радионуклидов. Сорбция проводилась из раствора модельной природной воды состава. Сорбция варьируется от радионуклида к радионуклиду. Высокозарядный плутоний демонстрирует высокую сорбцию и на окисленных, и на неокисленных образцах. Такая же ситуация наблюдается и для америция. Окисленность образцов сильнее всего увеличивает сорбцию

материалов, которые бы обладали следующим набором характеристик и функциональных свойств: электропроводность, высокая пористость, инертность материала, мезо- и макропористость, гидрофильность и механическая прочность. Для получения электрода с такими характеристиками было предложено использование углеродных материалов.

В работе был предложен модифицированный метод

1. На первой стадии были внесены небольшие изменения – на стадии синтеза оксида графена из графита. Это стадия проводится обычно по модифицированному методу Хаммерса и включает в себя целую последовательность операций обработки суспензии графитового порошка различными кислотами и окислителями. Уже на первом шаге – получении расширенного графита, существенную роль играет высокотемпературная обработка (обычно около 1000°C), цель которой – ускорить процессы интеркаляции молекул кислот между слоями графита и завершить первичные химические процессы взаимодействия. Вместо стадии высокотемпературной обработки была использована СВЧ-обработка, которая предполагала быструю и равномерную обработку, не приводящую к разрушению углеродного материала.

2. Другая, весьма важная особенность предложенной методики состоит в попытке сделать ее экологически безопасной, с возможностью выхода в будущем на «зеленую» технологию. На стадии химического восстановления оксида графена авторы работы [14] использовали гидразин в качестве восстановителя. Был использован способ восстановления с использованием глюкозы в сочетании с последующей СВЧ-обработкой при получении композитного аэрогеля.

3. Наиболее существенным отличием предложенной методики от известных ранее, в том числе и от его ближайшего аналога [14], является финальная стадия получения электропроводящего гидрофильного материала. Такая гидрофилизация требует очень тонкой обратной функционализации графеновых поверхностей в композитном материале, а именно – незначительной степени химической модификации («пришивания» функциональных групп к поверхностям) гидрофобного аэрогеля, которая уже делает конечный продукт гидрофильным, но еще не приводит к какой-нибудь поддающейся измерению потере в его электропроводности. Наилучшие результаты были получены при использовании смешанного раствора с содержанием азотной кислоты от 3% до 9% и перекиси водорода от 0,5 до 1,5%. Также для получения конечного продукта, сочетающего свойства электропроводности и гидрофильности, указанную стадию проводили при соотношении Т: Ж до 1:50 в кипящем смешанном растворе до 20 мин.

Образцы композитного аэрогеля двух типов – «легкий» и «плотный» – были получены в соответствии с показанной схемой (рисунок 16). «Легкий» оказался более хрупким и менее механически прочным в сравнении с «плотным». «Плотный» аэрогель был синтезирован с использованием дополнительных стадий, описанных в [15]: для более эффективного восстановления оксида графена глюкозой, применялся катализатор – Fe. Кроме того, для получения плотного образца в горячую реакционную смесь добавляли поливинилпирролидон.

Основные характеристики полученных образцов приведены в таблице 7.

Таблица 7. Основные характеристики полученных образцов композитного аэрогеля

Образец	«Легкий» аэрогель	«Плотный» аэрогель
электропроводность до гидрофилизации, мСм/м	2000	1900
электропроводность после гидрофилизации, мСм/м	2000	1900
плотность монолитного материала, ρ , г/см ³	0,02	0,12
пористость, $\epsilon \cdot 100\%$	99,1	95,0

Основную часть пористости композиционных аэрогелей формируют макропоры. Следует отметить, что в процессах емкостной деионизации важны только наноразмерные

поры – мезопоры. Гидратированные ионы не могут проникать в микропоры атомных размеров. Макропоры не могут обеспечить первичное условие для емкостной деионизации – для того, чтобы добиться деионизации, необходимо выполнить главное требование: содержимое раствора в поре может поместиться на ее внутренней поверхности.

Если C – концентрация соли, к примеру, NaCl, в растворе, а S – поверхностная концентрация на стенках пор, то можно грубо оценить порядок размера пор для реализации процессов емкостной деионизации. Для одиночной поры диаметром d очевидно, что:

$$\pi d^2 S = \frac{1}{6} \pi d^3 C$$

Ю. Орен [16] оценил поверхностную емкость углеродных материалов по отношению к растворам солей примерно как $S \approx 10^{-10}$ экв/см². Также можно оценить порядок диаметров, при которых процесс емкостной деионизации имеет место быть при различных начальных концентрациях растворов соли. Данные оценки приведены в таблице 8.

Таблица 8. Приблизительные диаметры пор, при которых возможен процесс емкостной деионизации растворов различной концентрации

C , экв/дм ³	0,01	0,1	1,0
концентрация раствора NaCl, г/дм ³	0,6	5,9	58,5
диаметр пор, нм	100	10	1,0

В образце «легкого» аэрогеля наблюдается большой вклад пор радиусом около 1 нм. Данные, полученные на основе модели БЭТ, удельная площадь поверхности мезопор – около 290 м²/г. В «плотном» аэрогеле поры находятся в основном в диапазоне размеров радиусов 1–7 нм, где средний радиус пор составляет 1,7 нм, а площадь поверхности – около 350 м²/г.

На рисунке 17 приведены фотографии лабораторной установки и одной из ячеек для емкостной деионизации.

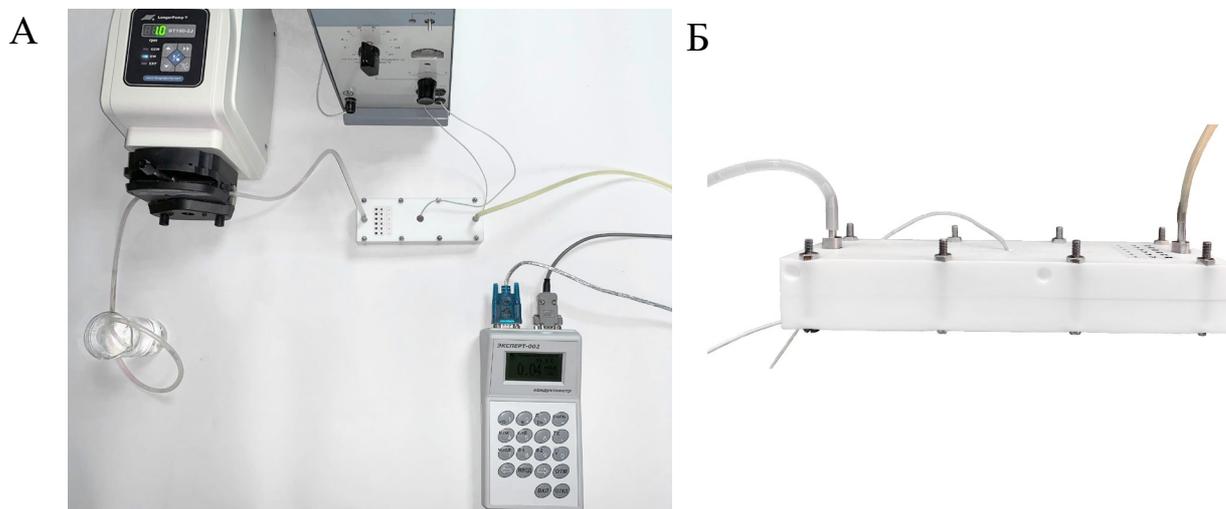


Рисунок 17. (А) – фото лабораторной установки для емкостной деионизации воды и (Б) – электрохимической ячейки.

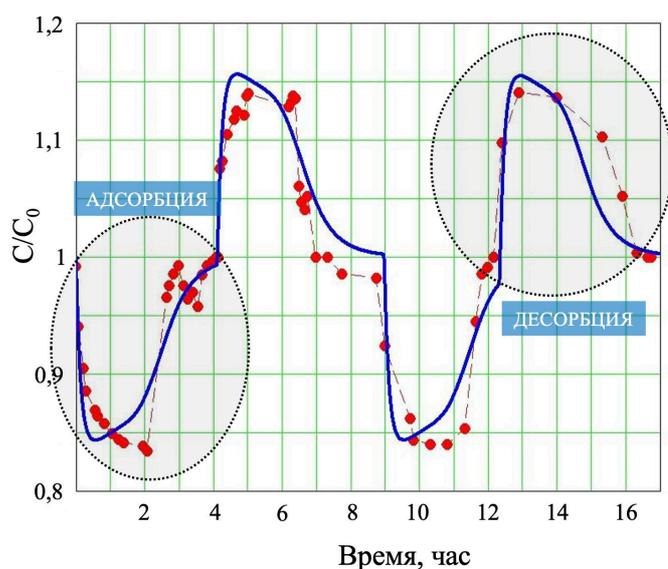


Рисунок 18. Изменение концентрации раствора NaCl, выходящего из рабочей ячейки, при динамическом режиме. Условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры пористых электродов (см): $3 \times 3 \times 0,5$; скорость потока: 0,69 мл/мин; ширина потока раствора – 0,2 см. Пунктиром отмечены экспериментально полученные данные, сплошной линией – данные, полученные на основании математической модели.

электродов на основе графен-содержащего мезопористого углерода. Данная характеристика материала составила 3250 мСм/м, что говорит о перспективности использования данного материала в установках по емкостной деионизации водных растворов.

Таблица 9. Характеристики мезопористого графен-содержащего материала и электрода на его основе

Образец	Пористость, %	Плотность, г/см ³	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Средняя ширина пор, нм
мезопористый углерод	90	0,22	2370	3,6
электрод	84,2	0,36	1675	3,1

На рисунке 19 показано три последовательных цикла электросорбции-десорбции мембранной емкостной деионизации с использованием электродов из графен-содержащего мезопористого углерода толщиной в 0,5 см. Общее количество адсорбированной соли за все три цикла составляет 240 мг, а десорбированной – 245 мг, что свидетельствует о соблюдении материального баланса с учетом возможных ошибок эксперимента. Однако эти значения распределены по трем циклам неравномерно: десорбция в первых двух циклов значительно меньше, чем в третьем. Предполагается, что такой эффект имеет место быть при условии наличия в углеродном высокопористом материале микропор и, следовательно, диффузионных затруднений при массопереносе, особенно на стадии десорбции.

На рисунке 18 показана зависимость концентрации от объема раствора, прошедшего через электрохимическую ячейку, для двух последовательных циклов сорбции-десорбции после уменьшения ширины зазора между электродами до 0,2 см. Процесс ЕМД при использовании «плотного» аэрогеля при данных условиях симметричный, полностью обратимый и повторяющийся. Среднее значение электросорбционной емкости, рассчитанное по экспериментальным данным, составляет 25,3 мг/г.

Были также проведены эксперименты с использованием графен-содержащего мезопористого углерода в качестве электродного материала. Основные характеристики материала приведены в таблице 9. Также была определена электропроводность спрессованных

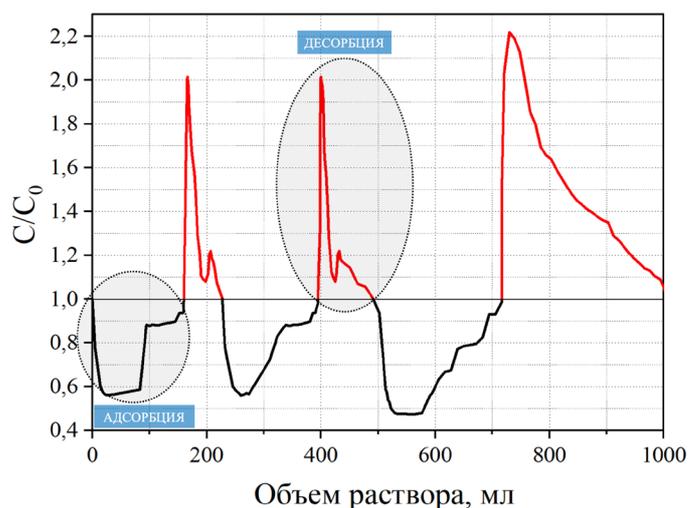


Рисунок 19. Три последовательных цикла электросорбции-десорбции ЕМД на мезопористых углеродных электродах. Условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры электродов (см): $12 \times 3 \times 0,5$; зазор между электродами – $0,3$ см; скорость потока – $0,75$ см³/мин.

полученных результатов, ветви адсорбции и десорбции в последовательных циклах становятся более схожими, хотя имеются отклонения.

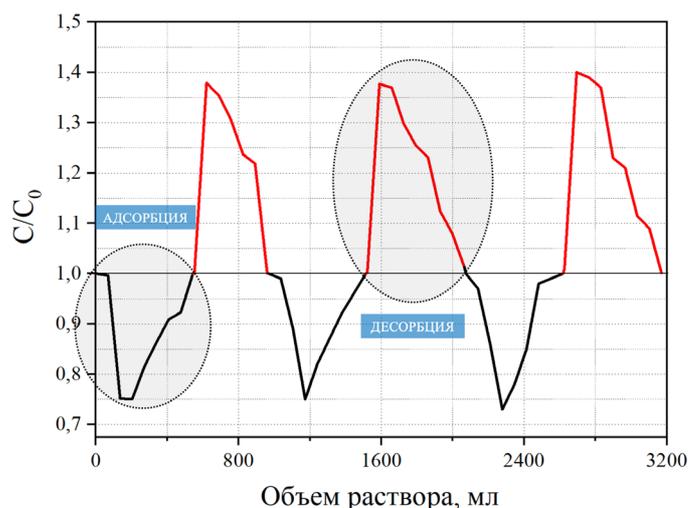


Рисунок 20. Три последовательных цикла электросорбции-десорбции ЕМД на мезопористых углеродных электродах. Начальные условия эксперимента: $C_0 = 1$ г/л; $U = 1,2$ В; размеры электродов (см): $12 \times 3 \times 0,2$; зазор между электродами: $0,3$ см; скорость потока: $1,15$ мл/мин

ограничением в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в толще электродов. Можно также согласиться с работой [16], что в процессе ЕМД работает лишь малая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, обращенных к раствору. Об этом свидетельствует и тот факт, что электроды, изготовленные из «плотного» аэрогеля с поверхностью мезопор 290 м²/г и из мезопористого графен-содержащего углерода с поверхностью около 2300 м²/г, демонстрируют сравнимые значения электросорбционной емкости по хлориду натрия.

В таблице 10 приведены значения емкостей «плотного» аэрогеля и электрода из графен-содержащего мезопористого углерода в сравнении с литературными данными.

Небольшой вклад микропор, не влияя принципиально на электросорбционную способность материалов и эффективность процессов, может создавать кинетические трудности. Также можно предположить, что не вся толщина электрода задействована в электросорбции и работает эффективно, а только внутренняя сторона, обращенная к раствору.

Данную гипотезу можно проверить, используя те же электроды, но меньшей толщины. На рисунке 20 показаны данные по трем последовательным циклам процессов с использованием электродов толщиной уже в $0,2$ см. Как видно из

увеличение скорости потока приводит к образованию более широких пиков на стадиях десорбции. Общее количество адсорбированной соли за все три цикла составляет в среднем по обоим стадиям – адсорбции и десорбции – 210 мг. Это также свидетельствует о том, что суммарная емкость электродов существенно не меняется при уменьшении их толщины. Результаты емкостной мембранной деионизации, полученные с использованием электродов из спрессованного мезопористого графен-содержащего углерода, демонстрируют, что основным

Таблица 10. Электросорбционная емкость электродов из различных материалов в процессах ЕД и ЕМД, концентрация раствора хлорида натрия – 1 г/л

Образец	Емкость, мг/г	Емкость, мг/см ³	Ссылка
углеродный аэрогель на основе активированных волокон	14,2	5,7	[17]
аэрогель на основе многослойных углеродных нанотрубок и графена	24,5	1,0	[18]
порошок многослойных углеродных нанотрубок	17,5	–	[18]
порошок графена	12,0	–	[18]
«плотный» аэрогель	25,3	3,0	Данная работа
графен-содержащий мезопористый материал	14,6	5,3	

Полученные данные показывают, что синтезированные в представленной работе материалы и полученные из них электроды могут быть эффективны в процессах емкостной деионизации воды, результаты электросорбционной емкости сравнимы с лучшими результатами, опубликованными в литературе, для динамического режима.

Также стоит отметить, что электросорбционная емкость, полученная в статическом режиме для «легкого» аэрогеля, составила 67 мг/г, данная величина превышает все известные и ранее опубликованные значения электросорбционной емкости.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы активации углеродных прекурсоров (ВОГ, биочар) для получения материалов, сорбирующих органические вещества из азотнокислых растворов. Коэффициент распределения ТБФ в 0,5М HNO₃ для синтезированных материалов составили 22500±1400 и 22400±1500 мл/г для а-ВОГ и а-биочар соответственно. Сорбции катионов радионуклидов в этих условиях не наблюдается, что было показано на примере Am(III).
2. Предложена схема регенерации углеродных материалов после сорбции органических веществ.
3. Установлено, что окисление углеродных прекурсоров (а-ВОГ, а-биочар) персульфатом аммония позволяет получить материалы с высоким содержанием карбоксильных групп и высокими значениям удельной площади поверхности, при этом увеличение длительности окисления повышает степень окисленности итогового материала. Показано, что сорбция U(VI) на синтезированных материалах определяется степенью окисленности материала. Максимальная сорбционная емкость зафиксирована для образца оа-биочар_2 и составляет 7040±520 мкмоль/г. Показано, что основными функциональными группами, ответственными за сорбцию U(VI), являются карбоксильные группы.
4. Было показано, что сорбция катионов радионуклидов из модельного раствора, имитирующего природную воду, на синтезированных углеродных материалах увеличивается в следующей последовательности: Pu⁴⁺ > Am³⁺ > Ra²⁺ > NpO₂⁺ > Cs⁺.
5. Были синтезированы аэрогели из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок (с пористостью более 99% и плотностью не более 0,02 г/см³), которые позволили достичь рекордного значения электросорбционной емкости, равного 67 мг/г для статического режима.

6. Было показано, что основными ограничениями в динамике процесса деионизации являются процессы электродиффузионного переноса в объеме электродов из-за наличия микропор. Установлено, что в процессе емкостной мембранной деионизации работает лишь небольшая часть мезопор, расположенных на поверхности электродов, находящихся ближе всего к потоку.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus и входящие в ядро РИНЦ.

1. Boulanger N., Li G., Bakhia T., Maslakov K.I., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Talyzin A.V. Super-oxidized “activated graphene” as 3D analogue of defect graphene oxide: oxidation degree vs U(VI) sorption // Journal of Hazardous Materials, 2023, V. 457, № 131817, p. 1–11 (WoS, JIF 12,2, Q1, 0,9 п.л./40%).
2. Bakhia T., Khamizov R.Kh., Bavizhev Z.R., Bavizhev M.D., Konov M.A., Kozlov D.A., Tikhonova S.A., Maslakov K.I., Ashurov M.S., Melezhhik A.V., Kurnosov D.A., Burakov A.E., Tkachev A.G. Composite graphene-containing porous materials from carbon for capacitive deionization of water // Molecules, 2020, V. 25(11), № 2620, p. 1–20 (WoS, JIF 4,2, Q1, 1,3 п.л./50%).
3. Bakhia T., Romanchuk A.Yu., Maslakov K.I., Averin A.A., Kalmykov S.N. Highly porous materials based on melamine and polyurethane modified with reduced graphene oxide for the removal of organic and oil wastes // Energies, V. 15(19), № 7371, p. 1–14 (WoS, JIF 3,0, Q1, 0,9 п.л./50%).
4. Bakhia T., Toropov A., Nevolin I., Maslakov K., Romanchuk A., Kalmykov S.N. Carbon materials for effective purification of aqueous solutions from tributyl phosphate // Physical Chemistry Chemical Physics, 2024, V. 40, № 26, p. 25977–25985 (WoS, JIF 2,9, Q2, 0,6 п.л./50%).
5. Tikhonov N.A., Tokmachev M.G., Bakhia T., Khamizov R.Kh. Modeling the process of capacitive deionization of solutions at supposing complex structure of the pores of the electrodes // Journal of Mathematical Chemistry, 2021, V. 59, № 4, p. 1054–1067 (WoS, JIF 1,7, Q2, 0,9 п.л./40%).
6. Бахия Т., Хамизов Р.Х., Бавижев З.Р. Композитные графен-содержащие пористые материалы для электросорбции и емкостной деионизации воды // Сорбционные и хроматографические процессы, 2020, Т. 20, № 3, с. 320–334 (Scopus, SJR 0,17, IF (РИНЦ) 0,43, Q4, 0,9 п.л./50%).

Патенты

7. Бахия Т., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Веселов Н.А. Способ получения высокопористых сорбентов, модифицированных углеродными наноматериалами, для очистки водных растворов от нефти и нефтепродуктов. Патент РФ # 2803245 С1, дата публикации патента: 11 сентября 2023 года (40%).
8. Бахия Т., Хамизов Р.Х., Конов М.А., Бавижев М.Д. Способ получения электропроводящего гидрофильного аэрогеля на основе композита из графена и углеродных нанотрубок. Патент РФ # RU 2662484 С2, дата публикации патента: 26 июля 2018 года (40%).

Список использованной литературы

1. Rao S.V.S. et al. Removal of n-Tributyl Phosphate from Synthetic Intermediate Level Waste // *Sep Sci Technol*. 1996. Vol. 31, № 7. P. 1011–1017.
2. Boulanger N. et al. High Surface Area “3D Graphene Oxide” for Enhanced Sorption of Radionuclides // *Adv Mater Interfaces*. John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 9, № 18.
3. Romanchuk A.Y. et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15. P. 2321–2327.
4. Kuzenkova A.S. et al. New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 158. P. 291–302.
5. Li Z. et al. Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 210. P. 539–546.
6. Chen S. et al. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite // *J Environ Radioact*. 2013. Vol. 126. P. 253–258.
7. Sharma M. et al. Selective removal of uranium from an aqueous solution of mixed radionuclides of uranium, cesium, and strontium via a viable recyclable GO@chitosan based magnetic nanocomposite // *Mater Today Commun*. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 32.
8. Boulanger N. et al. Enhanced Sorption of Radionuclides by Defect-Rich Graphene Oxide // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2020. Vol. 12, № 40. P. 45122–45135.
9. Mishra V. et al. Study on Sorption Characteristics of Uranium onto Biochar Derived from Eucalyptus Wood // *Water Air Soil Pollut*. Springer International Publishing, 2017. Vol. 228, № 8.
10. Fasfous I.I., Dawoud J.N. Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2012. Vol. 259. P. 433–440.
11. Humelnicu D., Dinu M.V., Drăgan E.S. Adsorption characteristics of UO₂ 2+ and Th 4+ ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents // *J Hazard Mater*. 2011. Vol. 185, № 1. P. 447–455.
12. Ma J. et al. Efficient removal of U(VI) in acidic environment with spent coffee grounds derived hydrogel // *J Hazard Mater*. Elsevier B.V., 2022. Vol. 426.
13. Wan W. et al. Graphene–carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes // *Environ Sci Nano*. 2016. Vol. 3, № 1. P. 107–113.
14. Wan W. et al. Graphene–carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes // *Environ Sci Nano*. 2016. Vol. 3, № 1. P. 107–113.
15. Cao A. et al. Super-compressible foamlike carbon nanotube films // *Science (1979)*. 2005. Vol. 310, № 5752. P. 1307–1310.
16. Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review) // *Desalination*. 2008. Vol. 228, № 1–3. P. 10–29.
17. Marmanis D. et al. Electrochemical desalination of NaCl solutions by electrosorption on nano-porous carbon aerogel electrodes // *Global NEST Journal*. 2014. Vol. 16, № 4. P. 609–615.
18. Sui Z. et al. Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification // *J Mater Chem*. 2012. Vol. 22, № 18. P. 8767.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своим научным руководителям: Степану Николаевичу Калмыкову, Руслану Хажсетовичу Хамизову, а также Анне Юрьевне Романчук, за безграничную поддержку, вдохновение и наставничество в мире науки. Вы являетесь для автора маяками в этом бушующем океане под названием «наука».

Автор выражает благодарность профессору Александру Талызину и его научной группе, Маслакову Константину Игоревичу (РФЭС), Неволину Юрию Михайловичу (ТГА, РФА), Козлову Даниилу Андреевичу (РЭМ, РФА), Торопову Андрею Сергеевичу (МС-ИСП), Аверину Алексею Александровичу (КР-спектроскопия), Крот Анне Дмитриевне (ИК-спектроскопия), Тригубу Александру Леонидовичу (EXAFS) за помощь в проведении экспериментальных исследований и обработке результатов

Отдельную благодарность автор выражает Петрову Владимиру Геннадиевичу, Егоровой Байирте Владимировне, Власовой Ирине Энгельсовне, Кузенковой Анастасии Сергеевне, Семенковой Анне Сергеевне, Плаховой Татьяне Вячеславовне за полезные обсуждения, сильную моральную поддержку и жизненные наставления.

Коллективу «Научно-производственного предприятия «Радий»» за веру в силы автора даже в самом начале пути к диссертации, всестороннюю поддержку и уютные вечерние совещания о науке: Конову Магомеду Абубекировичу, Бавижеву Мухамеду Данильевичу, Фокиной Ольге Владимировне, Власовских Наталье Сергеевне, Смирнову Александру Анатольевичу и Сеню Василию Васильевичу.

Коллективу Тамбовского государственного технологического университета за помощь во внедрении разработанных высокопористых углеродных материалов и установок по емкостной мембранной деионизации.

Автор выражает свою благодарность Горбуновой Юлии Германовне, Игорю Александровичу Преснякову, Евгению Алексеевичу Гудилину, Александру Павловичу Новикову, Марии Григорьевне Чернышевой, а также официальным оппонентам: Милютину Виталию Витальевичу, Димиеву Айрату Маратовичу, Капитановой Олесе Олеговне за внимательное рецензирование работы и ценные правки.

Отдельная благодарность друзьям: Марии Володиной, Кате Матазовой, Любе Замуруевой, Анжелике Федотовой, Маше Евсюниной, Маше Вацадзе, Зауру Бавижеву, Мадине Каде, Андрею Тихонову, Снежане Тихоновой, Дане Козлову, Жене Анохину, Толе Морозову, Леше Леонтьеву за лучшие студенческие и аспирантские годы, долгие интересные разговоры и настоящие эмоции и дружбу, которые помогли не отступить.

Конечно же, огромная благодарность семье, очень большой, но очень дружной, за то, что верит в автора с самого ее рождения!