



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCE  
DIVISION OF CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCES



УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА (ИФХЭ РАН)

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
A.N. FRUMKIN INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY AND  
ELECTROCHEMISTRY  
SCIENTIFIC COUNCIL ON PHYSICAL CHEMISTRY



РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
RUSSIAN FOUNDATION FOR BASIC RESEARCH

XI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДсорбЦИИ,**  
посвященная 110-летию со дня рождения  
академика М.М. Дубинина  
СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

XI INTERNATIONAL CONFERENCE  
**MODERN PROBLEMS OF ADSORPTION**  
dedicated to the 110<sup>th</sup> anniversary of Academician M.M. Dubinin  
BOOK OF ABSTRACTS

24–28 октября 2011 года, Москва, Россия  
24–28 October 2011, Moscow, Russia



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

---

Отделение химии и наук о материалах  
Научный совет РАН по физической химии  
Учреждение Российской академии наук  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Division of chemistry and material sciences  
Scientific Council of the Russian Academy of Science  
on physical chemistry  
Institution of Russian academy of sciences  
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS



## **СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ**

## **MODERN PROBLEMS OF ADSORPTION**

Материалы XI Международной конференции,  
24-28 октября 2011 г. Москва, Россия

Materials of XI International conference,  
October, 24-28th, 2011, Moscow, Russia

**Москва 2011**

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ АДСОРБЦИИ

(к 110-летию со дня рождения М.М. Дубинина)

Материалы XI Международной конференции, 24-28 октября 2011 г., Москва, Россия

В сборнике представлены материалы XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции», посвященной 110-летию со дня рождения выдающегося российского физико-химика академика М.М. Дубинина, внесшего большой вклад в развитие науки об адсорбционных явлениях. Работы отражают последние достижения в области теории адсорбции, состояний адсорбционных систем, синтеза, изучения свойств и применения новых углеродных и минеральных адсорбентов, цеолитов, композитных материалов с использованием фуллеренов и нанотрубок, адсорбентов для различных отраслей промышленности, проблем экологии и медицины.

Обсуждаются результаты компьютерного моделирования адсорбционных процессов, разработки феноменологических подходов и теоретических концепций адсорбции индивидуальных веществ и смесей, процессов самоорганизации и фазовых переходов в адсорбате. Рассмотрены методы анализа пористой структуры адсорбентов, состояния адсорбированного вещества, особенностей молекулярной диффузии в порах и на поверхности, численного моделирования адсорбционных процессов. Рассмотрены проблемы кинетики и динамики адсорбции в различных условиях, неинертности адсорбентов, результаты расчетов параметров адсорбционных процессов и термодинамических характеристик адсорбции, в том числе в области высоких давлений.

Приведенные в тезисах результаты представляют интерес для широкого круга химиков, физиков, инженеров-работников научно-исследовательских институтов и вузов, аспирантов и студентов, работающих в области изучения и применения адсорбционных явлений, синтеза адсорбентов, пористых функциональных материалов, разработки новых адсорбционных технологий.

XI Международная конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект № 11-03-06063.

Ответственные за выпуск:

Академик А.Ю. Цивадзе, доктор физико-математических наук А.А. Фомкин, кандидат химических наук Г.А. Петухова, кандидат физико-математических наук Е.В. Хозина

© Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

## MODERN PROBLEMS OF ADSORPTION

(devoted to 110 anniversary of M.M. Dubinin)

Materials of XI International conference, 24-28 October, 2011, Moscow, Russia

The book collected the materials of XI International conference "Modern problems of adsorption" devoted to 110 anniversary of prominent Russian physico-chemist academician M.M. Dubinin who made a great contribution into development of science of adsorption phenomena. The works cover the recent achievements in the field of the adsorption theory, investigations of the state of adsorption systems, synthesis, behaviours and applications of new of novel carbon and mineral adsorbents, zeolites, composite materials used fullerenes and nanotubes, adsorbents for different applications in industry, ecology and medicine.

The results of computer modeling of adsorption processes, development of phenomenological approaches and theoretical concepts of adsorption of individual substances and mixtures, self-organization and phase transitions in adsorbates are discussed. The methods of analysis of porous structure of adsorbents, state of adsorbed species, features of molecular diffusion in pores and on the surface, numerical simulations of adsorption processes are considered. The problems of kinetics and dynamic of adsorption in different conditions, non-inertness of adsorbents, results of calculations of parameters of adsorption processes and thermodynamics characteristics, including the range of high pressures are discussed.

The materials presented are of interest for the broad sections of chemists, physicists, engineers, researchers from institutes, universities, students and postgraduate students working in the field of investigations and application adsorption phenomena, synthesis of adsorbents, porous functional materials, development of new adsorption technologies.

XI International conference is supported by Russian Foundation of Basic Researches, Project No 11-03-06063.

Responsible for edition:

Academician A.Yu. Tsivadze, Doctor of Science (Phys.-math) A.A. Fomkin, Candidate of science (Chemistry) G.A. Petukhova, Candidate of science (Phys.-math) E.V. Khozina

© Institution of Russian Academy of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS



*Mr. Dybucan*

## Михаил Михайлович Дубинин (1901 – 2011)

Ученый с мировым именем, выдающийся физико-химик, организатор науки, педагог и общественный деятель, Герой Социалистического Труда, академик Михаил Михайлович Дубинин родился 1-го января 1901 года. В 2011 году отмечается 110 - ление со его дня рождения. На протяжении многих лет М.М. Дубинин работал на различных должностях, в том числе являлся руководителем лаборатории химической защиты, преподавателем МВТУ им. Н.Э. Баумана, Военной академии химической защиты. В 1943 году М.М. Дубинин был избран действительным членом Академии наук СССР.

М.М. Дубинин – лауреат двух Сталинских премий (1942 и 1950 гг.) за научные достижения в области физической химии, адсорбции, структур сорбентов, противохимической защиты войск Советской армии.

В 1946 году в ИФХ АН СССР под его руководством была создана Лаборатория сорбционных процессов. М.М. Дубинин возглавил исследования по термодинамике, кинетике, динамике сорбционных процессов и структуре сорбентов. Им была создана широко известная в России и за рубежом теория объемного заполнения микропор, успешно применяемая для решения разнообразных научных и практических задач в процессах адсорбционного взаимодействия веществ с поверхностью твердых тел. М.М. Дубинин научно обосновал и предложил рациональную классификацию адсорбентов по структурным типам. Предложенная им классификация принята в 1972 г. Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC).

М.М. Дубинин отдавал много сил и энергии педагогической, научно-организационной и общественной работе. Им было подготовлено более 100 кандидатов наук. Он был руководителем и консультантом более 30 докторов наук.

По инициативе М.М. Дубинина при Президиуме АН СССР была создана Комиссия по цеолитам, преобразованная затем в Научный совет по синтезу, изучению и применению адсорбентов АН СССР, который координировал всю научную и практическую работу по адсорбции и адсорбентам в стране. Как ученый, М.М. Дубинин отличался высокой эрудицией, глубокими знаниями, исключительным трудолюбием, работоспособностью, принципиальностью в сочетании с неизменной доброжелательностью. Жизненный путь М. М. Дубинина являет собой яркий пример самоотверженного служения науке и обществу.

М.М. Дубинин ушел из жизни 13 июля 1993 года. Созданная им научная школа продолжает развиваться, и его многочисленные ученики и последователи не только в России, но и во всем мире продолжают дело, которому М.М. Дубинин посвятил всю свою жизнь.

*А.Ю. Цивадзе, А.А. Фомкин*

## MIKHAIL MIKHAILOVICH DUBININ (1901 – 2011)

**Academician Mikhail Mikhailovich Dubinin**, the scientist with a world-wide name, outstanding physic-chemist, organizer of science, teacher and public figure, the Hero of Socialist labour, was born on the 1<sup>st</sup> of January 1901. In 2011 his 110<sup>th</sup> anniversary is celebrated. For many years M.M. Dubinin had been working as a professor of Bauman High Technical School, a head of the laboratory of chemical protection in Military Academy of chemical protection. In 1943 M.M. Dubinin was elected as a full member of USSR Academy of Science.

M.M. Dubinin was a twice winner of Stalin's prize (1942 and 1950) for scientific achievements in the area of physical chemistry, adsorption, adsorbent structure, and anti-gas protection of the troops of Soviet Army.

In 1946 a laboratory of sorption processes was created under his supervision in the Institute of Physics Chemistry of Academy of Science of USSR. M.M. Dubinin was leader of the investigations on thermodynamics, kinetics, dynamics of sorption processes and adsorbent structure. He was the author of the theory of micropores volume filling that is well known in Russia and abroad and successfully applied for solving the various scientific and practical problems in the area of adsorption interactions of the substances with solid surface. M.M. Dubinin gave scientific proofs for a rational classification of adsorbents on structural types. In 1972 the classification proposed by M.M. Dubinin was adopted by International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

M.M. Dubinin devoted himself to educational, science organization and public activities. He trained more than 100 Candidates of Science. He was a supervisor and consultant of more than 30 Doctors of Science.

On M.M. Dubinin's initiative Zeolyte committee was created under Presidium of Academy of Science of USSR transformed into Scientific Council of synthesis, investigation and application of adsorbents USSR Academy of Science that coordinated all scientific and practical work on adsorption in the country. As a scientist, M.M. Dubinin was notable for great knowledge, exceptional hard working, efficiency, adherence to his principles in aggregate with invariable benevolence. M.M. Dubinin life is an example of selfless service to science and people.

M.M. Dubini was gone on 13<sup>th</sup> July of 1993. The scientific school created by him continues to develop, his numerous pupils and followers in Russia and abroad go on the work to which M.M. Dubinin devoted all his life.

*A.Yu. Tsvadze, A.A. Fomkin*

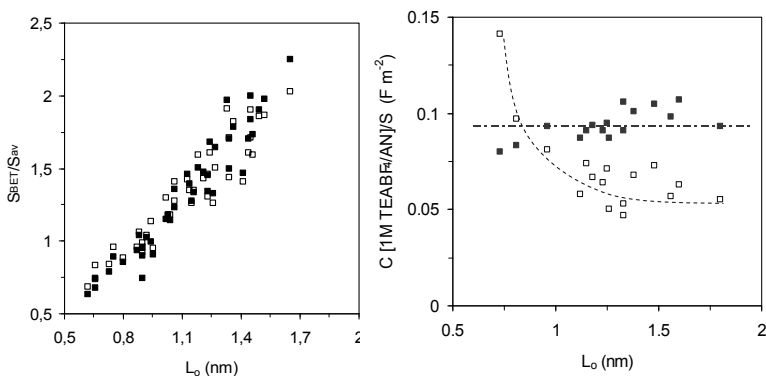
## RECENT DEVELOPMENTS IN THE CHARACTERIZATION OF CARBONS USED IN SUPERCAPACITORS

F. Stoeckli

Physics Department, Neuchatel University, Switzerland  
[Fritz.Stoeckli@unine.ch](mailto:Fritz.Stoeckli@unine.ch)

Carbon-based supercapacitors are promising devices for the storage and the fast release of electricity and therefore the characterization of the carbons is of great importance. The capacitances, which can be as high as  $300 \text{ F g}^{-1}$ , are essentially a surface-related effect characterized by the formation of an electrical double layer. This means that reliable interpretations and predictions depend on the determination of the surface area  $S$  available to the ions of the electrolyte.

Most authors use  $S_{\text{BET}}$ , but it has been shown recently that  $S_{\text{av}}$ , the average of independent determinations is more reliable [1]. On the left, their correlation. On the right, the capacitances  $C/S_{\text{BET}}$  ( $\square$ ) and  $C/S_{\text{av}}$  ( $\blacksquare$ ) for  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  in acetonitrile [2,3], as a function of the pore width  $L_0$ .



$C/S_{\text{av}}$  does not depend on the pore width  $L_0$ , as opposed to  $C/S_{\text{BET}}$  and also reported for carbide-based carbons [4]. This also applies to aqueous electrolytes (*e.g.* 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 6M KOH) and it has important consequences for the design of supercapacitors. It implies a decrease of the relative permittivity  $\epsilon_r$  in small pores, due to progressive desolvation.

### REFERENCES

- [1] T.A. Centeno, F. Stoeckli, Carbon 48 (2010) 2478-2486.
- [2] T.A. Centeno and F. Stoeckli, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 12404-12406.
- [3] T.A. Centeno, F. Stoeckli, Electrochimica Acta 2011 (in press)
- [4] J. Chmiola *et al.*, Science, 313 (2006) 1760-1763.



## ASSESSING GUEST DIFFUSION IN NANOPOROUS HOST SYSTEMS BY MICROSCOPIC EXPERIMENTS

Jörg Kärger

Leipzig University, Department of Interface Physics

Linnéstraße 5, 04103 Leipzig, Germany

[kaerger@physik.uni-leipzig.de](mailto:kaerger@physik.uni-leipzig.de)

As an omnipresent phenomenon in nature, diffusion is among the rate-determining processes in many technological processes. This is in particular true for mass separation and catalytic conversion in nanoporous materials [1]. The talk illustrates the possibilities of exploring diffusion phenomena overmicroscopic dimensions in such media by direct experimental observation and provides some recent findings of such studies [2].

By monitoring the probability distribution of molecular displacements as a function of time, the pulsed field gradient technique of NMR (PFG NMR) records the rate of molecular redistribution [3,4]. By varying the observation time, PFG NMR is thus able to trace even hierarchies of transport resistances as occurring, e.g., in catalyst particles in the form of binder-compacted assemblages of zeolite crystallites [5].

Alternatively, and complementary to this information, interference microscopy (IFM) and IR microscopy (IRM) are able to follow the evolution of intracrystalline concentration profiles during uptake and release [6,7]. This allows, in particular, an accurate quantification of the transport resistances on the surface of the individual crystallites [8–10]. Simultaneously, measurements of this type provide the probability that reactant molecules from the gas phase, upon colliding with the external surface, are able to penetrate through such “surface barriers” into the crystal bulk phase [11,7], as an equivalent to the sticking coefficient of molecules on metal surfaces [12].

### REFERENCES

- [1] J. Kärger, D.M. Ruthven, and D.N. Theodorou, *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, Wiley - VCH, Weinheim, 2012.
- [2] C. Chmelik, and J. Kärger, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 4864–4884.
- [3] J. Kärger, *diffusion-fundamentals.org* **14** (2010) 1, pp 1-22.
- [4] R. Valiullin, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, H.J. Woo, F. Porcheron, and P.A. Monson, *Nature* **430** (2006) 965–968.
- [5] P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, R. Valiullin, P. Gottschalk, M.F. Elia, M. Perez, M. Stöcker, B. Drescher, G. McElhiney, C. Berger, R. Gläser, and J. Weitkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13055–13059.
- [6] L. Heinke, C. Chmelik, P. Kortunov, D.M. Ruthven, D.B. Shah, S. Vasenkov, and J. Kärger, *Chem. Eng. Technol.* **30** (2007) 995–1002.
- [7] C. Chmelik, L. Heinke, P. Kortunov, J. Li, D. Olson, D. Tzoulaki, J. Weitkamp, and J. Kärger, *Chem. Phys. Chem.* **10** (2009) 2623–2627.
- [8] F. Hibbe, C. Chmelik, L. Heinke, J. Li, D.M. Ruthven, D. Tzoulaki, and J. Kärger, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 2804–2807.
- [9] L. Heinke, and J. Kärger, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 74501.
- [10] D.S. Sholl, *Nature Chemistry* **3** (2011) 429–430.
- [11] L. Heinke, P. Kortunov, D. Tzoulaki, and J. Kärger, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 228301.
- [12] H.J. Freund, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), III, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 1375–1415.

## ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АДСОРБЦИОННОГО МОНОСЛОЯ

А.И. Русанов

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 199034 Санкт-Петербург, Университетская, наб., 7, Менделеевский центр СПбГУ; e-mail: rusanov@AR1047.spb.edu*

Химические потенциалы – главные характеристики веществ и всех происходящих с ними процессов. Естественно, химические потенциалы полностью характеризуют и вещества в адсорбированном состоянии, а потому правильные выражения для них важны для формулировки уравнения состояния адсорбционного монослоя. Первое выражение такого рода, предложенное Батлером [1] как условие равновесия,

$$\mu_i^s = \mu_i + \gamma a_i \quad (1)$$

связывает химические потенциалы компонента  $i$  в адсорбционном слое  $\mu_i^s$  и объемной фазе  $\mu_i$  (не равные друг другу!) через поверхностное натяжение  $\gamma$  и парциальную площадь  $a_i$ . Теория Батлера исходит из ложных представлений и противоречит термодинамике Гиббса, за исключением случая предельно сжатого монослоя, когда парциальные площади перестают зависеть от его двумерного давления и удовлетворяют условию

$$\sum_i \Gamma_i a_i = 1 \quad (2)$$

( $\Gamma_i$  – число молекул компонента  $i$  на единицу площади монослоя). В этом случае, однако, теория может описывать лишь влияние состава смешанного монослоя на его состояние, но не эффект плотности (всегда заданной своим верхним пределом), как этого требует уравнение состояния. Тогда и строгая теория дает выражение [2]

$$\mu_i^s = \mu_i^{s0} + kT \ln(x_i^s f_i^s) - \gamma a_i, \quad d\mu_i^s = kTd \ln(x_i^s f_i^s) - a_i d\gamma, \quad (3)$$

которое отличается от (1) как смыслом величин ( $\mu_i^{s0}$  – константа,  $x_i^s$  – мольная доля,  $f_i^s$  – коэффициент активности), так и тем, что это уже не условие равновесия.

Попытка использовать (3) для вывода уравнения состояния была предпринята в [3]. Подстановка (3) в изотермическое уравнение адсорбции Гиббса дает

$$d\gamma = -kT \sum_i \Gamma_i d \ln(x_i^s f_i^s) + d\gamma \sum_i \Gamma_i a_i, \quad (4)$$

откуда сразу видно, что при учете (2) поверхностное натяжение уничтожается. Но авторы записывают (4) в виде уравнения состояния ( $\pi_m$  – двумерное давление монослоя)

$$-d\gamma = d\pi_m = kT \sum_i \Gamma_i d \ln(x_i^s f_i^s) / (1 - \sum_i \Gamma_i a_i) \quad (5)$$

и демонстрируют согласие с опытом. Этот курьез объясняется просто: правильное уравнение похоже по виду, но содержит не парциальную, а исключенную площадь. Именно этот параметр, как бы его ни называть, авторы определяют подгонкой к опытным данным. Случай поучителен в двух отношениях: 1) уравнение состояния нельзя вывести только из термодинамики; 2) надо понимать, что такое исключенная площадь.

В докладе еще раз комментируется строгий подход к выводу уравнения состояния монослоя на основе исключенной площади.

*Работа поддержана программой "Ведущие научные школы Российской Федерации" (грант НШ-6291.2010.3).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Butler J.A.V. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1932. V. 135. P. 348.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
3. Fainerman V. B., Vollhardt D. // J. Phys. Chem. B 1999. V. 103. № 1. P. 145.

## CHEMICAL POTENTIALS AND STATE EQUATION OF ADSORPTION MONOLAYER

A.I. Rusanov

*Saint Petersburg State University, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science, 199034 Saint Petersburg, University embankment, 7, SPSU Mendeleev Center; e-mail: rusanov@AR1047.spb.edu*

Chemical potentials are the main characteristics of substances and the processes occurred with them. Naturally chemical potential define entirely the substances in adsorbed state, so that the correct relations are important in view of formulating the state equation of adsorbed monolayer. The first expression of this kind introduced by Butler [1] as an equilibrium condition,

$$\mu_i^s = \mu_i + \gamma a_i \quad (1)$$

links up the chemical potentials of  $i$ -th component in the adsorption layer  $\mu_i^s$  and in bulk  $\mu_i$  (non equal to each other!) through the surface tension  $\gamma$  and partial area  $a_i$ . The Butler theory originates from the false notions and contradicts to the Gibbs thermodynamics, with the exception of the case of ultimate condensed monolayer when the partial areas cease to depend on its two-dimensional pressure and are satisfying the condition as:

$$\sum_i \Gamma_i a_i = 1 \quad (2)$$

( $\Gamma_i$  – number of molecules of  $i$ -th component per unite of area of monolayer). In this case, however, the theory can describe on the influence of content of mixed monolayer on its state, but not a density effect (always defined by its upper limit), as demanded by the state equation. In this case the rigorous theory gives an expression [2]:

$$\mu_i^s = \mu_i^{s0} + kT \ln(x_i^s f_i^s) - \gamma a_i, \quad d\mu_i^s = kTd \ln(x_i^s f_i^s) - a_i d\gamma, \quad (3)$$

that differs from (1) both by the meanings of the magnitudes ( $\mu_i^{s0}$  – a constant,  $x_i^s$  – a mole fraction,  $f_i^s$  is the activity coefficient) and the fact that it is not yet the equilibrium condition.

An attempt to use formula (3) for derivation of the state equation was undertaken in [3]. Substitution of formula (3) into the Gibbs isothermal equation of adsorption gives:

$$d\gamma = -kT \sum_i \Gamma_i d \ln(x_i^s f_i^s) + d\gamma \sum_i \Gamma_i a_i, \quad (4)$$

whence it is obvious that in account of the condition (2), the surface tension is destroyed. Nevertheless authors wrote the formula (4) in a form of the state equation ( $\pi_m$  is two dimensional pressure in monolayer):

$$-d\gamma = d\pi_m = kT \sum_i \Gamma_i d \ln(x_i^s f_i^s) / (1 - \sum_i \Gamma_i a_i) \quad (5)$$

and demonstrated agreement with experiment. This curious can be easily explained: the correct equation is similar by form, but it contains not partial, but excluded area. It is precisely the parameter, no matter how it is called, that the authors determine by fitting to the experimental data. The accident is instructive in two respects: 1) the state equation cannot be derived only from thermodynamics; 2) it is necessary to understand what is the excluded area.

There are comments to the rigorous approach to derivation of the state equation of monolayer based on the excluded area in the report.

*The work was supported by the program "Leading scientific schools of Russian Federation" (grant NSh-6291.2010.3).*

1. Butler J.A.V. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1932. V. 135. P. 348.
2. Rusanov A.I. Phase equilibrium and surface phenomena. L.: Chemistry, 1967.
3. Fainerman V. B., Vollhardt D. // J. Phys. Chem. B 1999. V. 103. № 1. P. 145.

## PROBLEMATIC OF THE CHARACTERIZATION OF MICROPOROUS CARBONS

F. Rodríguez-Reinoso, J. Silvestre-Albero

*Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Spain*

*<http://www.ua.es/grupo/lma>; [reinoso@ua.es](mailto:reinoso@ua.es)*

A reliable characterization of the porous structure is critical in the development and application of porous materials such as activated carbon and carbon molecular sieves. Adsorption of N<sub>2</sub> at 77K is the most common method of characterization, but it will be shown that care is needed in the both experimental determination of the adsorption isotherm and in the process of deducing porosity information from the isotherm.

Characterization of series of activated carbon and carbon molecular sieves has been carried out by adsorption of N<sub>2</sub> at 77K and CO<sub>2</sub> at 273K using a wide range of experimental conditions: time of equilibrium, type of pressure transducer, outgassing conditions, etc. [1]. Special attention is given to the restricted diffusion of the adsorbing molecule into narrow micropores and its effect on the adsorption isotherm. It will be shown that this problem is not only present in the adsorption of nitrogen at low temperatures (77K) but also in the adsorption of carbon dioxide at 273K [2]. Some additional experimental aspects will be analyzed and a recommendation for the conditions to be used in the determination of the adsorption isotherm will be provided.

The analysis of the adsorption isotherm for the determination of the parameters defining the microporosity is also a matter of discussion and we will address some common errors concerning the application of methods/models used to deduce the surface area, micropore volume and pore size distribution of carbon materials.

Finally, in an attempt to overcome the problem associated to the quadrupole moment of the nitrogen molecule, the adsorption of Ar at 87K will be compared for some selected microporous carbons [3].

### REFERENCE

- [1] F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero., in *Nanoporous Materials*, Ed.: N. Kanellopoulos, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton (USA), 2011, 307-352.
- [2] R.V.R.A. Rios, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3803-3805.
- [3] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, M. Thommes, *Carbon* (submitted)

## MICROPORE FILLING OF QUANTUM MOLECULES AND IT'S APPLICATION TO SEPARATION

Katsumi Kaneko

*Research Center for Exotic Nanocarbons, Shinshu University  
kkaneko@shinshu-u.ac.jp*

Quantum molecular sieving effect has provided a new insight of physical adsorption, showing a high application potential to separation of light molecules such as H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. If we can extend the quantum molecular sieving effect to larger molecules such as H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>, the quantum molecular sieving effect can develop new chemistry.

The adsorption isotherms of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> on single wall carbon nanohorn, single wall carbon nanotube, and Cu-based metal-organic framework were measured over the temperature range of 20 to 77 K. Distinct differences in physical adsorption of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> in nanospaces of these nanoporous solids were observed. The difference can be understood by the quantum simulation using Fynmann-Hibbs potential. Also adsorption isotherms of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> were measured around the boiling temperature. The clear adsorption difference of 2 % between CD<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> was evidenced in the higher fractional filling for 0.7 nm pores; this stems from the competitive quantum adsorption of CD<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>.

The kinetic quantum molecular sieving effect was measured at 77 K using laboratory-designed apparatus. The marked adsorption difference of 30 % was observed for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> for zeolite and nanoporous carbons. Even CD<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> showed a remarkable quantum effect for nanopore systems of which pore width is less than 1 nm.

### REFERENCES

- 1) H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7511
- 2) Y. Hattori, H. Tanaka, F. Okino, H. Touhara, Y. Nakahigashi, S. Utsumi, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem B.* **2006**, *110*, 9764.
- 3) D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6367.
- 4) H. Tanaka, D. Noguchi, A. Yuzawa, T. Kodaira, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Low Temp Phys.* **2009**, *157*, 352.
- 5) D. Noguchi, H. Tanaka, T. Fujimori, H. Kagita, Y. Hattori, H. Honda, K. Urita, S. Utsumi, Z. Wang, T. Ohba, H. Kanoh, K. Hata, K. Kaneko, *J. Phys. C M.* **2010**, *22*, 334207 (Special issue for Dr. P. Eklund)

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ В ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ю.К. Товбин

*ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова»,  
Москва, 105064, пер. Обуха 3-1,12, стр. 6; e-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Разработанная молекулярная теория адсорбции в пористых материалах на основе систематического изучения взаимосвязи структуры и адсорбционных характеристик позволила объяснить многочисленные экспериментальные данные без привлечения каких-либо термодинамических предположений о характере процесса адсорбции. Теория опирается только на информацию о межмолекулярных потенциалах взаимодействия между адсорбатами и адсорбатом и атомами адсорбента. Вся специфика адсорбции в пористых материалах связана с неоднородностью распределения молекул в потенциалах стенок пор, которые зависят от структуры материала, ограничивающего объем, доступный для адсорбата.

Ключевую роль играют кооперативные процессы, сопровождаемые расслаиванием адсорбата в пористых системах. Показано, что неоднородное распределение поверхностного потенциала ответственно за появление в пористых средах множественности локальных областей со своими сосуществующими фазами пар - жидкость. Кривые расслаивания, начиная от изолированных пор разной геометрии до сложных пористых систем, имеют многокупольную структуру, зависящую от энергии взаимодействия молекул между собой и со стенками поры.

Кооперативные процессы «самостоятельно» выделяют подобласти общего объема пор, в которых происходят фазовые превращения. Основные фазовые превращения имеют квази-двумерный и квази-трехмерный характер, хотя в изменение локальных степеней заполнения вовлекает вокруг себя множество других соседних участков. Диапазон размеров мезопористых систем, традиционно исследуемых методами адсорбционной порометрии с характерным размером до 100 нм, может быть разбит на следующие участки:

1-й участок размеров идет до ~4 нм – в нем отсутствует петля гистерезиса и капиллярная конденсация из-за малых размеров цилиндрических каналов. Это не исключает наличие так называемых размытых фазовых переходов, проявляемых на концентрационных и температурных зависимостях для теплоемкости адсорбата. Для глобулярных и других систем со сложной формой полостей, в том числе и щелевидных пор, ограниченного объема, указанная величина 4 нм должна относиться к «сквозной» части каналов. Если имеются стенки пор, пересекающиеся под прямым или другими углами, то эти участки пор не входят в указанные размеры.

2-й участок размеров идет от ~4 нм до 15 нм – область, в которой размерные ограничения настолько сильно влияют на критические параметры центрального купола, что ими нельзя пренебречь. Эту область размеров целесообразно выделить в отдельную область, так называемых «узких» пор. В этой области реализуются не прямые взаимодействия между стенками за счет кооперативного поведения адсорбата. Факт зависимости критической температуры расслаивания от размера поры подтвержден всеми теоретическими методами и существующими адсорбционными измерениями.

3-й участок размеров идет 15 нм до 100 нм, он включает в себя относительно широкие поры, в которых не только отсутствует перекрытие поверхностных потенциалов, но и ограниченность объема пор приводит к малым (менее 2%) отклонениям для критических параметров процесса расслаивания адсорбата. В этой области происходит полное ослабление не прямых взаимодействий стенок через фазовое состояние адсорбата.

Данная классификация отражает характер короткодействующего кооперативного поведения адсорбата в ограниченных объемах пористых систем. При наличии дальнедействующего вклада в потенциал взаимодействия адсорбат - стенка эти области соответственно увеличиваются пропорционально радиусу потенциала взаимодействия между молекулами адсорбата.

Капиллярная конденсация, как любой процесс фазового перехода первого рода, сопровождается явлением адсорбционно - десорбционного гистерезиса. Существование адсорбционной ветви спинодали связано с флуктуационной неустойчивостью адсорбционной пленки при увеличении ее толщины по мере конденсации адсорбата. Показано, что ширина поры, потенциал взаимодействия адсорбата со стенками поры и шероховатости стенок пор влияют на ширину петель адсорбционно-десорбционного гистерезиса в шелевидных и цилиндрических порах. Теория, в принципе, позволяет одновременно и независимо сопоставлять обе рассчитываемые ветви гистерезисной петли с экспериментальными данными, что увеличивает объем экспериментальной информации при поиске функции распределения пор по размерам.

В то же время молекулярная теория во многом сохраняет полученные ранее представления о свойствах микропор, в которых преобладает влияние поверхностного потенциала стенок пор, и их классификацию, предложенную М.М. Дубининым, однако дает иную количественную связь. Нижним пределом радиуса микропор можно считать значение  $\sim 0,13$  нм, отвечающее критическому диаметру молекулы  $\text{He}$  ( $\sim 0,26$  нм), проникающего практически во все пустоты твердого тела. Максимальный размер микропор по энергетическим расчетам дисперсионного взаимодействия зависит также от критического диаметра молекулы адсорбата  $d_{\text{кр}}$  и отвечает эквивалентному радиусу, равному  $2,5 d_{\text{кр}}$ . Эти изменения связываются с дискретным изменением адсорбционного потенциала при варьировании числа монослоев внутри микропор.

Обычно основной объем микропор заключается в интервале эквивалентных радиусов от 0,5 до 1,55-1,6 нм. Для характеристики переходной области между микропорами и мезопорами, в которой основные признаки микропористой структуры постепенно вырождаются, а свойства мезопор все более проявляются, Дубинин предложил мелкую разновидность микропор относить к собственно микропорам ( $r_{\text{экв}} < 0,6 - 0,7$  нм), а более крупную - к супермикропорам ( $0,6 - 0,7 < r_{\text{экв}} < 1,5 - 1,6$  нм).

Детализация особенностей поведения изотерм адсорбции в зависимости от характерного размера пор имеет принципиальное значение для интерпретации экспериментальных изотерм адсорбции для микро- и мезопористых сорбентов, а также для интерпретации данных по коэффициентам самодиффузии и переноса массы. В реальных адсорбентах с непрерывным распределением пор по размерам характер фазового состояния адсорбата существенно зависит от размера пор в данной локальной области адсорбента, а учет пересечений и сочленений пор разного типа приводит к зависимости и от размера пор в областях, окружающих данную область. Это приводит к тому, что расчет фазовых распределений адсорбата требует информации не только о функции распределения пор по размерам, но и о пространственной структуре адсорбента.

В настоящее время молекулярная теория позволила выйти из области представлений, ориентированных только на углеродные адсорбенты, на произвольные типы пористых материалов. Это позволяет анализировать процессы адсорбции в любых пористых системах, что расширяет область практического применения адсорбционных методов, в частности адсорбционной порометрии.

## MOLECULAR THEORY OF ADSORPTION IN POROUS MATERIALS

Yu.K. Tovbin

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 105064, per.Obukha, 3-1, 12, build. 6;  
e-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

The developed molecular theory of adsorption in porous materials on the basis of regular studying of interrelation of structure and adsorption characteristics has allowed to explain numerous experimental data without attraction of any thermodynamic assumptions about a process of adsorption. The theory uses only the information on intermolecular potentials of interaction between adsorbent and adsorbate. All specificity of adsorption in porous materials is connected with heterogeneity of distribution of molecules in potentials of walls of a pore which depend on structure of the porous material, which limiting space accessible for adsorbate molecules.

The co-operative processes which accompanied by a stratification of adsorbates in porous systems, are played the key role. It is shown, that non-uniform distribution of surface potential responsibly for occurrence in porous environments of plurality of local areas with the co-existing phases of pairs - a liquid. All stratification curves, beginning from the isolated pore of different geometries to complex porous systems, have the multidome structure depending on energy of interaction of molecules among themselves and with walls of a pore.

Co-operative processes allocate subareas of total volume of the pore system in which there are phase transformations. The basic phase transformations have quazi-two-dimensional and quazi-three-dimensional character though in change of local degrees of fillings involves round itself set of other next pores. The range of the sizes of the mesoporous systems traditionally investigated by methods adsorption porometry with the characteristic size to 100 nanometers, can be divided into following sites:

The 1st diapason of the sizes goes up to ~4 nanometers – in it there is no loop of a hysteresis and capillary condensation because of the small sizes of cylindrical channels. It does not exclude presence of the so-called dim phase transitions which can be observed on concentration and temperature dependences for a thermal capacity of adsorbates. For globular and other systems with the complex form of cavities including slit-like pore with the limited space, the specified size of 4 nanometers should concern a “through part” of channels. If there are the walls of a pore crossed under straight lines or other corners these sites of a pore do not enter into the specified sizes.

The 2nd diapason of the sizes goes from ~4 nanometers to 15 nanometers – area in which dimensional restrictions so strongly influence critical parametres of the central dome, that they cannot be neglected. It is expedient to select this area of the sizes in separate area, so-called "narrow" pores. In this area indirect interactions between walls at the expense of co-operative behavior adsorbates are existed. The fact of dependence of critical temperature of stratifying from the size of a time is confirmed by all theoretical methods and existing адсорбционными measurements.

The 3rd diapason of the sizes goes 15 nanometers to 100 nanometers, it includes rather wide pores in which not only there are no overlapping of surface potentials, but also a limitation on the pore volume leads to small (less than 2 %) differences for critical parametres of stratifying process for adsorbates. In this area there is a full easing of indirect interactions of walls on conditions for the phase separation of adsorbates.

The given classification reflects a feature of short-range co-operative behavior adsorbates in the limited volumes of porous systems. At presence of the long acting contribution to interaction potential between adsorbate with wall, these areas accordingly increase proportionally to radius of potential of interaction between molecules adsorbates.



Capillary condensation as any process of phase transition of the first type, is accompanied by the phenomenon of the adsorption- desorption hysteresis. An existence of adsorption branch of spinodals is connected with fluctuation instability of the adsorption films at increase in its thickness in process of adsorbate condensation. It was shown, that the width of a pore, interaction potential adsorbate with pore walls and a roughness of pore walls influence on a width of loops of the adsorption - desorption hysteresis in the slit-like and cylindrical pores. The theory, basically, allows simultaneously compare independently both counted branches hysteresis loops with experimental data that increases volume of the experimental information by search of function of distribution of pores in the sizes.

At the same time the molecular theory in many respects keeps received before representation about properties of micropores in which influence of the surface potential of pore walls prevails, and their classification has been offered by M.M. Dubinin, however gives other quantitative connection. It is possible to consider as the bottom limit of radius of a micropores the value of  $\sim 0,13$  nanometers answering to critical diameter of a molecule He ( $\sim 0,26$  nanometers), that can practically reach in all empty cavities of solid body. The maximum size of a micropores according to power calculations of dispersive interaction depends also on critical diameter of a molecule adsorbative  $d_{cr}$  and answers the equivalent radius equal  $2,5 d_{cr}$ . These changes contact with discrete change the adsorption potential at a variation of number of monolayers in micropores.

Usually the basic volume of micropores consists in an interval of equivalent radiuses from  $0,5$  to  $1,55-1,6$  nanometers. For the characteristic of transitive area between micropores and mesopores in which the basic signs of microporous structure gradually degenerate, and properties of mesopores are more and more shown, Dubinin has suggested a small version of micropores to carry to actually micropores ( $r_{\text{KB}} < 0,6 - 0,7$  nanometers), and - larger - to supermicropores ( $0,6 - 0,7 < r_{\text{KB}} < 1,5 - 1,6$  nanometers).

A detailed description of features in behavior of adsorption isotherms depending on the characteristic size of pores has basic meaning for interpretation of experimental isotherms of adsorption for micro- and mesoporous sorbents, and also for interpretation of data on factors of self-diffusion and mass transfer.

In real adsorbents with continuous distribution of the pore sizes a character of a phase states of adsorbates essentially depends on the pore size in the given local area of adsorbents, and the account of crossings and joints of pores of different types leads to dependence on the pore size in the areas surrounding given area. It leads to that a calculation of the phase distributions adsorbates demands the information not only about function of distribution of the pore sizes, but also about spatial structure of adsorbents.

Now the molecular theory has allowed leaving area of the representations focused only on carbon adsorbents, to any types of porous materials. It allows analyzing the adsorption processes in any porous systems that expands area of practical application adsorption methods, in particular, for the adsorption porometry.

## АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, строение 4, Москва, 119071, Россия,  
fomkinaa@mail.ru*

Адсорбат в микропористых адсорбентах целиком находится в перекрывающихся адсорбционных полях противоположных стенок пор. Потенциальные барьеры, на входах в микропоры, в значительной степени экранируют влияние равновесной фазы и молекул соседних полостей на адсорбированные молекулы в порах. Адсорбционное поле микропористого адсорбента навязывает адсорбированному веществу свою структуру и сильно его диспергирует. По своим свойствам адсорбированное вещество в микропорах существенно отличается как от свойств адсорбата на открытой поверхности твердого тела, так и от свойств вещества в равновесной объемной фазе. В процессе адсорбции, микропористые адсорбенты активно участвуют в адсорбционном взаимодействии. Внешне это проявляется в деформации адсорбента и изменении его упругоэластических свойств в зависимости от  $a$ ,  $p$ ,  $T$ - параметров состояния адсорбционной системы. Распространение адсорбционных процессов в область высоких давлений привело к развитию термодинамики адсорбции, учитывающей неидеальность равновесной фазы и неинертность адсорбента.

В работе представлены обобщающие результаты исследования адсорбции газов, паров и жидкостей, обладающих различными физико-химическими свойствами, на микропористых углеродных адсорбентах ПАУ-10, АУК и цеолитах NaX, NaA, ионных формах вермикулитов, фуллеренах, углеродных нанотрубках в широких интервалах давлений и температур ниже- и выше критической. Рассматриваются вопросы образования супрамолекулярных адсорбционных систем на основе фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и углеродных нанотрубок. Предложены новые подходы к расчету адсорбции квантовых газов (водорода) на микропористых адсорбентах. Проанализированы зависимости термодинамических характеристик адсорбции с учетом неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента. Методом молекулярной динамики проанализирована структура адсорбата в микропорах модельных углеродных адсорбентов.

## ADSORPTION IN MICROPOROUS ADSORBENTS

A.A. Fomkin

*Frumkin institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science,  
Leninskii pr., 31, Moscow, 119991, Russia,  
e-mail: fomkinaa@mail.ru*

Adsorbate in microporous solids is entirely in the overlapping fields of adsorption of opposite pore walls. Potential barriers at the entrances to the micropores largely screen the influence of the equilibrium phase and the molecules of neighboring cavities on the adsorbed molecules in the pores. Adsorption field of microporous adsorbent imposes to adsorbate its own structure and highly dispersed it. The properties of the adsorbed substance in the micropores are significantly different from the properties of the adsorbate on the open surface of the solid, and on the properties of matter in the equilibrium bulk phase. In the process of adsorption, microporous solids are actively involved in the adsorption interaction. Externally this is manifested in the deformation of the adsorbent and the change in its elastic-plastic properties as a function of  $a$ ,  $p$ ,  $T$ -state parameters of the adsorption system. Distribution of adsorption processes in the area of high pressure led to the development of thermodynamics of adsorption, which takes into account non-ideality of the equilibrium phase and absence of an inert adsorbent.

The paper presents the results of a study summarizing the adsorption of gases, vapors and liquids with different physical and chemical properties of carbon adsorbents for microcellular PAC-10 AUC and zeolites NaX, NaA, ionic forms of vermiculite, fullerenes, carbon nanotubes in a wide range of temperatures and pressures below - and more critical. The issues of education supramolecular adsorption systems based on the C60, C70 and carbon nanotubes. New approaches to the calculation of the adsorption of quantum gases (hydrogen) on microporous adsorbents are described. The dependences of the thermodynamic characteristics of adsorption have been analyzed taking into account the non-ideality of the gas phase and absence of an inert adsorbent. Molecular dynamics methods were used for the analysis of the structure of adsorbate in micropores of model carbon adsorbents.

## ТОПОЛОГИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АДсорБИРОВАННЫХ В МИРОПОРАХ СПИРТОВ, ДИОЛОВ И ВОДЫ

А.М. Толмачев, Г.О. Хондарь\*, А.В. Кучеров, А.С. Спиридонов, А.С. Матвиенко  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова. Химический факультет, 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3,  
E.mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)

Предложенный ранее [1] метод (МДТГ), основанный на сочетании молекулярно – динамических расчетов и теории графов и позволяющий распознавать и запоминать все супрамолекулярные структуры, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке молекулярно-динамической траектории, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом «усредненные» концентрации ассоциатов (димеров, тримеров и т. д.), и затем определять концентрации и характеристики изомеров (например, цепочек, разветвленных цепочек, циклов и т. д.), длины связей, углы и т. д. в каждой группе ассоциатов, применен для расчета концентраций и топологии адсорбированных в микропорах шириной 1.0 и 1.6нм при температурах близких к температурам плавления и кипения адсорбтивов и при промежуточных температурах спиртов: метанола, этанола, пропанола, бутанола; диолов: этиленгликоля, 1,2 и 1,3 – пропандиолов, 2,5- гександиола и воды. Разработанный метод позволяет проследить изменения супрамолекулярных структур и их расположение в микропоре в зависимости от степени заполнения микропоры адсорбатом и температуры, т.е. «увидеть» механизм объемного заполнения микропор. На рис. 1 и 2 приведены примеры массовых долей ассоциатов этанола и этиленгликоля, содержащих N молекул в зависимости от температуры для пор шириной 1.0 и 16 нм.

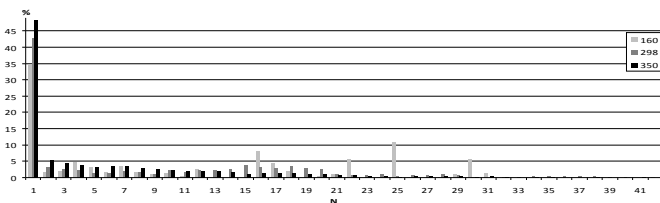


Рис. 1.

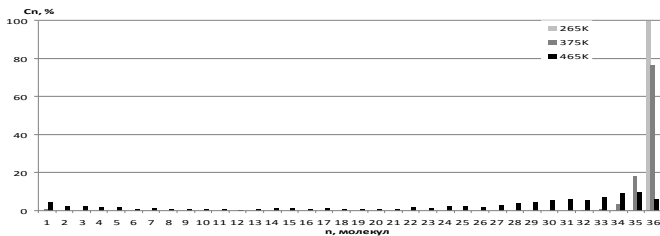


Рис. 2.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00446-а

1. А.М.Толмачев, Г.О. Хондарь, К.М.Анучин, А.В. Кучеров, Т.В. Богдан//Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. С. 844-851.

# SUPRAMOLECULAR STRUCTURES TOPOLOGY OF ALCOHOLS, DIOLS AND WATER ADSORBED ON MICROPOROUS CARBON ADSORBENTS

A.M. Tolmachev, G.O. Khondar\*, A.V. Kucherov, A.S. Spiridonov, A.S. Matveenko  
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department 199992, Moscow, Leninskie gori, 1, bldg. 3, e-mail: amtolmach@yandex.ru*

The method previously reported [1] based on combination Molecular Dynamics (MD) simulations and graph theory was utilized for concentration and topology associate determination for adsorbed alcohols (methanol, ethanol, butanol), diols (ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 2,5-hexanediol) and water on microporous carbon adsorbent (with pore width 1.0 nm and 1.6 nm) systems. The method allowed to identify and to save all supramolecular structures on every MD simulation step. Also it's possible to average data from any numbers of steps and to represent the average associate's concentrations (dimers, trimers and etc) after that concentration and characteristics (bond lengths and angles) of isomers (chains, forked chains and cycles) can be obtained.

The developed method allowed to track changes in supramolecular structures and its location into the micropore depending on pore filling and temperature. In other words it gives the possibility "to see" volume pore filling mechanism. The examples of associates mass fractions for N molecules ethanol and ethylene glycol (adsorbed in pores of 1.0 nm and 1.6 nm width) are given on Fig.1 and Fig. 2 respectively.

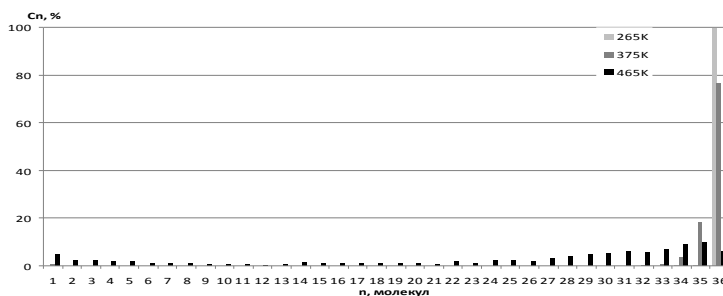
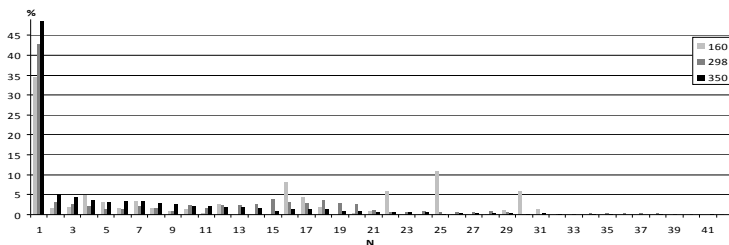


Fig. 1.

Fig. 2.

*The work was supported by RFBR, project No № 11-03-00446-a*

1. A.M. Tolmachev, G.O. Khondar, K.M. Anuchin, A.V. Kucherov, T.B. Bogdan // Kolloidnyi Zhurnal. 2009. V. 71. № 6. P. 844-851.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННОЙ ФАЗЫ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСЧЕТЫ

Е.А. Устинов

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт Петербург, 194021, Россия; e-mail: eustinov@mail.wplu.net*

Анализ термодинамического состояния адсорбционной фазы является интересной задачей и позволяет глубже понять особенности поверхностных явлений. Однородная или дефектная твердая стенка, адсорбционный потенциал и, особенно, ограниченный объем существенно изменяет и усложняет свойства адсорбционной фазы. Даже адсорбция газов на открытой поверхности обнаруживает уникальные свойства, которые никогда не наблюдаются в объемной фазе. Так, недавно выполненные численные расчеты адсорбции азота на поверхности графита в температурном диапазоне 5 – 100 К [1] показали ряд способов молекулярной упаковки в различных молекулярных слоях и два типа двумерных переходов: плавление и ориентационный порядок – беспорядок. Более того, механизм адсорбции простых газов как аргон еще до конца не понят.

В работе изучена адсорбция аргона на поверхности графита при различных температурах методом кинетического Монте Карло (КМК) [2, 3]. В отличие от алгоритма Метрополиса, этот метод имеет то преимущество, что принимаются все перемещения молекул. Как следствие, плотность адсорбированного газа определяется с высокой точностью, в особенности, в области низких давлений объемной фазы вплоть до нижнего предела датчиков, поставляемых с коммерческими адсорбционными анализаторами. Основное внимание было уделено формированию молекулярного слоя на поверхности графита. Оказалось, что, начиная с некоторого давления, адсорбированные молекулы формируются в гексагональную структуру, причем расстояние между молекулами зависит от химического потенциала. Использование традиционной техники приводит к внезапным дислокациям и искажению структуры монослоя по мере изменения давления, что может быть ошибочно принято за погрешности расчетов. Изучено влияние давления и температуры на свойства монослоя, включая тангенциальное давление, внутреннюю энергию и свободную энергию Гельмгольца.

Интересной экспериментальной особенностью системы аргон/азот - графитированная сажа является острый пик на кривой зависимости теплоты сорбции от заполнения, наблюдаемый сразу после заполнения первого молекулярного слоя [4]. Более 30 лет это явление оставалось без теоретического подтверждения и лишь недавно привлекло внимание ученых [5]. Расчеты, выполненные с помощью КМК, по-видимому, объясняют всплеск теплоты сорбции за счет перехода порядок – беспорядок. Несомненно, изученные в работе особенности должны быть в дальнейшем рассмотрены для более сложных систем, включая пористые материалы.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Golebiowska M., Firley L., Kuchta B., Fabianski R. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 204703.
- [2] Bortz A.B., Kalos M.H., Lebowitz J.L. // *J. Comput. Phys.* 1975. V. 17. P. 10.
- [3] Gillespie D.T. // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 2340.
- [4] Rouquerol J., Patryka S., Rouquerol F. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1977. V. 73. P. 306.
- [5] Do D.D., Nicholson D., Do H.D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 324. P. 15.

## THERMODYNAMIC FEATURES OF ADSORBED PHASE. MOLECULAR SIMULATIONS

E.A. Ustinov

*Ioffe Physical Technical Institute of Russian Academy of Sciences, 26, Polytechnicheskaya, Saint Petersburg, 194021, Russia, E-mail: eustinov@mail.wplus.net*

Analysis of thermodynamic state of the adsorbed phase is an interesting issue, which provides deeper insight into features of surface phenomena. The presence of smooth or defected hard wall, the adsorption potential and, especially, the confined space substantially changes and complicates properties of the adsorbed phase. Even the gas adsorption on an open surface reveals unique features which are never observed in the bulk phase. Thus, recent Monte Carlo simulation of nitrogen adsorption on the basal plane of graphite in the temperature range from 5 to 100 K [1] has shown a number of ways of molecular arrangement in different molecular layers and two types of two-dimensional transitions: melting and orientational order-disorder. Moreover, the mechanism of adsorption of simple gases like argon on the smooth surface is still not completely understood.

In the present work argon adsorption on graphite surface at different temperatures is studied with the kinetic Monte Carlo technique (kMC) [2, 3]. This method has an advantage over the conventional Metropolis algorithm that all trial moves are accepted. A consequence is that the adsorbed gas density is determined with a high accuracy, especially in the low-pressure region of the bulk phase down to the lower limit of transducers supplied with commercial adsorption analyzers. The main attention was paid to formation of molecular layer on the graphite surface. It is turned out that, starting from a critical pressure adsorbed molecules arrange into the hexagonal structure, with the average intermolecular distance being dependent on the chemical potential. The use of the conventional technique leads to sudden distortions and dislocations in the monolayer structure with the increase of bulk pressure, which can be misinterpreted as simulation errors. The effect of the bulk pressure and temperature on the adsorbed monolayer properties is studied, including such thermodynamic characteristics as the tangential pressure of the adsorbed phase, internal energy, and the Helmholtz free energy.

An interesting experimental peculiarity of the system argon/nitrogen – graphitized carbon black is a sharp spike on the heat of adsorption versus loading observed calorimetrically just after completion of the first molecular layer [4]. For more than 30 years this phenomenon stood without theoretical support and only recently it received some attention of scientists [5]. Simulations fulfilled with the kMC seem to explain the heat spike by the order-disorder transition. Undoubtedly, the features studied in the present work should be further considered in more complex systems, including porous materials.

### REFERENCES

- [1] Golebiowska M., Firley L., Kuchta B., Fabianski R. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 204703.
- [2] Bortz A.B., Kalos M.H., Lebowitz J.L. // *J. Comput. Phys.* 1975. V. 17. P. 10.
- [3] Gillespie D.T. // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 2340.
- [4] Rouquerol J., Patryka S., Rouquerol F. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1977. V. 73. P. 306.
- [5] Do D.D., Nicholson D., Do H.D. // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 324. P. 15.

## ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОР СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ

Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев, Украина*

Дано физико-химическое обоснование получения синтетических активных углей (САУ) из пористых промышленных сополимеров и смол сферической грануляции, приготовленных на основе матрицы стирола, сшитой дивинилбензолом (ДВБ). Существенными моментами для эффективного протекания процессов карбонизации полимеров, дающих высокий выход по углероду, являются: инициирование первичной сшивки структуры полимера за счет взаимодействия углеводородных заместителей; частичное окисление и сульфирование матрицы, предотвращающие ее деполимеризацию и способствующие сшивке структуры при повышенной температуре. Для стирол-ДВБ сополимеров обоснован прием химической карбонизации – серноокислотная обработка полимеров в присутствии сшивающих агентов (параформ, метилаль и др.), либо серноокислотная обработка хлорметилированного сополимера (ХМС). Указанный прием в отличие от традиционной термической карбонизации позволяет с высоким выходом получать АУ из сополимеров с невысокой начальной сшивкой (8-10% ДВБ). Полученные результаты легли в основу создания промышленных технологий получения САУ, названных СКС.

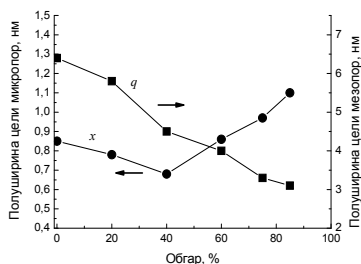


Рис. Рассчитанные (из модели микропористых зон) полуширины щели микропор ( $x$ ) и мезопор ( $q$ ) углей СКС (из стирол-ДВБ сополимера 10/80) от степени их обгара.

Детально изучены особенности пористой структуры САУ. Показано, что угли СКС имеют необычную для углей парогововой активации «бутылкообразную» пористую структуру в области мезо- и макропор, причем роль транспортных пор выполняют мезопоры с узким распределением объемов пор

по радиусам – для серийных образцов (сополимер 10/80) их преимущественный радиус составляет 12 нм. В процессе парогововой активации карбонизованных продуктов (перегретым водяным паром при 850 °С) при обгарах ~40% достигаются минимальные значения полуширины щели микропор и объема единичных микропор. При этом прогрессирующее с обгаром снижение размера щели мезопор не оказывает существенного влияния на их эффективный радиус. Этот параметр может рассматриваться как своеобразная «паспортная» характеристика углеродного сорбента, определяемая свойствами исходной пористой полимерной матрицы. Изменяя характер исходного сырья (содержание сшивающего агента, природа и содержание порообразователя) удается синтезировать угли с эффективным радиусом мезопор от 3 до 210 нм. Установлено также, что при высоких степенях обгара (>60%) идет укрупнение размеров микропор в область супермикропор. Существенным для САУ является возможность достижения у них развитой наноструктуры пор - высоких удельных показателей объемов сорбционных (мезо- и микро-) пор, существенно превышающих аналогичные характеристики у активных углей, получаемых из традиционного сырья.



## CHEMICAL BASIS OF PREPARATION OF SYNTHETIC CARBONS AND PECULIARITIES OF NANOSTRUCTURE OF THEIR PORES

N.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev*

It is presented the physicochemical justification of preparing synthetic active carbons (SAC) from the porous commercial copolymers and resins of spherical granulation, prepared on the basis of a matrix of styrene cross-linked by divinylbenzene (DVB). Essential points for the effective processes of carbonization of polymers, which give high yield on carbon, are: the initiation of the primary cross-linking of the polymer by the interaction of hydrocarbon radicals; partial oxidation and sulfonation of the matrix, which prevent its depolymerization and promote cross-linking of structure at elevated temperature. For styrene-DVB copolymers it is justified a method of chemical carbonization - sulfuric acid processing of polymers in the presence of cross-linking agents (paraform, methylal, etc.), or sulfuric acid treatment of chloromethylated copolymer (CMC). Specified method, in contrast to the traditional thermal carbonization, allows getting active carbon with a high yield from copolymers with a low initial cross-linking (8-10% of DVB). The obtained results led to the establishment of industrial technologies to produce the SAC named SCS.

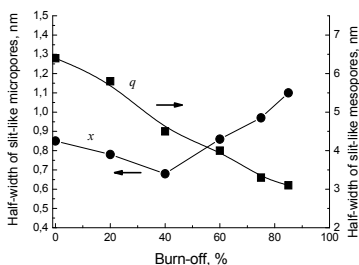


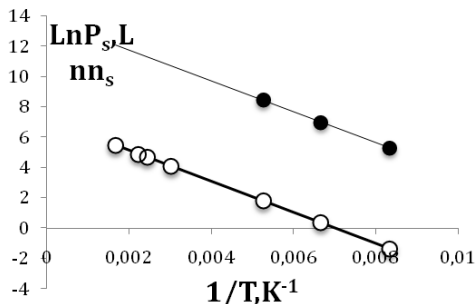
Fig. Calculated significances (from model of micropore zones) of half-width of slit-like micropores ( $x$ ) and mesopores ( $q$ ) from burn-offs for carbons SCS (from styrene-DVB copolymer 10/80).

It is studied in detail the peculiarities of the porous structure of carbons SCS. It is shown that carbons SCS have unusual for carbons of steam activation "bottle-like" pore structure in the scale of meso- and macropores, and the role of transport is provided by mesopores with a narrow distribution of pore volumes on radii - for serial samples (copolymer 10/80) a preferred radius of them is 12 nm. In the process of steam activation of carbonized products (at 850 °C) at burn-off ~40% the minimum significances of half-width of the slit-like micropores and the single micropore volume are achieved. In this case, a progressive decrease of sizes of slit-like mesopores accordingly burn-offs do not significantly influence on their effective radius. This parameter can be regarded as a kind of "passport" characteristics of the carbon sorbent, determined by the properties of the initial porous polymer matrix. Changing characteristics of the feedstock (the content of cross-linking agent, the nature and content of the pore-forming agent), it can be synthesized carbons with an effective radius of the mesopores from 3 to 210 nm. It is also found that at high degrees of burn-off (>60%) there is enlarging the size of pores in the region of supermicropores. Essential for the SAC is the ability of achieving the developed nanostructure of pores - high specific indicators of volumes of sorption (meso- and micro-) pores, far exceeding similar characteristics of active carbons produced from traditional raw materials.

## ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДсорБЕНТАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКИХ

А.М. Толмачев, Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова, И.А. Годовиков.  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3,  
E. mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)

На примере описания экспериментальных изотерм адсорбции метана, ксенона и углекислого газа на микропористых активных углях АУК и ПАУ-10 при температурах выше критической показана возможность описания изотерм адсорбции на микропористых адсорбентах при температурах выше критических уравнениями Дубинина-Радушкевича и уравнениями абсолютной адсорбции Толмачева-Арановича [1] при замене давления насыщенных паров адсорбтивов, используемых в качестве стандартных давлений при температурах ниже критических, на стандартные давления ( $P_s^*$ ), которые находятся линейной экстраполяцией зависимостей логарифма давления насыщенного пара адсорбтива ( $\ln P_s$ ) от обратной температуры в закритическую область температур. Возможность линейной экстраполяции подтверждена расчетом изотерм адсорбции методом молекулярной динамики в широком интервале температур [2]. Оказалось, что  $\ln n_s$ , аналог равновесного стандартного давления ( $P_s$ ), линейно изменяется как функция обратной температуры в широком интервале температур ниже и выше (на 300-400К) критических и тангенсы углов наклона двух зависимостей одинаковы (см. рисунок).



Таким образом, оба уравнения могут быть использованы для описания изотерм адсорбции газов на микропористых адсорбентах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00446-а

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Толмачев, Т.А.Кузнецова, И.А.Годовиков// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 227-231.
2. А.; К.М.Анучин.//Дисс. канд. хим. наук. ИФХЭ РАН. Москва. 2011г.

## THERMODYNAMICS OF ADSORPTION ON MICROPOROUS ADSORBENTS AT OVER-CRITICAL TEMPERATURES

A.M. Tolmachev, T.A. Kuznetzova, N.G. Kruchenkova, I.A. Godovikov  
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department 199992, Moscow, Leninskie gori, 1, bldg. 3 e-mail: [amtolmach@yandex.ru](mailto:amtolmach@yandex.ru)*

The possibility of adsorption isotherm characterization at over-critical temperatures was shown on experimental adsorption isotherm descriptions for methane, xenon and carbon dioxide at microporous carbon adsorbents – AUK and PAU-10. The Dubinin-Rudushkevitch and Tolmachev-Aranovich equations [1] were applied for characterization. The extrapolated standard saturated pressures of adsorbed gases ( $P_s^*$ ) were used instead of the saturated pressures of adsorbed gases at below critical temperatures. The  $P_s^*$  was estimated by linear extrapolation the function of the saturated pressures of adsorbed gases logarithm on reversed temperature at over-critical temperatures.

Correctness of linear extrapolation was proven by adsorption isotherm calculations via MD simulations at wide range of temperature [2]. It was shown that  $\ln n_s$  (equilibrium standard pressure  $P_s$  analogue) was linear function on reversed temperature at the below and over-critical (up to 300-400K higher) temperature ranges. Tangents of these functions were equal (Fig. 1).

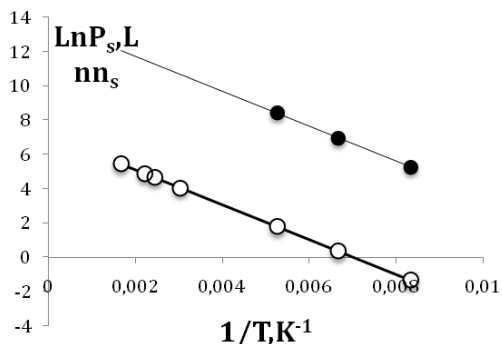


Fig. 1

Thereby both equations can be applied to characterize adsorption isotherms on microporous adsorbents.

*The work was supported by RFBR, project No № 11-03-00446-a*

### REFERENCES

1. A.M. Tolmachev, T.A. Kuznetzova, I.A. Godovikov // Fizikohimia Poverkhnosti I Zashchita Materialov. 2011. V. 47. № 3. P. 227-231.
2. K.M. Anuchin //Cand. Sci. (Chem.) Dissertation, Moscow, IPCE RAS. 2011r.

## АПРИОРНЫЕ РАСЧЕТЫ АДсорбЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ НА МИРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ.

А.М. Толмачев, К.М. Анучин, Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова.  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, 199992, Москва, ГСП-2, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3  
E-mail: amtolmach@yandex.ru

Предложен способ расчета изотерм адсорбции паров в модельной поре активного угля методом молекулярной динамики.

Показано, что при выборе эффективной ширины модельной поры для стандартного пара в соответствии с теорией объемного заполнения микропор рассчитанные изотермы адсорбции стандартного и других адсорбтивов количественно соответствуют экспериментальным. Оценены плотности и теплоты адсорбции.

Методом молекулярной динамики не удается надежно рассчитывать начальные участки изотерм. В этой связи предложено находить по полученным данным параметры уравнения абсолютной адсорбции Толмачева-Арановича (1) [1] и в соответствии с этим уравнением экстраполировать изотермы к малым заполнениям. На рис. 1 сплошными кривыми представлены экспериментальные изотермы метана на ПАУ-10, черными символами результаты МД-расчетов, а светлыми символами экстраполяция по уравнению (1) при температурах 150 (■), 370 (■), 600K (●).

Показана возможность применения метода для априорного расчета изотерм адсорбции на микропористых адсорбентах компонентов газовых, паровых и жидких растворов (рис.2, изотерма адсорбции бензола (мольные доли в адсорбционной (Y) и жидкой (X) фазах) из раствора с этанолом, 293K, АУ-1. Сплошная линия-эксперимент, точки – расчет).

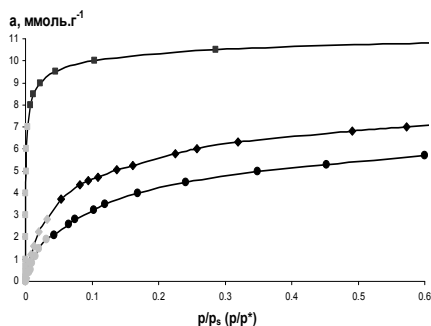


Рис. 1.

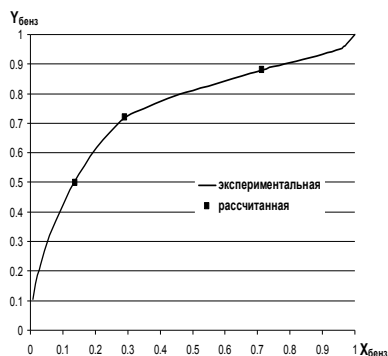


Рис. 2.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00446-а

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Толмачев, Т.А.Кузнецова, И.А.Годовиков// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 227-231.

## PRIOR CALCULATIONS OF ADSORPTION EQUILIBRIA ON THE MICROPOROUS ACTIVE CARBONS

A.M. Tolmachev, K.M. Anuchin\*, T.A. Kuztsetsova, N.G. Kruchenkova  
M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 199992, Moscow,  
Leninskie gori, 1, bldg. 3, E-mail: amtolmach@yandex.ru

The vapor at model microporous carbon pore adsorption isotherm calculation technique using Molecular Dynamics (MD) simulations was introduced.

It was shown that calculated and experimental adsorption isotherms for standard and various adsorbents quantitatively agreed when effective pore width for standard vapor was chosen according to the micropore volume filling theory. Densities and heats of adsorption were estimated.

The initial isotherm part can't be calculated using MD technique. In this context the Tolmachev-Aranovich absolute adsorption equation (1) parameters were proposed to evaluate from simulation results and to extrapolate isotherm to the small pore fillings according to these parameters [1]. The methane isotherm at PAU-10 is presented on Fig. 1 for temperatures -150K (■), 370K (◆) and 600K (●) (solid lines – experimental, black dots – MD results, grey dots – results of extrapolation according equation (1)).

The prior calculations possibility was shown for gas and liquid mixtures adsorption isotherm (Fig.2, benzene from benzene-ethanol mixture adsorption isotherm, mole rates for adsorbed (Y) and liquid (X) phases, temperature – 293K, adsorbent – AU-1, solid lines – experimental, dots – calculated).

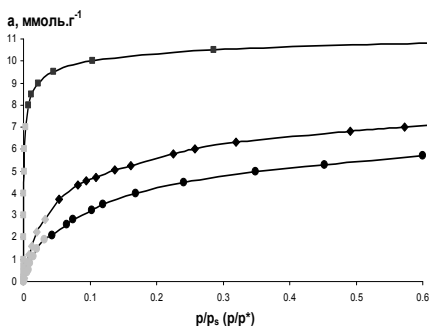


Fig. 1.

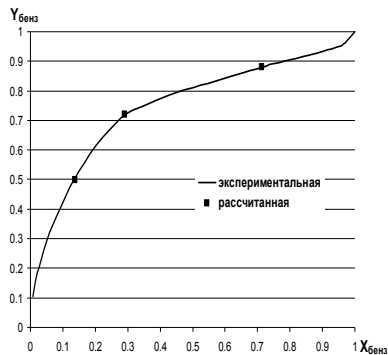


Fig. 2.

*The work was supported by RFBR, project No № 11-03-00446-a*

### REFERENCES

1. A.M. Tolmachev, T.A. Kuztsetsova, I. A. Godovikov // Fizikohimia Poverkhnosti I Zashchita Materialov. 2011. V. 47. № 3. P. 227-231.

# ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ. ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ПАРАМЕТРУ В МЕТОДЕ МОНТЕ-КАРЛО

А.И. Власов

Пензенский государственный педагогический университет, [ylasovai@bk.ru](mailto:ylasovai@bk.ru).

Изотерма адсорбции для однородного микропористого адсорбента (в приближении независимости микропор) была предложена в работе [1]

$$N/B = \sum_0^m n \cdot \lambda^n \cdot Z_n / \sum_0^m \lambda^n \cdot Z_n \quad (1)$$

Считая газовую фазу идеальной, формулу (1) можно привести к виду

$$N/B = \sum_0^m \frac{n}{n!} \cdot \left(\frac{P}{kT}\right)^n \cdot Q_n / \sum_0^m \frac{1}{n!} \left(\frac{P}{kT}\right)^n \cdot Q_n \quad (2)$$

Конфигурационные интегралы могут быть вычислены методом интегрирования по параметру «выключения» парного взаимодействия (в рамках стандартного алгоритма Монте-Карло). Для этого энергия представляется в виде

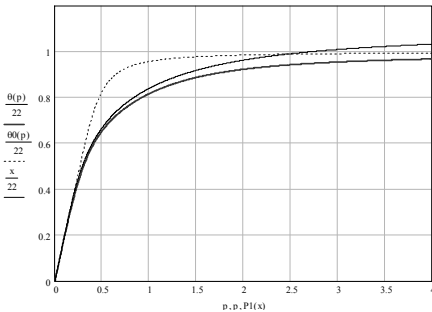
$$U(\alpha) = \sum U(\vec{r}_i) + \exp(-\alpha) \cdot \sum_{i < j} U(\vec{r}_{ij}) \quad (3)$$

Конфигурационные интегралы  $Q_n = \int \exp(U(\vec{r}^n)/kT) \cdot d\vec{r}^n$  будут определяться соотношением:  $Q_n(0) = Q_n(\alpha_{\max}) \cdot \exp(-I_n/kT)$  (4).

Здесь  $I_n = \int_0^{\alpha_{\max}} \bar{U}_{ij}(\alpha, \vec{r}^n) \cdot d\alpha$  - интеграл по параметру от средней энергии парного взаимодействия.

Очевидно, что  $Q_n(\alpha_{\max}) = Q_1^n$  (конфигурационный интеграл идеального газа в полости). Формула (2) принимает вид:

$$\frac{N}{B} = \sum_0^m \frac{n}{n!} \cdot \left(\frac{P \cdot Q_1}{kT}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{I_n}{kT}\right) / \sum_0^m \frac{1}{n!} \left(\frac{P \cdot Q_1}{kT}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{I_n}{kT}\right) \quad (5)$$



Методика расчета изотермы по формуле (5) была проверена на модельном адсорбенте со сферическими полостями и адсорбате с модифицированным потенциалом Леннард-Джонса (6-12, «мягкий» потенциал,  $\beta$ -малый параметр)

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \frac{1}{(r/\sigma)^{12} + \beta} - \frac{1}{(r/\sigma)^6 + 2\beta} \right).$$

Результаты расчетов при  $\varepsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$ ,  $kT = 1$ ,  $\beta = 0,01$  показаны на рисунке. Размер полости  $R = 2\sigma$ . Максимальное число частиц в полости равно 22..

Нижняя кривая – изотерма, рассчитанная по формуле (5). Пунктирная линия – изотерма, рассчитанная по формуле (5) при выключенном парном взаимодействии. Третья (средняя) кривая – изотерма одной полости:

$$P(n) = \frac{n \cdot kT}{Q_1} \exp\left(\frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial I_n}{\partial n}\right) \quad (6)$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Бакаев. К вопросу о статистической термодинамике адсорбционного равновесия для цеолитов. ДАН, 1966, т. 167, № 2, с. 369-372.

## ADSORPTION ISOTHERM. INTEGRATION OVER PARAMETER IN THE MONTE-CARLO METHOD.

A.I. Vlasov

*Pensa State Pedagogical University, vlasovai@bk.ru*

Adsorption isotherm for a homogeneous microporous adsorbent (in the approximation of independence of micropores) was proposed in [1]

$$N/B = \sum_0^m n \cdot \lambda^n \cdot Z_n / \sum_0^m \lambda^n \cdot Z_n \quad (1)$$

For an ideal gas phase the formula (1) can be reduced to

$$N/B = \sum_0^m \frac{n}{n!} \cdot \left(\frac{p}{kT}\right)^n \cdot Q_n / \sum_0^m \frac{1}{n!} \left(\frac{p}{kT}\right)^n \cdot Q_n \quad (2)$$

The configuration integrals can be calculated by integrating the parameter "off" pair interaction (using the Monte Carlo method). For this case the energy can be represented as

$$U(\alpha) = \sum U(\vec{r}_i) + \exp(-\alpha) \cdot \sum_{i<j} U(\vec{r}_{ij}) \quad (3)$$

In this case, the configuration integrals  $Q_n = \int \exp(U(\vec{r}^n)/kT) \cdot d\vec{r}^n$  will be determined by the formula,

$$Q_n(0) = Q_n(\alpha_{\max}) \cdot \exp(-I_n/kT) \quad (4)$$

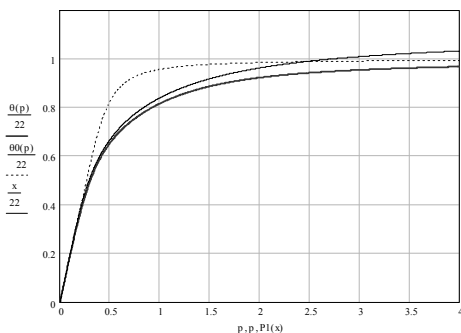
where  $I_n = \int_0^{\alpha_{\max}} \bar{U}_{ij}(\alpha, \vec{r}^n) \cdot d\alpha$  is an integral to the parameter of the average energy of pair interaction.

Obviously,  $Q_n(\alpha_{\max}) = Q_1^n$  (the configuration integral of ideal gas in the cavity).

The equation (2) becomes

$$N/B = \sum_0^m \frac{n}{n!} \cdot \left(\frac{p \cdot Q_1}{kT}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{I_n}{kT}\right) / \sum_0^m \frac{1}{n!} \left(\frac{p \cdot Q_1}{kT}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{I_n}{kT}\right) \quad (5)$$

The method of calculation of the isotherm according to the formula (5) was tested on a model adsorbent with spherical cavities and the adsorbate with a modified Lennard-Jones potential (6-12, "soft" potential,  $\beta$  - a small parameter)



$$U(r) = 4\varepsilon \left( \frac{1}{(r/\sigma)^{12} + \beta} - \frac{1}{(r/\sigma)^6 + 2\beta} \right) \quad (6)$$

The results of calculations for  $\varepsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$ ,  $kT = 1$ ,  $\beta = 0,01$  are shown in Fig. The size of the cavity is  $R = 2\sigma$ . The maximum number of particles in the cavity is 22. The lower curve is the isotherm calculated by the formula (5). The dashed line is the isotherm calculated by the formula (5) in the absence of the pair interaction. The third (middle) curve is the isotherm of one cavity:

$$P(n) = \frac{n \cdot kT}{Q_1} \exp\left(\frac{1}{kT} \cdot \frac{\partial I_n}{\partial n}\right) \quad (7)$$

### REFERENCE

1. V.A. Bakaev. On the statistical thermodynamics of adsorption equilibrium for the zeolites. DAN, 1966, v. 167, №2, p. 369-372.

## ТЕОРИЯ РЕАЛЬНОЙ АДсорбЦИИ

Макаревич Н. А.

Национальная академия наук Беларуси, ИОНХ. Минск. Беларусь. E-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

Теория реальной адсорбции (ТРА) является обобщенной теорией адсорбции ограниченного объема (пора) и поверхностного слоя конечной толщины (монослой). ТРА вытекает из уравнений состояния идеального  $\Phi = PV = nRT$  (1) и реального газа  $\Phi^* = P^*V = n^*RT = g nRT$  (2). Здесь  $g = n^*/n$  – обобщенный критерий (коэффициент) неидеальности (Н.А.Макаревич), как функция от относительного реального и идеального количества молей в системе. Количество молей в системе может меняться в результате протекания реальных процессов межчастичного взаимодействия (ассоциация, кластеризация, ..., т.е. упорядочения элементов системы) и межчастичного отталкивания (диссоциация, распад, ... т.е. разупорядочения элементов системы). Оба процесса протекают одновременно:  $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$  (3), где  $\beta_{ord}$  – суммарная доля (термодинамическая вероятность) упорядоченных (связанных между собой) элементов системы,  $\alpha_{nord}$  – суммарная доля (термодинамическая вероятность) разупорядоченных (несвязанных между собой) элементов системы. В реальных системах, включая адсорбцию,  $g$  отслеживает конкурентные (противоположные по знаку) процессы: *порядок*  $\leftrightarrow$  *хаос*; *притяжение*  $(-)$   $\leftrightarrow$  *отталкивание*  $(+)$ ; *сжатие*  $(-)$   $\leftrightarrow$  *расширение*  $(+)$  и т.д., и определяется отношением фактического (реального) числа упорядоченных и неупорядоченных элементов системы к теоретическому.  $\Phi$  и  $\Phi^*$  – функции состояния идеального и реального газа пропорциональные давлению  $P$  и  $P^*$  соответственно;  $n$  и  $n^*$  – количество молей идеального и реального газа;  $V, R, T$  – объем, универсальная газовая постоянная, абсолютная температура.

Из ТРА вытекает осмотическая теория адсорбции (ОТА) – В.В.Серпинский, Б.П.Беринг, Т.С.Якубов. ОТА – уравнение состояния адсорбционной фазы непосредственно связано с осмотическим равновесием и является аналогом уравнения реального газа:  $\Phi^* = \pi W = g^* n_m RT$  (4). Здесь  $\Phi^*$  – функция состояния реальной адсорбционной системы пропорциональная осмотическому давлению вакансионного раствора  $\pi$ . Для пористых адсорбентов  $\pi$  – действующее реальное давление в адсорбционном объеме  $W$ , для непористых  $\pi$  – двумерное давление (тогда вместо  $W$  выступает поверхность  $S$ ),  $g^*$  – осмотический коэффициент вакансий. Вакансиями в адсорбционной системе служат элементы пустого пористого пространства и поверхностного слоя конечной толщины,  $n_m$  – предельное количество молей в ограниченном пространстве.

В теории адсорбции газов, паров и жидкостей на микропористых адсорбентах при высоких давлениях (В.В.Серпинский, А.А.Фомкин, А.В.Твардовский), деформация адсорбента связана с коэффициентом сжимаемости (расширения)  $Z$ . Уравнение состояния можем представить в виде:  $\Phi^* = \pi W = Z n_m RT$  (5). В уравнениях (4) и (5) коэффициенты  $g^*$  и  $Z$  выполняют те же функции, что и  $g$ , физический смысл которого раскрывает уравнение (3).

Таким образом, построение общей теории реальной адсорбции (ТРА) сводится к введению критерия  $g$  в соответствующие уравнения для идеальной адсорбции.



## THE THEORY OF REAL ADSORPTION

N.A. Makarevich

*National academy of Sciences of Republic Belarus, Minsk. Belarus.*

*E-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)*

The theory of real adsorption (TRA) is the generalized theory of adsorption of the limited volume it (is time) also a blanket of a final thickness (monolayer). TRA follows from the equations of a condition ideal

$$\Phi = PV = nRT \quad (1)$$

and real gas

$$\Phi^* = P^*V = n^*RT = g nRT \quad (2)$$

Here  $g = n^*/n$  is the generalized criterion (factor) non ideality (N.A.Makarevich), as function from relative real and ideal quantity of moths in system. Dominant role in the theory carries out GNF. GNF is the general non-ideality factor (criterion) of thermodynamic systems

$$g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord} \quad (3)$$

where  $\beta_{ord}$  is summary a fraction (thermodynamic probability) ordered (connected among themselves) system elements and  $\alpha_{nord}$  is summary a fraction (thermodynamic probability) non ordered (untied among themselves) system elements. In real systems, including adsorption,  $g$  traces competitive (opposite on a sign) processes: an order  $\leftrightarrow$  chaos; an attraction  $(-)$   $\leftrightarrow$  pushing away  $(+)$ ; compression  $(-)$   $\leftrightarrow$  expansion  $(+)$  etc., also is defined by the relation of actual (real) number of the ordered and disorder elements of system to the theoretical.  $\Phi$  and  $\Phi^*$  are functions of a condition of ideal and real gas proportional to pressure  $P$  and  $P^*$  accordingly;  $n$  and  $n^*$  are quantity of particles of ideal and real gas;  $V$  is volume,  $R$  is a universal gas constant,  $T$  is absolute temperature.

Construction of the general theory of real adsorption is reduced to introduction of the generalized criterion  $g$  (factor, multiplier) in the corresponding equations for ideal adsorption. From TRA the osmotic theory of adsorption (OTA) (V.V. Serpinsky, B.P. Bering, T.S. Jakubov) and the theory compressibility of adsorbents (TCA) (V.V. Serpinsky, A.A. Fomkin, A.V. Tvardovsky) follows.

In the report appendices of the theory to real systems adsorption are considered.

The theory of real adsorption (TRA) is the generalised theory of adsorption of the limited volume it (is time) also a blanket of a final thickness (monolayer).

## ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ НА МИКРОКРИСТАЛЛАХ

Е.Е. Гвоздева, В.Н. Комаров, Ю.К. Товбин,  
ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова»,  
Москва, 105064, пер. Обуха 3-1, 12, стр. 6; e-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Адсорбционные процессы в ультрадисперсных системах сильно зависят от степени дисперсности, характера спекание дисперсных материалов и типа пористых структур с разной степенью спрессованности. С уменьшением размера частиц дисперсных материалов и размера пор все более существенными становятся эффекты флуктуации, поэтому вопрос о роли флуктуаций плотности при адсорбции смесей на неоднородных поверхностях является ключевым при рассмотрении поверхностных процессов на микрокристаллах.

В работе разработаны основы флуктуационной равновесной теории адсорбции молекул в микрогетерогенных системах с учетом атомарного строения открытых поверхностей и стенок пор. Процесс адсорбции рассматривается в большом каноническом ансамбле. Величина участка поверхности, находящейся на грани, содержит число адсорбционных центров в диапазоне от 10 до  $10^5$ . Это позволяет «заглянуть вглубь» малой системы, которая является подсистемой макроскопической системы, и проанализировать роль возрастания флуктуаций при уменьшении размера системы.

Исследовано влияние ограниченности площади граней микрокристаллов и равновесных флуктуаций на характеристики селективности при адсорбции бинарных смесей молекул, протекающих на частицах нанометрового диапазона.

Обсуждается влияние флуктуаций плотности адсорбированных молекул на парциальные изотермы адсорбции. Рассмотрена процедура расчета флуктуаций плотности на неоднородных микрочастицах, имеющих разные грани, отличающиеся энергиями связи молекул с поверхностью. Получено, что наибольшее влияние флуктуаций плотности проявляется при малых заполнениях каждой грани частицы, что проявляется на всех характеристиках поверхностных процессов.

Рассмотрено влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами на вид изотерм в приближениях среднего поля и квазихимическом приближении, учитывающем корреляционные эффекты. В первом случае влияние латеральных взаимодействий проявляется при ультра-малых и высоких степенях заполнения, а во втором случае в области малых и больших заполнений латеральные взаимодействия формируют «фон», на котором основной вклад вносят разные неоднородные центры.

Селективность поверхностных процессов имеет важное влияние при интерпретации экспериментальных данных на малых частицах. Такого рода вопросы возникают в практических ситуациях при рассмотрении свойств активных кластеров в катализе, химических сенсорах, и других аналогичных системах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00035a).*

## DENSITY FLUCTUATIONS INFLUENCE ON SELECTIVITY OF MIXES ADSORPTION ON MICROCRYSTALS

E. E. Gvozdeva, V.N. Komarov, Yu.K. Tovbin

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 105064, per.Obukha 3-1, 12, building 6;  
E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Adsorption processes in ultradisperse systems strongly depend on degree of dispersion, character sintering of disperse materials and type of porous structures with different degree of compression. With reduction of the size of particles of disperse materials and the size of a pores more and more essential there are fluctuation effects, therefore a question on a role of the density fluctuations at mixes adsorption on non-uniform surfaces is key by consideration of surface processes on microcrystals.

In the given work molecular theory, based of the equilibrium fluctuation theory for molecules adsorption in microheterogeneous systems taking into account an atomic structure of open surfaces and walls of a pore, is developed. Adsorption process is considered in the grand canonical ensemble. The crystal surface side contains number of the adsorption centres in a range from 10 to  $10^5$ . It allows «to glance deep into» small system which is a subsystem of macroscopical system, and to analyse a role of increase of fluctuations at reduction of a size of the system.

Influence of limitation of the area of sides of microcrystals and equilibrium fluctuations on selectivity characteristics is investigated at adsorption of binary mixes of the molecules proceeding on nano-sizes particles.

Influence of the density fluctuations for the adsorbed molecules on partial adsorption isotherms is discussed. Procedure of calculation of the density fluctuations on the non-uniform microparticles having different sides with differing energies adsorption of molecules on a surface, was considered. It was received, that the greatest influence of fluctuations of density is shown at small fillings of each side that change all characteristics of surface processes.

Influence of the lateral interactions between the adsorbed molecules on a behavior of adsorption isotherms in approximations of the average field and the quasichemical approach, which taking into account correlation effects, have been considered. In the first case influence of the lateral interactions is shown at ultra-small and high degrees of fillings, and in the second case in the field of small and big fillings латеральные interactions form "background" on which the basic contribution is brought by the different non-uniform centres.

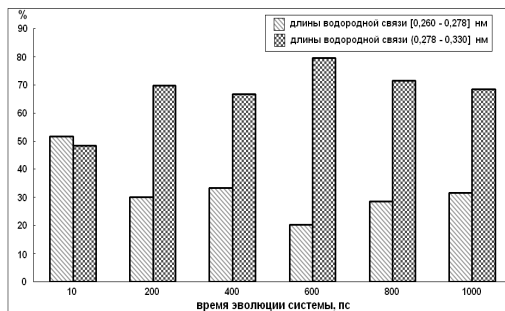
Selectivity of surface processes has the important influence at interpretation of experimental data on small particles. Such questions arise in practical situations by consideration of properties active clusters in катализе, chemical sensor controls, and other similar systems.

*Work is fulfilled at RFBR support (the project № 09-03-00035a).*

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТА СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В Na-ФОРМЕ

Л.С. Нечаева, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев  
ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», 394006 Воронеж, Университетская  
пл., 1, E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru; bev5105@yandex.ru

На основании квантово-химического моделирования установлено наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами в оптимизированной структуре сульфокатионообменника, что позволяет сделать заключение о том, что удержание ионов в данной системе осуществляется не только за счет электростатического взаимодействия фиксированного и подвижного иона, но и за счет водородной связи между гидратными оболочками противоионов. Вышеизложенное обуславливает актуальность исследования свойств водородных связей в гидратированных ионообменниках для изучения процессов сорбции в этих системах. В настоящей работе с применением молекулярно-динамического моделирования исследованы параметры Н-связей, образующихся между молекулами воды близи функциональных групп сульфокатионообменника. Исследуемая модель включала в себя два составных повторяющихся звена сульфокатионообменника в Na-форме, помещенных в водное окружение. При моделировании вблизи функциональной группы находилось в среднем 10 – 12 молекул воды, общее количество молекул воды на два звена составляло 66. В качестве начальной структуры фрагмента исследуемой системы выбрана структура с контактной ионной парой. Расчет показал, что с течением времени молекулы воды внедряются между фиксированным и подвижным ионом, т.е. происходит диссоциация ионной пары.



Динамика изменения длин водородных связей в структуре фрагмента сульфокатионообменника в Na-форме. *Левый столбец* – доля Н-связей в гидратированном катионообменнике, длины которых меньше средней длины водородного мостика в воде с ненарушенной структурой (0,278 нм), *правый* – доля Н-связей, длины которых больше, чем в воде с ненарушенной структурой, полученные методом молекулярной динамики при различном времени эволюции системы.

В результате расчета установлено, что длины водородных мостиков между молекулами воды во фрагменте сульфокатионообменника являются динамическими величинами, зависящими от времени. Как видно из рисунка, при времени эволюции системы, большим, чем 200 пс, значительная часть водородных мостиков во фрагменте катионообменника имеет длину, большую, чем в воде с ненарушенной структурой, что свидетельствует об ослаблении Н-связей в исследованном фрагменте по сравнению с таковыми в жидкой воде. Ослабление водородных связей между молекулами воды обусловлено разрушением сетки водородных связей ионообменниками, фиксированные группы которых обладают отрицательным типом гидратации. Причем расчет показал, что даже в случае положительного типа гидратации катиона в исследованной системе, совместное воздействие катиона и аниона на структуру воды является разрушающим. Таким образом, разрушающее действие отрицательно гидратированного аниона преобладает над ориентирующим действием положительно гидратированного катиона.

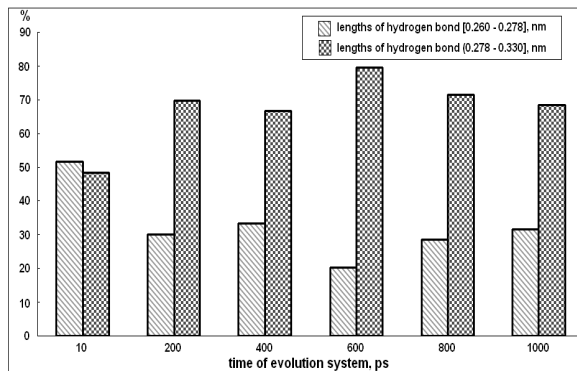
## MOLECULAR-DYNAMIC SIMULATION OF STRUCTURE FRAGMENT SULFO CATION-EXCHANGER IN THE NA-FORM

L.S. Nechaeva, E.V. Butyrskaya, V.A. Shaposhnik, V.F. Selemenev  
Voronezh State University

394006 Voronezh, Universitetskaya pl. 1

E-mail: [lsnechaeva06@yandex.ru](mailto:lsnechaeva06@yandex.ru); [bev5105@yandex.ru](mailto:bev5105@yandex.ru)

On the basis of quantum-chemical simulation the presence of water molecules between the fixed and mobile ion in the optimized structure of sulfo cation-exchanger is established, that allows to make the conclusion that the keeping of ions in the given system is carried out not only at the expense of electrostatic interaction of the fixed and mobile ion, but also at the expense of hydrogen bonds between hydrated shells of counter-ion. Above-stated causes topicality of research of properties of hydrogen bonds in hydrated exchangers for study of processes sorption in these systems. In the present work with application of molecular-dynamic simulation the parameters of H-bonds formed between water molecules near functional groups sulfo cation-exchanger are investigated. The researched model included two compound repeating links of sulfo cation-exchanger in the Na-form placed in a water environment. At the simulation near to functional group there were on the average 10 - 12 water molecules, total of water molecules on two links was 66. The structure with contact ion pair is chosen as initial structure of the fragment of researched system. The calculation has shown, that with current of time water molecules penetrate between the fixed and mobile ion, i.e. occurs dissociation of the ion pair.



Dynamics of change of lengths of hydrogen bonds in fragment structure sulfo cation-exchanger in the Na-form.

*The left column - share of H-bonds in the hydrated exchanger, which lengths are less than average length of the hydrogen bridge in water with the undisturbed structure (0.278 nanometers), right column - share of H-bonds, which lengths are more than in water with the undisturbed structure received by the molecular dynamics method at various time of evolution system.*

As a result of calculation is established that the lengths of hydrogen bridges between water molecules in the fragment sulfo cation-exchanger are dynamic magnitude, time-dependent. As it is visible from figure, at time of evolution of system, greater than 200 ps, the significant part of hydrogen bridges in the fragment cation-exchanger has length large, than in water with the undisturbed structure, that indicates to easing of H-bonds in the investigated fragment in comparison with those in liquid water. The easing of hydrogen bonds between water molecules is caused by destruction of a grid of hydrogen bonds of cation-exchanger fixed groups which have a negative type hydration. And the calculation has shown what even in case of positive type hydration of cation in the investigated system, the combined influence cation and anion on structure of water is destroying. Thus, the destroying action of negatively hydrated anion prevails above focusing action of positively hydrated cation.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Т.Ю. Афонина, Е.В. Кудрявцева, О.И. Рандин, О.В. Дударева  
 Иркутский государственный технический университет  
 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, тел.(3952)405-763,  
 e-mail: [taf-afonina@yandex.ru](mailto:taf-afonina@yandex.ru)

Процесс сорбции ионов металлов из растворов можно представить в виде математической модели, связывающей величину адсорбции с независимыми переменными – концентрацией, температурой и временем:  $A = f(c, T, \tau)$  (1)

Методика построения модели адсорбции комплексного иона  $[Ag(CN)_2]^-$  из раствора  $Na[Ag(CN)_2]$  предусматривает несколько вариантов итоговых уравнений, из которых затем выбирают наиболее удачное, полностью адаптированное к изучаемому процессу. Полученные уравнения могут быть использованы для проектирования технологических процессов адсорбции в заданных внешних условиях.

В основе четырехпараметрического уравнения (1) лежат зависимости типа:  $A = f(c)$  (2);  $A = f(c, T)$  (3);  $A = f(\tau)$  (4) и  $A = f(\tau, T)$  (5).

Исходными данными для уравнения (2) и (4) являлись экспериментальные данные адсорбции из модельных растворов на твердых адсорбентах, полученные в лабораторных условиях. Математическая обработка первичных результатов экспериментов позволяет найти коэффициенты ( $a_i$ ) зависимости типа:

$$A = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 \quad (6) \quad \text{и} \quad A = a_0 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 \quad (7)$$

Для вывода уравнений (2) и (4) был выбран метод наименьших квадратов.

В табл.1 представлены массивы точек аппроксимационных кривых зависимости (2) и (4), полученных при температурах 293, 313 и 333 К.

Таблица 1

Исходные данные моделирования процесса адсорбции на сорбенте АД-05-2

Время $\tau$ , мин	Температура, К					
	293		313		333	
	Концентрация, С, г-ион/л	Ёмкость, А, г-ион/г	Концентрация, С, г-ион/л	Ёмкость, А, г-ион/г	Концентрация, С, г-ион/л	Ёмкость, А, г-ион/г
10	0,0033	0,0494	0,0057	0,0688	0,0056	0,0563
20	0,0071	0,0938	0,0132	0,1063	0,0096	0,0813
40	0,018	0,1436	0,0262	0,1313	0,019	0,105
60	0,0241	0,1569	0,0275	0,1375	0,028	0,1119
80	0,0243	0,1581	0,0275	0,1375	0,0291	0,1163

Адекватность полученных уравнений к изучаемому процессу определяли по величине среднего стандартного отклонения. Значение ёмкости, рассчитанное по (2) и экспериментальное сравнивали между собой по формуле:  $\bar{\delta} = \frac{(\sum (A_{расч} - A_{изм}) / A_{изм}) \cdot 100}{n}$

где  $\bar{\delta}$  – среднее стандартное отклонение;  $A_{расч}$  и  $A_{изм}$  – расчётная и измеренная ёмкости;  $n$  – число измерений в диапазоне температур от 5 до 90 минут.

Для адекватных моделей  $\bar{\delta}$  не должна превышать 10%, в нашем случае усредненные значения относительного отклонения расчетной ёмкости от экспериментальной не превышают 4,5%, что свидетельствует об адекватности математических зависимостей реальному процессу адсорбции и подтверждает правильность выбранного подхода к расчету эмпирических коэффициентов ( $a_i$ ) уравнений (6) и (7).

## THE MODELING OF SILVER IONS ADSORPTION ONTO THE CARBON SURFACE

T.Yu. Afonina<sup>1</sup>, Ye.V. Kudryavtseva<sup>2</sup>, O.I. Randin<sup>2</sup>, O.V. Dydareva<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Irkutsk Research Institute of Precious and Rare Metals and Diamonds,  
<sup>2</sup> National Research Irkutsk State Technical University  
 38, Gagarina blvd., Irkutsk, 64025, e-mail: tafonina@irgiredmet.ru

The process of metals ions adsorption from solutions can be given as a mathematical model, which connects the adsorption value with independent variables-concentration, time and temperature:  $A=f(c, T, \tau)$  (1).

Several options of overall equations are used to build the model of complex ion  $[Ag(CN)_2]^-$  adsorption from  $Na[Ag(CN)_2]$  solution. Then, the best equation, which is fully adapted to the process studied is chosen. The equations calculated can be used to design adsorption flowsheet under given external conditions. Four-parameter equation (1) is based on these types of correlations:

$$A = f(c) \quad (2); \quad A = f(c, T) \quad (3); \quad A = f(\tau) \quad (4) \quad \text{и} \quad A = f(\tau, T) \quad (5).$$

The test data on adsorption from model solutions on solid adsorbents which were obtained in the laboratory is used as the initial data for equations (2) and (4). Mathematical treatment of the primary results of the tests allows to find coefficients ( $a_i$ ) of the type:

$$A = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 \quad (6) \quad \text{и} \quad A = a_0 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 \quad (7)$$

Least-square method was chosen to derive equations (2) and (4).

The dots array from the correlation curves (2) and (4) obtained at the temperature of 293, 313 and 333K are given in Table 1.

Table 1. The initial data to model the adsorption process using adsorbent.

Time $\tau$ , min	Temperature, K					
	293		313		333	
	Concentration, C, g-ion/L	Silver content in the carbon phase, A, g-ion/L	Concentration, C, g-ion/L	Silver content in the carbon phase, A, g-ion/L	Concentration, C, g-ion/L	Silver content in the carbon phase, A, g-ion/g
10	0.0033	0.0494	0.0057	0.0688	0.0056	0.0563
20	0.0071	0.0938	0.0132	0.1063	0.0096	0.0813
40	0.018	0.1436	0.0262	0.1313	0.019	0.105
60	0.0241	0.1569	0.0275	0.1375	0.028	0.1119
80	0.0243	0.1581	0.0275	0.1375	0.0291	0.1163

The adequacy of the equations obtained for the process studied was determined using an average standard deviation value. The value of silver content in the carbon phase was calculated using equation 2 was compared with the test data according to this formula:

$$\bar{\delta} = \frac{(\sum (A_{calc} - A_{meas}) / A_{meas}) \cdot 100}{n}$$

Where  $\bar{\delta}$  is an average standard deviation,  $A_{calc}$  and  $A_{meas}$  are calculated and measured silver content in the carbon phase and  $n$  is the number of measures from 5 to 90 minutes in the temperature range. The value of  $\bar{\delta}$  should not exceed 100% for adequate models. In this case, the average values of relative deviation for silver content in the carbon phase from the test data do not exceed 4.5%. This witnesses to the adequacy of mathematical relation for the actual process and proves the selected approach to calculate empirical coefficients ( $a_i$ ) of equations (6) and (7).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорБЦИИ Н-ГЕПТАНА В МИКРОПОРАХ УГЛЕРОДНОГО АДсорБЕНТА АУК

А.В. Школин, А.Л. Пулин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)*

Вещество, находящееся в микропорах твердых тел, т.е. в поле адсорбционных сил, имеет особое фазовое состояние. При этом адсорбция происходит по механизму объемного заполнения. Однако до настоящего момента исследований состояния адсорбата в микропорах крайне мало. В связи с этим в работе предпринята попытка определения структуры адсорбированного н-гептана в модельных микропорах углеродного адсорбента АУК при температуре 273 К в зависимости от заполнения поры методом молекулярной динамики.

В качестве модели элементарной микропоры адсорбента АУК была принята модель «шайбы», плоские грани, которой образованы двумя слоями графенов. Боковая поверхность «шайбы» открыта для адсорбции. Расстояние между графенами или ширина поры  $X_0 = 0.82$  нм выбрана равной средней эффективной ширине поры определенной по ТОЗМ для адсорбента АУК. Форма и размеры графеновых стенок микропоры выбирали на основе статистических требований к минимальному количеству молекул в анализируемой системе с одной стороны и экономией машинного времени с другой. Была принята форма обеих стенок в виде круга со средним диаметром  $d_0 = 3.88$  нм.

В ячейку моделирования помещали от 5 до 30 молекул н-гептана. Температура системы - 273 К. Расчеты проводились при помощи пакета TINKER с силовым полем OPLS-AA. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 1 фс, мгновенные снимки получали каждые 1000 фс. В работе анализировалось расположение молекул метана в модельной поре адсорбента АУК по ее ширине. Результаты расчета представлены на рис.1.

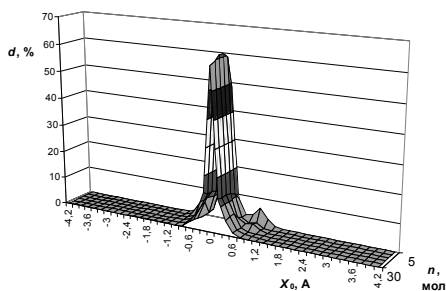


Рис.1. Зависимость плотности вероятности  $d$  расположения молекул по ширине модельной поры  $X_0$  при разных заполнениях  $n$  (от 5 до 30 молекул).

Расчеты показали, что при малых заполнениях – 5...10 молекул н-гептана, молекулы располагаются практически планарно равноудаленно от обеих стенок пор. При дальнейшем увеличении адсорбции, за счет нарастания внутреннего давления в порах, молекулы начинают перестраиваться в новую структуру, в которой часть молекул переходит в пристеночную область. Вследствие этого с нарастанием адсорбции максимум плотности вероятности расположения молекулы по центру поры «размывается».



## MODELING ADSORPTION OF N-HEPTANE IN THE MICROPORES OF CARBON ADSORBENT ACC

A.V. Shkolin, A.L. Pulin, A.A. Fomkin, E.M. Strigenov\*.

*Frumkin institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science,  
Leninskii pr., 31, Moscow, 119991, Russia, e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)*

*\*Bauman Moscow State Technique University, 2-nd Baumanskaya, 5, Moscow, 105005, Russia.*

Substance in the micropores of the solids, i.e. in the field of adsorption forces, has a special phase state. In this case adsorption occurs by the mechanism of volume filling. However, till the moment there are few studies of the condition of the adsorbate in the micropores. In this regard, in the work an attempt to determine the structure of the adsorbed *n*-heptane in model carbon adsorbent micropores AUC at 273 K, depending on the filling of pores by molecular dynamics has been made.

As a model of elementary micropores of the adsorbent AUC was accepted the model of the "puck" with the flat faces formed by two layers of graphene. The lateral surface of the "puck" is open for adsorption. The distance between the graphene and the pore width  $X_0 = 0.82$  nm is chosen equal to the average effective width of the pores defined by the adsorbent TMVF for AUC. The shape and size of the graphene wall micropores selected on the basis of statistical requirements for the minimum number of molecules in a test system, on one side, and the economy of computer time, on the other. The form of both walls was adopted in the form of a circle with an average diameter  $d_0 = 3.88$  nm.

In the simulation cell from 5 to 30 molecules of *n*-heptane were placed. Temperature of the system was equal to 273 K. The calculations were performed using the package TINKER with force field OPLS-AA. An elementary step of integrating the equations of motion was 1 fs snapshots obtained every 1000 fs. We analyzed the location of methane molecules in the adsorbent pore model for the AUC to its width. The calculation results are shown in fig. 1.

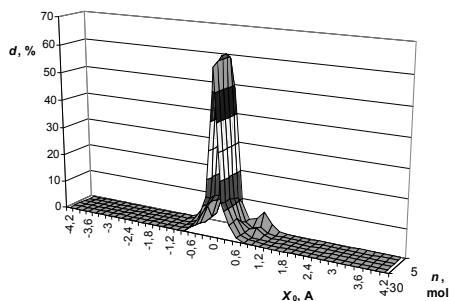


Fig.1. The dependence of the probability density  $d$  location of molecules in the width of the model pore  $X_0$  at various fillings  $n$  (from 5 to 30 molecules).

Calculations showed that at low fillings, corresponding to 5 ... 10 molecules of *n*-heptane, molecules are located nearly equidistant from both planar pore walls. With further increase in adsorption due to increase of internal pressure in the pores, the molecules begin to rebuild a new structure in which the molecules move to the wall region. As a consequence, with the increase of adsorption the maximum probability density location of the molecule in the center of the pore occurs to be "blurred."

## **РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ УГЛЕРОДНЫМИ АДсорБЕНТАМИ**

А.М. Волощук, Г.А. Петухова

*Учреждение РАН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4,  
E-mail: avoloshchuk@rumbler.ru*

Механизм адсорбции молекул воды углеродными материалами привлекает внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Анализ экспериментальных данных и результатов численного моделирования, показывают, что механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах (УА) зависит как от пористой структуры УА, так и химического состояния их поверхности. Закономерности и особенности адсорбции молекул воды на УА в значительной степени обязаны склонностью молекул воды к образованию водородных связей. Поэтому в настоящее время можно считать общепринятым, что во всех случаях адсорбция молекул воды на УА начинается с их взаимодействия с первичными адсорбционными центрами (ПАЦ). Наиболее отчетливо и последовательно представления о роли кислородсодержащих функциональных групп и образования водородных связей в адсорбции молекул воды были сформулированы в работах Пирса и Смита и М.М. Дубинина.

Основной альтернативной следует считать концепцию капиллярно-конденсационного механизма адсорбции паров воды на УА, сформулированной, прежде всего, в ранних работах Дубинина, и развитой в работах Киселева и Джахолы. В этом подходе предполагается образование монослоя молекул воды с последующей полимолекулярной адсорбцией и конденсацией.

В настоящей работе детально рассмотрено развитие представлений о механизме адсорбции молекул воды на непористых и микропористых УА

При анализе механизма адсорбции молекул воды на поверхности непористых УА основное внимание уделено концепции об определяющей роли ПАЦ и образования водородных связей, а также концепции об образовании на поверхности УА мономолекулярного слоя молекул воды, связанных между собой водородными связями. Рассмотрены также концепция о кластерном механизме адсорбции молекул воды на гидрофильных центрах гидрофобных адсорбентов и концепция двухстадийного механизма адсорбции, основанная на существовании на поверхности (и в порах) УА двух состояний воды: «растянутой» жидкости воды и воды, занимающей промежуточное положение между жидкостью и газом.

При анализе адсорбции молекул воды на активных углях кроме упомянутых выше концепций рассмотрен капиллярно-конденсационный механизм адсорбции, представление о зависимости плотности адсорбированных молекул не только от гидростатического давления сжатия, но и от соотношения между геометрическими характеристиками микропор и молекул адсорбата, а также подход, основанный на теории объемного заполнения микропор, разработанной школой Дубинина.

Отдельно рассмотрены особенности адсорбции молекул воды в ультрамикропористых (молекулярно-ситовых) УА. Анализ экспериментальных данных и результатов моделирования позволил сделать вывод, что механизм адсорбции молекул воды на таких УА аналогичен механизму адсорбции на изолированных ПАЦ на непористой углеродной поверхности. Адсорбированные молекулы воды образуют в таких порах двумерные кластеры (циклические структуры) с числом молекул 4–6.

## EVOLUTION OF CONCEPTS ON THE ADSORPTION MECHANISM OF WATER MOLECULES ON CARBON ADSORBENTS

A.M. Voloshchuk, G.A. Petukhova

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Leninsky prospect, 31, E-mail: avoloshchuk@rambler.ru*

The mechanism of water molecules adsorption on carbon materials draws attention of researchers throughout many decades. The analysis of experimental data and results of numerical simulation, show that the mechanism of adsorption of water molecules on carbon adsorbents (CA) depends as on porous structure of CAs, and a chemical state of their surface. Regularities and peculiarities of adsorption of water molecules on CA is largely obliged by tendency of water molecules to formation of hydrogen bonds. Therefore now it is possible to consider standard that in all cases adsorption of water molecules on CA begins with their interacting with primary adsorption centers (PAC). Most clearly and successively representations about a role of oxygen-containing functional groups and formation of hydrogen bonds in adsorption of water molecules have been formulated in C. Pierce and R.N. Smith and M.M. Dubinin papers.

The concept of capillary-condensation mechanism of adsorption of water vapors on CA, formulated, first of all, in Dubinin's early papers, and developed in Kiselev's and Juhola's publications should consider as basic alternative conception. In this approach formation of a monolayer of water molecules with the subsequent multimolecular adsorption and condensation is supposed.

In the study evolution of concepts on the mechanisms of water molecules adsorption on nonporous and microporous CA is considered in detail.

At the analysis of the mechanism of adsorption of water molecules on a surface of nonporous CA the basic attention is given to the concept about principal role of PACs and formation of hydrogen bonds, and also the concept about formation on CA surface of a monomolecular layer of water molecules related among themselves by hydrogen bonds. The concepts about cluster mechanism of water molecules adsorption on hydrophilic centers of hydrophobic adsorbents and the of the two-stage mechanism of the adsorption, grounded on existence on a CA surface (and in pores) two states of water: the "stretched" fluid of water and the water which are intermediate between a fluid and gas are considered as well.

At the analysis of adsorption of water molecules on active carbons except mentioned above concepts of the adsorption mechanism, a notion about dependence of density of the adsorbed molecules not only on hydrostatic pressure of squeezing, but also on a relationship between geometrical characteristics of micropores and adsorbate molecules must be taken into account. The approach grounded on the Dubinin's theory for the volume filling of micropores is considered as well.

Features of adsorption of water molecules in ultramicroporous (molecular-size CA) are separately analyzed. The analysis of experimental data and results of numerical simulations allowed to draw a conclusion that the mechanism of adsorption of water molecules in such CA is analogous to the adsorption mechanism on isolated PAC on nonporous carbon surface. The adsorbed molecules of water form in such pores two-dimensional clusters (ring structures) with number of molecules 4–6.

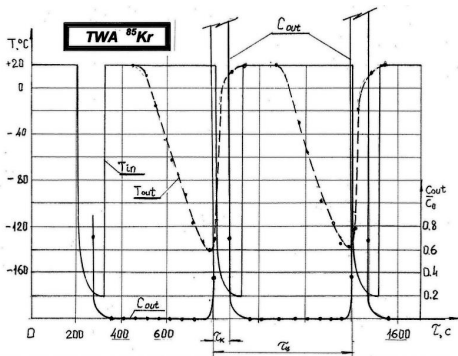
## ТЕРМОВОЛНОВАЯ АДСОРБЦИЯ

В.П. Харитонов

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э.Баумана  
107005, Москва, 2-я Бауманская улица, 5, кафедра Э-10, Тел.: (+7903)7903607, Факс:  
(+7495)346 4111, e-mail: vpk@df.ru

Термоволновой адсорбцией (ТВА) мной назван энергосберегающий технологический процесс неізотермической адсорбции при движении по неподвижному слою адсорбента температурных волн под действием тока газа или жидкости. В определённом смысле ТВА является частным случаем хроматермографии. Одной из областей промышленного применения ТВА является удаление и концентрирование вредных или ценных микропримесей из газовых смесей.

Принцип действия ТВА иллюстрирован примером удаления криптона из атмосферного воздуха и его одновременного концентрирования. Технологический процесс очень прост: через неподвижный слой активного угля непрерывно пропускают атмосферный воздух; на входе в адсорбер его периодически охлаждают до минус 180°С. На выходе из адсорбера, см. рис., большую часть цикла выходит воздух с пониженным содержанием криптона, остальное время отводят концентрат. Степень очистки воздуха от криптона и степень его концентрирования оценивали методом «меченых атомов» с помощью радиоактивного изотопа криптона <sup>85</sup>Kr (почти чистый бета-излучатель с периодом полураспада 10,3 года). Средняя степень очистки и средняя степень концентрирования взаимосвязаны и в определённых пределах зависят от нашего выбора. В данном конкретном примере степень очистки превышает 1000 раз (начальная концентрация криптона в атмосферном воздухе в этом опыте была равна  $1,15 \cdot 10^{-6}$  по объёму), степень концентрирования равна примерно 10.



Методы расчёта динамики температурных конвективных волн были разработаны и опубликованы автором как обобщение решений задач Анцелиуса-Шумана.

Приведены методы расчёта температурных волн для импульсного (кратковременного) охлаждения, нагрева слоя и комбинации этих процессов.

Предложены способы полезного использования явления асимметрии температурных волн, обнаруженной в ходе настоящего исследования.

Рассмотрены приёмы повышения энергоэффективности процесса за счёт рекуперации тепла (холода) температурной волны: реверсивная ТВА, разделение зон тепло- и массопередачи на несорбирующих теплоёмких вставках в слое адсорбента и другие. Рассмотрены математические модели ТВА, краевые задачи и методы их решения. Предложено использовать в расчётах ТВА в качестве термического уравнения адсорбции непрерывную «гладкую» функцию двух переменных, составленную из уравнения Ленгмюра (область малых концентраций) и уравнения по ТОЗМ (область средних и высоких концентраций). Методика получения такого термического уравнения иллюстрирована аппроксимацией экспериментальных данных М.М.Дубинина и В.А.Астахова по адсорбции метана на цеолите L (1970-1971 г.г.).

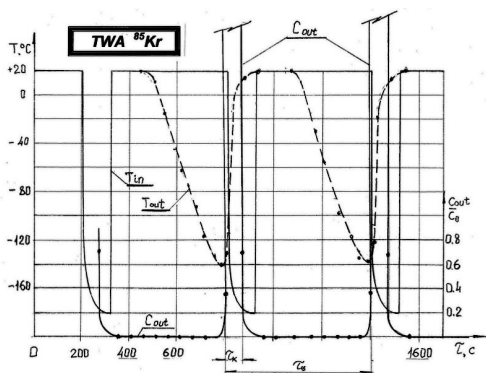
## THERMOWAVE ADSORPTION

V.P. Kharitonov

*Bauman Moscow State Technical University 107005, Moscow, 2-Bauman Street, 5, Dept. E-10, Tel.: (+7 903) 790 3607, Fax: (+7 495) 346 4111, e-mail: vpk@df.ru*

The energysaving process of nonisothermal adsorption in the fixed layer of adsorbent with the temperature waves moving under the influence of gas flow was named by me as thermowave adsorption (TWA). In a some sense, TWA is a particular case of chromatography. One of the industrial applications TWA is the removal and concentration harmful or/and valuable impurities from gas mixtures.

The principle of operation TWA is illustrated in the example of removal of Krypton from the air and its simultaneous concentration. The technological process is very simple: through a fixed bed of activated carbon is continuously passed the air; the air cooled periodically to minus 180°C at the adsorber inlet. At the exit of the adsorber, see Fig., the air coming out at a very low concentration of Krypton during the greater part of the cycle. The concentrate comes from the adsorber during the short part of the cycle. The degree of the purification of air from Krypton and the degree of it's concentration was evaluated by "Radioactive tracing" - isotope krypton  $^{85}\text{Kr}$  (almost pure beta-emitter with a half life of 10.3 years). The average degree of purification and the average degree of concentration are related and depend on our choice. In this example, the degree of purification is over 1000 (the initial concentration  $C_0$  of Krypton in the example is equal  $1.15 \cdot 10^{-6}$  by volume), the degree of concentration is about 10.



Methods of calculating of the thermal convection waves methods have been developed and published by me as a generalization of A.Anzelius&T.Schuman's task.

The formulas are given for calculating of temperature waves for pulsed heating, cooling layer and the combination of these processes.

It was shown how to use the asymmetry of temperature waves observed in this study to improve the parameters of TWA.

The author considered the technological ways to improve the energy efficiency of the process due to recovery heat (or cold), accumulated temperature wave: reverse TWA, a separation of zones of heat and mass transfer on the non-adsorption heat capacity pieces, and others. It was considered the mathematical models of TWA, boundary value problems and the recommended methods of it's solutions. It was proposed to use the thermal equation of adsorption as continuous "smooth" function of two variables, consisting of the Langmuir equation (the low concentrations) and the equation of TOZM (middle and high concentrations). The procedure is illustrated by the example of fitting the experimental data of M.M. Dubinin and V.A. Astakhov (adsorption of methane on zeolite L, 1970 - 1971).

It was shown how to use the asymmetry of temperature waves observed in this study to improve the parameters of TWA.

The author considered the technological ways to improve the energy efficiency of the process due to recovery heat (or cold), accumulated temperature wave: reverse TWA, a separation of zones of heat and mass transfer on the non-adsorption heat capacity pieces, and others. It was considered the mathematical models of TWA, boundary value problems and the recommended methods of it's solutions. It was proposed to use the thermal equation of adsorption as continuous "smooth" function of two variables, consisting of the Langmuir equation (the low concentrations) and the equation of TOZM (middle and high concentrations). The procedure is illustrated by the example of fitting the experimental data of M.M. Dubinin and V.A. Astakhov (adsorption of methane on zeolite L, 1970 - 1971).

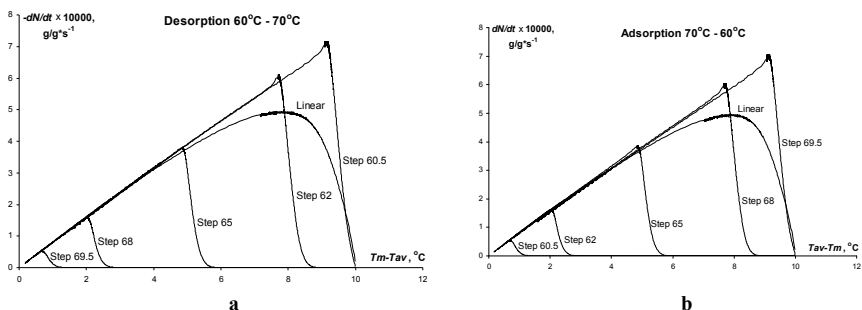
## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ РАВНОВЕСНОЙ КРИВОЙ СОРБЦИИ НА МАКРОКИНЕТИЧЕСКУЮ СКОРОСТЬ СОРБЦИИ НА ОТДЕЛЬНОМ ЗЕРНЕ

Б.Н. Окунев<sup>а</sup>, Ю.И. Аристов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Воробьевы Горы, Москва, 119992,

<sup>б</sup>Институт катализа им. Г.К. Бореского, Пр. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, E-mail: okunev@tech.chem.msu.ru, aristov@catalysis.ru

Для синтеза новых сорбционных материалов, обеспечивающих наиболее эффективную работу холодильных машин, рассмотрена динамика сорбции с различными формами равновесной кривой сорбции: в виде ступеньки, линейные, экспоненциальные. Использовалась математическая модель совмещенного тепло-массопереноса на отдельном зерне адсорбента, которое находится на металлической терморегулируемой подложке. Температура подложки менялась скачком, от 60°C до 70°C (десорбция) и от 70°C до 60°C (адсорбция). Рассчитывались и проанализированы нестационарные профили температуры, давления и локальной адсорбции внутри сферического зерна. Во многих случаях рассчитанное значение влагосодержания в зерне хорошо описывается экспоненциальной функцией вплоть до безразмерных конверсий 0.6-0.7. Однако значительные отклонения наблюдаются при больших значениях конверсии. Установлено, что характеристическое время сорбции  $\tau$  сильно зависит от формы изобары сорбции. Наиболее быстрые процессы сорбции происходят при изобарах, имеющих ступеньку при начальной температуре процесса, т.к. в этом случае движущая сила теплопереноса является максимальной. Показано, что для изобары в форме ступеньки скорость сорбции пропорциональна разности температуры подложки и температуры скачка на изобаре.



Зависимость скорости десорбции (а) и адсорбции (б) от движущей силы теплопереноса изобар различной формы.  $T_{av}$  – средняя температура зерна.  $T_m$  – температура металлической подложки.

## EFFECT OF ISOBAR SHAPE ON THE DYNAMICS OF WATER SORPTION ON A SINGLE POROUS GRAIN

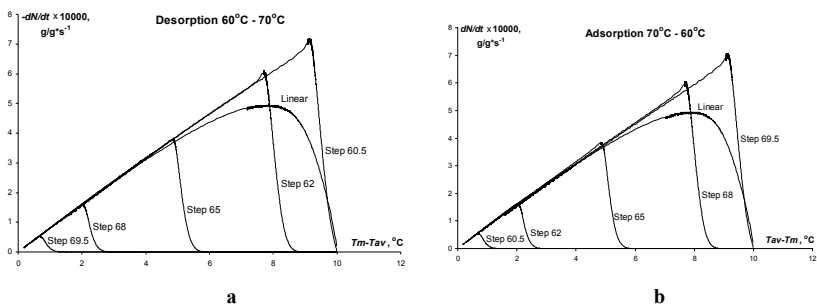
B.N. Okunev<sup>a</sup>, Yu.I. Aristov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Moscow State University, Chemical Department, Vorobiev Gori, Moscow, 119992, Russia

<sup>b</sup>Boriskov Institute of Catalysis, Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

E-mail: okunev@tech.chem.msu.ru , E-mail: aristov@catalysis.ru

Various adsorbent isobar shapes to increase the efficiency of adsorption cooling units are considered. We have used a mathematical model of coupled heat and mass transfer in a spherical adsorbent grain which is in thermal contact with a metal plate subjected to a fast temperature jump/drop (from 60°C to 70°C and back). Model isobars of the water sorption (step-like, linear and exponential) are tested to elucidate the effect of the isobar shape. The temporal evolution of radial profiles of the temperature, pressure and adsorbed water concentration inside the grain is calculated and analyzed. In the majority of cases, the calculated dependences of the average water uptake/release on time can be satisfactorily described by an exponential function up to the dimensionless conversions of 0.6-0.7. Significant deviations are observed at larger conversions. The characteristic sorption time  $\tau$  is found to be strongly dependent on the isobar shape. The fastest adsorption and desorption processes are found for the step-like isobar with the step positioned at the initial process temperature because in this case the driving force for heat transfer is maximal. For step-like isobars, the ads-/desorption rate constants are found to be linear functions of the difference between the heat source (sink) temperature and the temperature of the isobar step.



Desorption (a) and adsorption (b) rates as a function of the instant driving force for the isobar various shapes. Average grain temperature –  $T_{av}$ . Metal plate temperature –  $T_m$ .

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФОРМИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ БИ- И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДсорбЕНТОВ

Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.*

*E-mail: socolova@phycha.ac.ru*

Анализ литературных данных показал, что поверхность биметаллических наносистем изучается как теоретическими, так и экспериментальными методами в основном для монокристаллов. Что же касается нанесенных высокодисперсных систем, то эти объекты исследуются в большей степени экспериментально.

В работе подробно рассматриваются основные стадии синтеза и факторы, влияющие на формирование би- и полиметаллических наночастиц. В качестве методов исследования использовались электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) и пропускания, рентгенография (Г.М. Плавник, Т.П. Пурыева) и разработанный нами метод адсорбционно-спектрального тестирования поверхности, использованный в совместных работах с Р.А. Булгаковой, Е.И. Кочетковой и Е.Н. Лужковой.

На основе рассмотрения литературных данных и собственных работ обсуждаются явление обогащения поверхности и его причины, а также взаимные превращения в системе металл-адсорбат. Установлено, что для большинства изученных нами систем обогащение поверхности происходит уже на стадии синтеза. Показано, что изменяя химию поверхности, комбинируя определенные металлы, можно обогащать поверхность более активным дорогостоящим компонентом, присутствующим в образце в очень малых количествах. Полученные данные могут быть использованы в синтезе адсорбентов и катализаторов с заданными свойствами. Сочетание двух и трех компонентов позволяет понижать термическую устойчивость адслоев, что очень важно для процессов регенерации адсорбентов и катализаторов.

Исследованы взаимные превращения в системе адсорбат-нанометалл в зависимости от термодесорбции, давления и времени контакта с газом.

Полученные результаты свидетельствуют как об эволюции адслоев, так и об изменении самой поверхности. Если влияние металла на адсорбат (СО) проявляется в разрыхлении связи в молекуле и образовании поверхностных комплексов, то влияние адсорбата на металл заключается в том, что при адсорбции больших количеств газа неоднородности и дефекты поверхности могут перераспределяться.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ОХН, проект 9.*



## MODERN CONCEPTIONS CONCERNING THE FORMATION OF THE BI- AND MULTIMETALLIC ADSORBENT SURFACE

N. Sokolova, A. Tsivadze

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskiy pr, 31, Moscow, 119071, Russia, E-mail: socolova@phyche.ac.ru*

The analysis of the published data has shown that the bimetallic nanosystem surface can be investigated by both theoretical and experimental methods. As far as the high dispersive metallic systems are concerned, they have been studied in main experimentally.

This work concentrates on the main stages of the synthesis and the factors essential for the formation of bi- and multimetallic nanoparticles. The determination of the particle size has been performed with x-ray scattering (G. Plavnic and T. Purjaeva). The information concerning the surface state has been obtained by studying the chemisorption of the test –molecule (CO). using IR-spectroscopy (elaborated by us) and used in joint work with R. Bulgakova, E. Kochetkova and E. Luzkova.

The enrichment of surface and its reasons and mutual transformations in the system metal-adsorbate were discussed on the basis of the published data and our own data. It was established that the surface enrichment depends on the surface chemistry. The combination of metals results in appearing on the surface an expensive component which may be traced in small amount.

The combination of two and more components results in the decreasing of the thermal stability of adlayers. It is important for the regeneration of adsorbents and catalysts.

The mutual transformations in system adsorbate – metal were investigated depending on thermal desorption pressure and contact time with CO. It was established that the evolution of adlayers and the surface change takes place. If the effect of the metal displays as loosening of bond in an adsorbate molecule and the formation of the surface species, the effect of the adsorbate on the metals consists of the redistribution of the defects on the surface.

*The work was carried out with the support of the Department of Chemical Sciences of Russian Academy, project 09*

## **РАСЧЕТ КОНСТАНТ ГЕНРИ В ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ И ЖИДКОСТНО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ**

А.К. Буряк, Е.С. Кузнецова, Т.М. Сердюк

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4.  
e-mail: AKBuryak@mail.ru*

Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) для малых степеней заполнения (область Генри) к настоящему времени проведены для адсорбентов разного типа и широкого круга адсорбатов. Известны расчеты ТХА инертных газов, простейших полярных молекул и углеводородов на пористом кристаллическом кремнеземе – силикалите и на цеолитах разного типа. Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчеты получили для системы графитированная термическая сажа (ГТС) - углеводороды и их производные. Главной причиной развития и совершенствования молекулярно-статистических расчетов на ГТС является то, что адсорбция на ее поверхности чрезвычайно чувствительна к структуре молекул и позволяет разделять и идентифицировать геометрические изомеры.

Молекулярно-статистических расчеты применимы и к предсказанию величин удерживания на углеродном сорбенте «Гиперкарб» широко используемом в жидкостной хроматографии для экологических и биомедицинских исследований. Химия поверхности этого сорбента близка к поверхности графита (ГТС), а неоднородности блокируются компонентами элюента и модификатора.

Основные проблемы при расчетах ТХА – неопределенность геометрической структуры адсорбатов и параметров их атом-атомных потенциалов (ААП).

Проведенное сопоставление известных и принципиально возможных методов введения поправок в параметры ААП позволяет утверждать, что наибольшее значение имеют следующие методы: введение поправок в исходные данные для расчета параметров ААП, в первую очередь в поляризуемость, введение поправок на орто-эффекты и метод "изоструктурных фрагментов" ИФ. Используя метод ИФ можно добиться согласия экспериментальных и расчетных данных для молекул разных классов, молекул со сложными внутримолекулярными взаимодействиями и частично решить проблему неопределенности геометрических параметров адсорбата.

Расчеты для варианта жидкостно-адсорбционной хроматографии особенно важны для лабильных, реакционно-способных и нелетучих веществ, анализ которых методами газовой хроматографии затруднен, в частности для аминокислот и пептидов. Показано, что образование ассоциатов аминокислот с компонентами жидкой фазы приводит к существенному изменению ТХА. Для ряда аминокислот и низкомолекулярных пептидов проведены расчеты ТХА для их ассоциатов с компонентами растворителя. Полученные результаты указывают на необходимость учета разных типов межмолекулярной водородной связи.

Таким образом, показана возможность априорного предсказания хроматографического поведения аминокислот в обращенно-фазовой ВЭЖХ на Гиперкарбе методом молекулярно-статистического расчета констант адсорбционного равновесия опираясь на параметры атом-атомных потенциалов определенных и уточненных для варианта газо-адсорбционной хроматографии.

## HENRY CONSTANTS CALCULATION IN GAS-ADSORPTION AND LIQUID-ADSORPTION CHROMATOGRAPHY ON CARBON SORBENTS

A.K. Buryak, E.S. Kuznetsova, T.M. Serduk

*Establishment of the Russian Academy of Sciences A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, E-mail: AKBuryak@mail.ru*

Molecular-statistical calculations of thermodynamic characteristics of adsorption (TCA) for small degrees of filling (Henry region) have so far made for the adsorbents of different types and a wide range of adsorbates. TCA estimates are known for inert gases, the simplest hydrocarbon and polar molecules on the porous crystalline silica - silicalite and on zeolites of different types. The greatest development molecular-statistical calculations were gained for a system of graphitized thermal carbon black (GTCB) - hydrocarbons and their derivatives. The main reason for the development and improvement of molecular-statistical calculations on the GTCB is that adsorption on its surface is extremely sensitive to the structure of molecules and allows you to separate and identify geometric isomers.

Molecular-statistical calculations also applied to the prediction of retention values on the carbon sorbent "Hypercarb" which is widely used in liquid chromatography for environmental and biomedical research. Surface chemistry of the sorbent is close to the graphite or CTCB surfaces, and heterogeneity of the surface is blocked by the eluent and modifier.

The main problem existed in calculating TCA - the uncertainty of the geometric structure of adsorbates and the parameters of atom-atom potentials (AAP). The comparison of the known and theoretically possible methods of introducing of correction factors to the AAP shows that the most important are the following methods: the introduction of corrections to the original data for calculating the parameters of the AAP, in the first place to the polarizability, correction on the "ortho-effects" and method of "isostructural fragments". Using such methods it is possible to achieved agreement between experimental and calculated data for molecules of different classes, for molecules with complex intramolecular interactions and partially solves the problem of uncertainty of geometrical parameters of the adsorbate. Such calculations are particularly important for labile, reactive and non-volatile substances, whose analysis by gas chromatography is difficult, particularly for amino acids and peptides.

It is shown that the formation of associates of the amino acid with components of the liquid phase leads to a significant change in TCA. For a number of amino acids and low molecular weight peptides were calculated TCA for their associates with components of the solvent. The results indicate the importance of taking into account different types of intermolecular hydrogen bond during TCA calculation.

Thus, the possibility of a priori prediction of the chromatographic behavior of amino acids in reversed-phase HPLC on Hypercarb by molecular-statistical calculation of the constants of adsorption equilibrium based on the parameters atom-atom potentials which are defined and updated by the variant of gas-adsorption chromatography.

## СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

В. А. Авраменко

*Институт химии ДВО РАН, Россия, г. Владивосток,  
Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва*

Использование селективных сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов достаточно широко распространено при очистке вод атомной энергетики поскольку основными задачами такой очистки является удаление долгоживущих радионуклидов ядерного цикла. В основном это цезий-137, стронций-90, кобальт-60 и ряд альфа излучателей. При этом химический состав большинства ЖРО объектов атомной энергетики достаточно прост (исключено составляют кислые дезактивационные воды). В то же время ЖРО различных исследовательских центров отличается разнообразием как химического так и радиохимического состава, в зависимости от целей и задач исследований центра. При этом использование сорбционных технологий очистки таких вод диктует особые требования к селективности используемых сорбентов - широкий диапазон извлекаемых радионуклидов и особо высокая селективность, позволяющая извлекать радионуклиды из растворов сложного химического состава, включающих ПАВ, комплексоны и т.д.

Настоящая работа посвящена изучению свойств новых селективных к различным радионуклидам материалов, основной особенностью которых является способность к реакции с компонентами раствора, присутствующими в растворе или специально вводимыми в раствор. Такие сорбционно-реагентные материалы сочетают универсальность методов соосаждения с простотой и компактностью сорбционных методов.

В работе исследовали сорбционно-реагентные неорганические ионообменные материалы, реагирующие с сульфат-, карбонат, оксалат-, сульфид- и перманганат-ионами. Образующиеся в результате реакции с данными ионами нерастворимые соединения приводят к многократному (в десятки и сотни раз) повышению селективности сорбции различных радионуклидов – стронция, кобальта, ртути, железа и марганца по сравнению с обычной ионообменной системой.

С помощью рентгено-фазового анализа, ИК-спектроскопии, химического и радиохимического анализов изучен механизм сорбции радионуклидов на различных сорбционно-реагентных материалах и показано, что резкое возрастание селективности сорбции обусловлено как соосаждением радионуклидов на наночастицах нерастворимых осадков, находящихся в порах неорганических матриц, так и селективным ионным обменом на матрице.

Показана эффективность очистки ЖРО сложного химического состава от радионуклидов цезия, стронция и кобальта сорбционно-реагентным методом. В то время как обычные селективные сорбенты (цеолиты, титанаты и силико-титанаты, различные формы диоксида марганца) не позволяют селективно выделять радионуклиды стронция и кобальта из растворов с значительным количеством комплексообразователя, сорбционно-реагентные материалы позволяют достигать степеней очистки ЖРО, удовлетворяющих требованиям норм радиационной безопасности.

Приведены данные опытно-промышленных испытаний сорбционно-реагентной установки очистки ЖРО на различных объектах атомной промышленности.

## SELECTIVE SORPTION OF RADIONUCLIDES

V.A. Avramenko

*Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences  
159, Prosp. 100-letya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia  
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, 31, Leninskii Prosp., Moscow 119991, Russia*

Selective sorbents have found an extensive application in decontamination of liquid radioactive waste (LRW) of the nuclear industry, since the main task here consists in the removal of long-lived radionuclides of the nuclear fuel cycle. The main part of the radionuclides to be removed includes cesium-137, strontium-90, cobalt-60 and some  $\alpha$ -particle irradiators. On the one hand, the chemical composition of the majority of LRW streams at nuclear energy facilities is relatively simple (except acidic decontamination streams). On the other hand, LRW formed at different research centers are characterized by the versatility of their both chemical and radiochemical compositions, depending on the range of problems solved at a specific center. Thus, the application of sorption technologies of such streams decontamination poses special requirements to the selectivity of the sorbents to be used: wide range of the removable radionuclides and extremely high selectivity, which allows removing radionuclides from solutions of complex chemical compositions (containing surfactants, complexing agents etc.).

The present work is devoted to the studies of novel materials selective to different radionuclides, whose main feature consists in the ability to react with the solution components already present in it or introduced deliberately. Such sorption-reagent materials combine the universal character of precipitation methods and the simplicity and compactness of sorption methods.

In the present work, we investigated the inorganic sorption/ion-exchange materials reacting with sulfate-, carbonate-, oxalate-, sulfide-, and permanganate-ions. The insoluble compounds formed upon the reactions with the above ions result in multiple (dozens- and hundreds-fold) increase of the sorption selectivity with respect to different radionuclides (strontium, cobalt, mercury, iron, and manganese), as compared to regular ion-exchange systems.

Using the methods of X-ray phase analysis, IR-spectroscopy and chemical and radiochemical analysis, the mechanism of radionuclide sorption on different sorption-reagent materials was studied and it was demonstrated that a dramatic increase of the sorption selectivity was caused as by radionuclide coprecipitation on nanoparticles of insoluble precipitates, as by selective ion exchange on the matrix.

The efficiency of decontamination of LRW of complex chemical compositions from cesium, strontium, and cobalt radionuclides using the sorption-reagent method has been demonstrated. While regular selective sorbents (zeolites, titanates and silicotitanates, different forms of manganese dioxide) do not enable one to remove selectively strontium and cobalt radionuclides from the solutions containing high concentrations of complexing agents, the sorption-reagent materials allow the attainment of LRW decontamination factors meeting the radiation safety norms.

The data of pilot plant-scale tests of the sorption-reagent unit for LRW decontamination at different nuclear industry objects are presented.

## СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ В РАДИОХИМИИ

В.В. Милютин, В.М. Гелис, Е.А. Козлитин

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 117991, Москва, Ленинский пр.31, корп.4  
(495) 335-9288; E-mail: [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)*

При переработке облученного ядерного топлива, а также при очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного уровня активности широко используются сорбционные методы извлечения радионуклидов цезия и стронция с использованием, как органических ионообменных смол, так и неорганических сорбентов различных типов. Использование неорганических сорбентов в радиохимической практике более перспективно, в связи с их повышенной селективностью к ионам цезия и стронция, а также высокой химической, термической и радиационной стойкостью.

С целью выбора наиболее эффективных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия и стронция из различных по составу растворов проведены систематические исследования сорбционно-селективных и кинетических характеристик различных типов неорганических сорбентов. В процессе экспериментов определены значения коэффициентов распределения ( $K_d$ ) микроколичеств радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$ , коэффициентов разделения ( $D_{M_1, M_2}$ ), где  $M_1$ - микрокомпонент ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ),  $M_2$ - макрокомпонент (ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), а также коэффициенты внутренней диффузии ионов цезия и стронция.

Полученные результаты показали, что по отношению к ионам цезия наибольшую селективность проявляют ферроцианидные сорбенты, на которых достигаются высокие значения  $K_d > 10^4$  даже в 1 моль/л растворе нитрата натрия. В растворах с низкой концентрацией макрокомпонента эффективная сорбция цезия ( $K_d > 10^3$ ) наблюдается на синтетических и природных алюмосиликатах, фосфатах титана и циркония. При исследовании сорбции стронция было выявлено, что наилучшими сорбционными характеристиками обладают сорбенты на основе смешанных оксидов марганца (III,IV), а также ряд синтетических цеолитов.

Исследование кинетики сорбции цезия и стронция показало, что максимальной скоростью сорбции цезия обладают сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов, а при сорбции стронция – сульфокатионит КУ-2×8 и сорбенты на основе смешанных оксидов марганца (III,IV). В большинстве случаев наблюдается корреляция сорбционно-селективных и кинетических характеристик сорбентов.

В связи с тем, что ассортимент неорганических сорбентов относительно невелик, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) создана опытная установка синтеза сорбентов с производительностью несколько тонн в год. На данной установке наработаны опытные партии различных типов неорганических сорбентов, разработаны и утверждены Технические условия. Разработанные сорбционные технологии с использованием неорганических сорбентов успешно используются для извлечения цезия-137 из рафинатов пурекс - процесса и для очистки ЖРО различного солевого и радионуклидного состава.

## SELECTIVE INORGANIC SORBENTS IN RADIOCHEMISTRY

V.V. Milyutin, V.M. Gelis, E.A. Kozlitin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS) Bld.4, 31 Leninsky Prospect, 119991 Moscow, Russia  
(495) 335-9288; [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)*

Sorption techniques for removing cesium and strontium radionuclides based on organic ion exchange resins and inorganic sorbents of different type as well are widely used in spent nuclear fuel processing and different activity level liquid radioactive waste (LRW) decontamination technology. Application of the inorganic sorbents in radiochemical practice is more promising on account of higher selectivity thereof to cesium and strontium radionuclides, high chemical stability, thermal and radiation resistance.

Systematic studies of sorption-selective and kinetic characteristics of various inorganic sorbents were aimed at the selection of the most effective sorbents for removal of cesium and strontium radionuclides from solutions of different composition. As a result of the studies the following sorbent parameter values have been determined: the distribution coefficients  $K_d$  for micro quantities of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{85}\text{Sr}$ ; the separation coefficients  $D_{M_1, M_2}$ , where  $M_1$  stands for a microcomponent, such as  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ions, and  $M_2$  stands for macrocomponents, such as  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ions; and the internal diffusion coefficients for cesium and strontium ions.

The results obtained showed the ferrocyanide sorbents to reveal the highest selectivity to cesium ions, the  $K_d$  values exceeding  $10^4$  even in 1 mole/dm<sup>3</sup> sodium nitrate solution. From solutions with the low macrocomponent concentrations the effective sorption of cesium with  $K_d > 10^3$  is observed on synthetic and natural aluminosilicates, titanium and zirconium phosphates. During the strontium sorption studies it was revealed that the best sorption characteristics are demonstrated by mixed manganese oxide (III, IV) based sorbents and a number of synthetic zeolites as well.

Kinetic studies of cesium and strontium sorption showed that the maximum cesium sorption rate is achieved on sorbents based on the transition metal ferrocyanides, and the strontium sorption with maximum rate occurred on KU-2×8 sulfocationite and mixed manganese oxide (III, IV) based sorbents. In most cases the correlation in sorption-selective and kinetic properties of the studied sorbents was observed.

Rather short list of the inorganic sorbents available stipulated the design and construction of a pilot facility for the sorbent synthesis in IPCE RAS. The facility output is in the range of several ton a year. The facility is used for production of the experimental sorbent batches; the Technical Specifications on the produced sorbents are approved according to the established order.

The developed sorption technologies based on the inorganic sorbents in question are successfully used for recovery of cesium-137 from Purex process raffinates and for decontaminating LRW of different salt and radionuclide composition.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, В.М. Гелис

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина, Ленинский проспект, 31, кор.4, Москва, 119991

E-mail: [Lubovfirsova@mail.ru](mailto:Lubovfirsova@mail.ru)

Проведено моделирование систем вытеснительной комплексообразовательной хроматографии в условиях облучения для элюентов на основе диэтилентриаминпентаацетата (ДТПА). Состав элюента определяется с помощью уравнений:

$$n[\tilde{A}_{p(D)}] + [\tilde{O}H_{(D)}] + \sum n_i [R_{p_i(D)}] = [\tilde{H}_{p(D)}] + [\tilde{D}_p] \quad (1)$$

$$[\tilde{A}_{p(D)}] = [\tilde{A}_{p(0)}] \cdot \left( \frac{100 - \gamma_A}{100} \right) \quad (2),$$

где  $[\tilde{A}_{p(D)}]$ ,  $[\tilde{O}H_{p(D)}]$ ,  $[\tilde{H}_{p(D)}]$  - общие концентрации комплексона, гидроксильных групп, водорода, соответственно, изменяющиеся в зависимости от разрушения комплексона (или поглощенной дозы), моль/л;  $[\tilde{D}_p]$  - общая концентрация вытеснителя в элюенте, моль/л;  $\gamma_A$  - разрушение комплексона, %;  $\sum n_i [R_{p_i(D)}]$  - концентрация продуктов радиолиза;  $n$  - основность комплексона.

В работе были рассмотрены модели, учитывающие накопление продуктов радиолиза:

$$[R_{p(D)}] = k \cdot \frac{\gamma_A}{100} \cdot [\tilde{A}_{p(0)}] \quad (3),$$

где  $k$  - коэффициент накопления буферной соли продуктов радиолиза на 1 моль разрушенного комплексона.

В качестве продуктов радиолиза рассматривались ацетаты, иминодиацетаты, формиаты, глицинаты, сукцинаты.

Установлено, что модель, в которой продуктом радиолиза являются ацетаты с коэффициентом накопления  $k=1 \div 2$ , наилучшим образом коррелирует с экспериментальными данными. С помощью данной математической модели рассмотрены изменения, происходящие в условиях облучения в хроматографической системе для элюентов с широким диапазоном значений pH при постоянной концентрации комплексона, изучено влияние концентрации комплексона при постоянном значении pH, а также поведение индивидуальных компонентов разделяемой смеси. Установлен характер изменения концентраций и значений pH в элюатах. На основании рассмотренных представлений интерпретированы ранее полученные экспериментальные данные.



## THEORETICAL ANALYSIS OF CHELATION CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS UNDER IONIZING RADIATION CONDITIONS

O.V. Kharitonov, L.A. Firsova, V.M. Gelis

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia, E-mail: Lubovfirsova@mail.ru*

Simulation of displacement complex-forming chromatography systems under irradiation conditions was performed for eluents based on diethylenetriaminepentaacetate (DTPA). The composition of the eluent is determined by the following equation

$$n[\tilde{A}_{p(D)}] + [\tilde{O}H_{(D)}] + \sum n_i [R_{p_i(D)}] = [\tilde{H}_{p(D)}] + [\tilde{D}_p] \quad (1)$$

$$[\tilde{A}_{p(D)}] = [\tilde{A}_{p(0)}] \cdot \left( \frac{100 - \gamma_A}{100} \right) \quad (2),$$

where  $[\tilde{A}_{p(D)}]$ ,  $[\tilde{O}H_{p(D)}]$ ,  $[\tilde{H}_{p(D)}]$  - are the total concentrations of DTPA, hydroxyl ions, the total concentration of hydrogen ions upon irradiation, respectively, which vary depending on complexone decompositions (or absorbed dose), mol/l;  $[\tilde{D}_p]$  - is the total concentration of the displacement agent in the eluent, mol/l;  $\gamma_A$  - is the degree of complexone decomposition, %;  $\sum n_i [R_{p_i(D)}]$  - is the concentration of radiolysis products;  $n$  - complexone basicity.

In the work, we consider models taking into account the accumulation of radiolysis products,

$$[R_{p(D)}] = k \cdot \frac{\gamma_A}{100} \cdot [\tilde{A}_{p(0)}] \quad (3),$$

where  $k$  - is the coefficient of the accumulation of buffer salts of radiolysis products per mol of the destroyed complexone.

Acetates, iminodiacetates, glicinates, formates, succinates were considered as radiolysis products.

The model with an acetic acid salt as the radiolysis product best correlated with the experimental data. The changes that occur under conditions of irradiation in a chromatographic system were considered with the use of the mathematical model for eluents with a wide pH range at constant concentration of complexone. The effect of the concentration of complexone and the behavior of individual components of the mixture under separation were studied at constant pH. The character of the change in the concentrations and pH values in eluates was determined. Experimental data obtained earlier were interpreted on the basis of the above considerations.

## ПАРЦИАЛЬНАЯ ИЗОТЕРМА ИОННОГО ОБМЕНА, КАК ПРОЕКЦИЯ МНОГОМЕРНОЙ ИЗОТЕРМЫ, В СИСТЕМАХ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, Е.А. Козлитин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

*Ленинский проспект, 31, кор.4, Москва, 119991*

*E-mail: Lubovfirsova@mail.ru*

Модели вытеснительной комплексобразовательной хроматографии в общем виде описываются системами нелинейных уравнений, включающих в себя уравнения материального баланса, электронейтральности и уравнения функциональных связей комплексобразования и ионного обмена, а также для зоны каждого из разделяемых элементов рекуррентное соотношение, характеризующее режим параллельного переноса:  $\frac{\bar{M}}{M_p} = \frac{\bar{D} - \bar{D}_0}{D_p - \bar{D}_p} = \frac{\bar{H} - \bar{H}_0}{H_p - \bar{H}_p} = \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{A_p - \bar{A}_p} = \frac{\bar{D}_0}{\bar{D}_p}$ , где  $\bar{M}, \bar{D}, \bar{H}, \bar{A}$ ;  $M_p, D_p, H_p, A_p$  - концентрации ионов металла, вытеснителя, водорода, комплексона в фазе катионита в твердой и жидкой фазах, соответственно;  $\bar{D}_p, \bar{H}_p, \bar{A}_p$  - общие концентрации в элюенте.

Для определения порядка вымывания разделяемых элементов необходимо рассмотреть и построить парциальную изотерму ионного обмена при одновременном присутствии в системе других ионов. Условие, которое позволяет построить данную изотерму, как проекцию многомерной изотермы, является режим параллельного переноса для сумм концентраций разделяемых элементов в обеих фазах:

$$\frac{\bar{I}_a + M_b}{M_{ad} + \bar{I}_{bd}} = \frac{M^*}{M^*_{\text{р}}} = \dots = \frac{D_0}{D_p}$$

Если задаться мольными долями свободных ионов металлов в растворе:

$$x_a = \frac{[M_a^{n_a+}]}{[M_a^{n_a+}] + [M_b^{n_b+}]}, \quad x_b = \frac{[M_b^{n_b+}]}{[M_a^{n_a+}] + [M_b^{n_b+}]},$$

то сумму концентраций разделяемых элементов можно рассматривать как концентрацию некоего приведенного элемента  $M^*$ . Константы комплексобразования моно- и биядерных комплексов элемента  $M^*$  определяются как  $\beta_{MH_1A_j}^* = \beta_{aMH_1A_j} \cdot x_a + \beta_{bMH_1A_j} \cdot x_b$  и  $\beta_{MA_2}^* = \beta_{aMA_2} \cdot x_a^2 + \beta_{bMA_2} \cdot x_b^2$ . Решение новой системы проводится аналогичным способом, как и для одного элемента.

Исследовано влияние комплексобразования на парциальную изотерму ионного обмена. При образовании монокомплексов полное обращение селективности из выпуклой изотермы в вогнутую происходит через область равной селективности, как и в простом ионном обмене. Для протонированных комплексов с увеличением pH элюатов полное обращение селективности происходит при изменении изотермы из выпуклой в вогнутую через S-образную, от нижней точки и до верхней точки изотермы. При одновременном присутствии в системе протонированных и биядерных комплексов в некоторых случаях обращение селективности сопровождается появлением изотерм, имеющих две точки пересечения с диагональю, каждая из которых характеризуется различным распределением концентраций в обеих фазах. При этом оба предельных коэффициента разделения больше 1.

## PARTIAL ION EXCHANGE ISOTHERM AS THE PROJECTION OF A MULTIDIMENSIONAL ISOTHERM IN THE DISPLACEMENT COMPLEXING CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS

O.V. Kharitonov, L.A. Firsova, E.A. Kozlitin  
*Frumkin's Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*  
31 Leninsky Prospect, 119991 Moscow, Russia  
E-mail: [Lubovfirsova@mail.ru](mailto:Lubovfirsova@mail.ru)

The models of displacement complexing chromatographic systems are generally described by the non-linear equation systems comprising the material balance and electroneutrality equations, functional relationships for the complex formation and ion exchange, and recurrent relations characterizing the parallel transfer mode for the zone of each element to be separated as follows:  $\frac{\overline{M}}{M_p} = \frac{\overline{D} - \overline{D}_0}{D_p - \overline{D}_p} = \frac{\overline{H} - \overline{H}_0}{H_p - \overline{H}_p} = \frac{\overline{A} - \overline{A}_0}{A_p - \overline{A}_p} = \frac{\overline{D}_0}{\overline{D}_p}$ , where  $\overline{M}, \overline{D}, \overline{H}, \overline{A}$ ;  $M_p, D_p, H_p, A_p$  denote the concentrations of the metal ions, displacing ion, hydrogen ion, complexing agent species in solid and liquid phases respectively;  $\overline{D}_p, \overline{H}_p, \overline{A}_p$  are the total concentrations in the eluent.

In order to determine the elution order of elements it is necessary to build up and examine the partial ion exchange isotherm in the presence of other ions on the system. This isotherm could be built as a projection of the multidimensional isotherm on one condition: if the parallel transfer mode for the total concentrations of separated elements in both phases is maintained according to the following equations  $\frac{\overline{I}_a + \overline{M}_b}{M_{ad} + \overline{I}_{ad}} = \frac{\overline{M}^*}{M^* p} = \dots = \frac{\overline{D}_0}{\overline{D}_p}$

Given the molar fractions for the unbound metal ions in the solution,

$$x_a = \frac{[M_a^{n_a+}]}{[M_a^{n_a+}] + [M_b^{n_b+}]} \quad x_b = \frac{[M_b^{n_b+}]}{[M_a^{n_a+}] + [M_b^{n_b+}]}$$

the total separated element concentration could be considered as the concentration of a deduced element  $M^*$ . The complex formation constants for mono- and binuclear complexes of  $M^*$  are determined as  $\beta^*_{MH,A_j} = \beta_{aMH,A_j} \cdot x_a + \beta_{bMH,A_j} \cdot x_b$  and  $\beta^*_{MA_2} = \beta_{aMA_2} \cdot x_a^2 + \beta_{bMA_2} \cdot x_b^2$ . The new system is solved analogously to the system with one element only.

The effect of complex formation on the partial ion exchange isotherm has been investigated. Similarly to the simple ion exchange, the complete inversion of selectivity from a convex to the concave isotherm with mono complexes occurs through the equal selectivity area. For protonated complexes, with the increase of pH in the eluates the complete inversion of selectivity occurs from the convex to the concave isotherm through an S-shaped one from the lowest to the highest isotherm point. If the system contains the protonated and binuclear complexes simultaneously, in some cases the inversion of selectivity is accompanied by the formation of isotherms with two intersection points with the diagonal, each one being characterized by a different distribution of concentrations in both phases. With that, the limit separation coefficients both are greater than 1.

## ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ, АДСОРБИРОВАННЫХ В НАНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

Е.В. Хозина, А.М. Волощук.

*Учреждение РАН Институт физической химии электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.  
E-mail: avoloshchuk@rambler.ru*

Эффективность применения нанопористых материалов в адсорбционных, ионообменных, хроматографических и каталитических процессах во многом определяется кинетическими характеристиками адсорбционных систем. Расчет и прогнозирование эффективности таких процессов при их реализации невозможен без знания параметров, характеризующих подвижность адсорбированных молекул.

Изучение диффузии в различных адсорбционных системах представляет и самостоятельный интерес, поскольку позволяет глубже разобраться в процессах, протекающих в пористых материалах, анализировать состояние адсорбированных молекул и механизм их взаимодействия с адсорбентами.

Коэффициенты диффузии адсорбируемых молекул могут быть измерены стандартными макроскопическими методами, с применением современных физико-химических методов, а также рассчитаны численными методами.

Микроскопическими методами, к которым относится, прежде всего, ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГ ЯМР), исследуется тепловое движение молекул в равновесных условиях (самодиффузия) на нанометровом уровне.

В работе подробно рассмотрены возможности метода ИГ ЯМР при изучении подвижности молекул, адсорбированных в нанопористых материалах, проанализированы результаты, полученные при изучении подвижности молекул, адсорбированных в цеолитах и нанопористых углеродных адсорбентах. Проведено сопоставление результатов экспериментальных исследований с данными, полученными методом численного моделирования трансляционной подвижности адсорбированных молекул.

Проведенный анализ результатов макро- и микроскопических исследований, включая численное моделирование трансляционной подвижности адсорбированных молекул в нанопористых адсорбентах, позволяет сделать следующий общий вывод.

Прогресс в исследовании адсорбционных систем предполагает сочетание адсорбционно-кинетических подходов с современными структурными методами, позволяющими получать информацию о состоянии адсорбированных молекул, в частности, их подвижности на микроскопическом уровне.

Усовершенствование экспериментальных методик измерения коэффициентов диффузии в равновесных и неравновесных условиях, а также интерпретация экспериментальных данных и построение теоретических моделей систем адсорбент–адсорбат должны быть направлены не только на точность в оценке диффузионных свойств разными методами. Важным представляется также адекватно оценивать вклады тех или иных явлений, сопровождающих адсорбцию, чтобы установить связь между макроскопическими и микроскопическими параметрами массопереноса в адсорбционных системах.

## TRANSLATION MOBILITY OF MOLECULES ADSORBED IN NANOPOROUS ADSORBENTS

E.V. Khozina, A.M. Voloshchuk.

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
of Russian Academy of Sciences (IPCE RAN)*

*119071 Moscow, Leninsky prospect, 31*

*E-mail: avoloshchuk@rambler.ru*

The efficiency of application of nanoporous materials in the adsorption, ion-exchange, chromatographic and catalytic processes is in many respects determined by the kinetic performances of the adsorption systems. Calculation and forecasting of efficiency of such processes at their implementation is impossible without knowledge of the parameters characterising mobility of adsorbed molecules.

Diffusion studying in various adsorption systems represents also self-dependent interest as it allows to understand in more detail the processes proceeding in porous materials, to analyse a state of the adsorbed molecules and the mechanisms of their interacting with adsorbents. Diffusivities of adsorbed molecules can be measured by standard macroscopical methods, with application of up-to-date physicochemical techniques, and also counted by numerical methods.

Microscopic methods to which the pulsed field gradient NMR method (PFG NMR) refers to, first of all, explore thermal motions of molecules in equilibrium conditions (self-diffusion) on a nanometer scale.

Possibilities of the PFG NMR method at studying of mobility of the molecules adsorbed in nanoporous materials are considered, and results gained at studying of mobility of molecules adsorbed in zeolites and nanoporous carbon adsorbents are analyzed. Experimental results were compared to the data gained by a method of numerical simulation of translation mobility of adsorbed molecules.

The analysis of the results of macro- and microscopic studies, including numerical simulation of translation mobility of adsorbed molecules in nanoporous adsorbents allows to draw the following the overall conclusion.

Progress in investigation of adsorption systems surmises a combination of adsorption-kinetic approaches to the up-to-date structural methods, allowing to gain the information on a state of the adsorbed molecules, in particular, their mobilities at microscopic scale.

Development of the experimental techniques of measuring of diffusivities in equilibrium and non-equilibrium conditions, and also interpretation of the experimental data and build-up of theoretical models of systems adsorbent-adsorbate should be guided not only on accuracy in an estimate of diffusion properties of adsorption systems with use of different methods.

It is important as well to represent adequately contributions of different phenomena accompanying adsorption processes, and to establish connection between macroscopic and microscopic parameters of mass-transfer in the adsorption systems.

## ИССЛЕДОВАНИЯ М.М. ДУБИНИНА В ДИНАМИКЕ АДсорбЦИИ

А.В. Ларин

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, E-mail: larin@phyc.аc.ru.*

Первые исследования в области динамики адсорбции М.М. Дубинин (М.М.) провел в 30 годы прошлого столетия. Работы выполнены в лаборатории химической защиты Московского высшего технического училища, а с 1932 года в той же лаборатории, но Военной академии химической защиты.

К этому времени число работ в динамике адсорбции исчислялось единицами. В первых публикациях М.М. скрупулезно анализирует существующую теорию, рассматривает особенности нестационарной динамики адсорбции, исследует характеристики неподвижного слоя зернистого адсорбента. Именно М.М. формулирует термин и определяет динамику адсорбции как раздел физической химии.

Также проводится большая экспериментальная работа по совершенствованию методов фиксации концентраций паров веществ. Наряду с химическими объемными методами фиксации концентраций М.М. вводит в систему динамического прибора своеобразный детектор – интерферометр, т.е. современную на то время методику физико-химического анализа. Используя сочетание химического метода анализа и интерферометр, М.М. совместно с соавторами впервые в мире исследует динамику адсорбции бинарной смеси паров – этанола и толуола. Работы признаны первыми исследованиями в вытеснительной фронтальной хроматографии смесей веществ.

В последующих работах, в годы интенсивного появления теоретических работ в динамике адсорбции, М.М. формулирует требования к решению прямой и обратной задач динамики адсорбции. Прямая задача определяется как предсказание формы выходной кривой на основе изотермы адсорбции, кинетических коэффициентов и условий опыта. Обратная задача определена как нахождение изотермы адсорбции и кинетических коэффициентов из экспериментальной выходной кривой.

Одновременно школа М.М. Дубинина впервые разрабатывает методы анализа проскоковых концентраций в области малых концентраций. Мировой уровень работ в этой области до настоящего времени может считаться непревзойденным.

А.И. Сараховым был сконструирован оригинальный детектор обнаружения паров воды при весьма малых концентрациях. Исследования во фронтальной динамике адсорбции паров воды на активных углях позволил измерить изотермы адсорбции воды в области малых заполнений. Полученные впервые результаты кардинально обогатили представления о механизме адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах.

Определение малых, следовых количеств веществ в динамике адсорбции остается актуальной задачей. В середине и конце 60-х годов прошлого века М.М. совместно с К.М. Николаевым и Н.С. Поляковым предлагает оригинальную концепцию фиксации малых количеств органических веществ с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и пробоотборника особой конструкции. Такое сочетание позволяет фиксировать относительные концентрации, начиная с  $10^{-5}$ . ПИД широко используется в динамике адсорбции. Но в исследованиях различных групп авторов минимальная относительная концентрация составляет  $10^{-2}$ .

Эта уникальная методика сохраняет свой приоритет до настоящего времени. Указанным методом изучены динамические характеристики целого ряда адсорбентов в отношении большого числа различных газов и паров веществ. Последние работы М.М. Дубинина были посвящены насущному варианту проявительной динамики адсорбции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-01083а).*

## M.M. DUBININ STUDIES IN DYNAMICS OF ADSORPTION

A.V. Larin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, 119071 Moscow, Leninsky Prospect, 31. larin@phyche.ac.ru.*

The first studies of the dynamics of adsorption, M.M. Dubinin (M.M.) conducted in 30<sup>th</sup> years of the last century. Work had been performed in the laboratory of chemical defence of the Moscow Higher Technical School, and since 1932 in the same laboratory, but the Military Academy of Chemical Defence.

By this time the number of papers in the frontal dynamics of adsorption counted in units. In the first publications M.M. thoroughly examines the existing theory, especially considering the stage of unsteady dynamics of adsorption, explores the characteristics of a fixed bed of granular adsorbent. Namely M.M. formulates the term of dynamics of adsorption and defines one as a part of physical chemistry. A large experimental work also conducted to improve methods of fixing the vapor concentrations of substances. Along with chemical fixation methods of concentrations M.M. introduces in a dynamical system the original detector - an interferometer. At the time interferometer was a modern technique of physical and chemical analysis. Using a combination of chemical method and the interferometer, MM together with colleagues for the first time in the world explores the dynamics of adsorption of a binary mixture of vapors - ethanol and toluene. These works found in the first studies of displacement chromatography of mixtures.

In subsequent studies, during the emergence of intensive theoretical studies of the dynamics of adsorption, M.M. formulates the requirements for the solution of the direct and inverse problems of dynamics of adsorption. The direct problem is defined as the prediction of the break-through curve on the basis of adsorption isotherms, kinetic coefficients and the experimental conditions. The inverse problem is defined as the location of the adsorption isotherm and kinetic coefficients from the experimental break-through curve. At the same time school M.M. for the first time has been developed the methods to analyze the break-through concentrations at low concentrations. World class research in this area to date may be unsurpassed.

A.I. Sarakhov was designed an original detector of water vapor fixation at very low concentrations. In particular, using this detector it was performed study in the frontal dynamics of adsorption of water vapor on active carbons. Study had allowed measuring the adsorption isotherms of water at low adsorption coverage. The obtained results for the first time sharply enriched on the mechanism of adsorption of water vapor on carbon adsorbents.

Definition of small, trace amounts of substances in the dynamics of adsorption remains an urgent task. In the mid and late 60th, M.M. with K.M. Nikolaev, and N.S. Polyakov, offers an original concept of fixation of small quantities of organic substances using a flame ionization detector (FID) and the sampler of special design. This combination allows us to record the relative concentrations ranging from  $10^{-5}$ . FID is commonly used in dynamic adsorption. But in studies of different groups of authors minimum relative concentration is to be of  $10^{-2}$ .

This unique methodology retains its priority to date. By this method it was studied the dynamic characteristics of a number of adsorbents for a large number of different gases and vapor of different substances. Recent work M.M. Dubinin was focused on the urgent version of elution dynamics of adsorption.

*This work was supported by RFBR (grant 11-08-01083a).*

## ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА-РАДУШКЕВИЧА ПРИ ОПИСАНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

В.В. Гурьянов, Г.А. Петухова, Л.А. Дубинина

Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119071,

г. Москва, Ленинский проспект, д.31, тел: (495) 955-44-19,

e-mail: petukhova@phycr.ac.ru

Показана применимость уравнения Дубинина-Радушкевича для характеристики заполнения как первого, так и последующих адсорбционных слоёв на энергетически неоднородных поверхностях. На основе установленной зависимости энергии адсорбции от номера слоя получено двухпараметрическое уравнение многослойной адсорбции:

$$\frac{a}{a_m} = \sum_1^n \exp\left[-\left(\frac{A}{E_1}\right)^2 \cdot 2^{3(i-1)}\right]$$

где  $a_m$  – предельная ёмкость адсорбционного слоя,  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции,  $E_1$  – характеристическая энергия адсорбции в первом слое,  $i$  – номер адсорбционного слоя.

Уравнение описывает адсорбционные равновесия на непористых и широкопористых адсорбентах во всей области моно- и полимолекулярной адсорбции, не осложнённой специфическими взаимодействиями адсорбата с поверхностью, наличием микропор и даёт возможность прогнозирования изотерм адсорбции различных паров на основе минимального экспериментального материала, поскольку в случае отсутствия поверхностной ориентации веществ зависимости параметров  $a_m$  и  $E_1$  от природы адсорбтивов передаются соотношениями:

$$a_m' \cdot (V_0')^{2/3} = a_m'' \cdot (V_0'')^{2/3} \text{ и } (E_1'/E_1'') = (P'/P'') \cdot (V_0''/V_0')^{1/2},$$

где  $P'$ ,  $P''$  и  $V_0'$ ,  $V_0''$  – парахоры веществ и мольные объёмы соответствующих жидкостей.

При наличии микропор и специфических взаимодействий возможно применение уравнения за точкой В. При этом величину адсорбции в точке В ( $a_B$ ) можно рассматривать как сумму предельных величин адсорбции в микропорах и первом слое:  $a_B = a_m^0 + a_{m(1)}$ . Тогда к разности  $a - a_B = \delta$ , определяемой за точкой В, может быть применено уравнение многослойной адсорбции.

Ограничиваясь рассмотрением адсорбции в трёх слоях и применяя для характеристики заполнения второго и третьего слоёв установленную ранее возможность аппроксимации суммарной адсорбции в двух слоях уравнением Дубинина для сорбентов II структурного типа, получим уравнение:

$$\delta = 2,42a_m \exp[-1,9(A/E_2)],$$

позволяющее охарактеризовать объём микропор и величину удельной поверхности, для которой справедливы представления о послойном характере адсорбции. Такая характеристика может быть проведена по различным адсорбтивам без привлечения данных по «стандартным» изотермам адсорбции, что расширяет возможности и значимость адсорбционных методов исследования.

Так, например, при адсорбции  $\text{CO}$  и  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  на диатомите,  $\text{C}_2\text{H}_2$  на саже,  $\text{SO}_2$  на графите,  $\text{O}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  на монтмориллоните,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$  и  $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$  на аттапулгите,  $\text{C}_6\text{H}_6$  на активных углях и сажах применение  $\delta$ -метода приводит к значениям удельной поверхности практически идентичными величинам поверхности, найденным на основе изотерм адсорбции паров азота.



## APPLICATION OF DUBININ-RADUSHKEVICH EQUATION IN THE DESCRIPTION OF MULTILAYER ADSORPTION

V.V. Gur'yanov, G.A. Petukhova, L.A. Dubinina

*Institution of Russian Academy of Sciences*

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,*

*119071, Moscow, Leninsky Prospect, 31, tel: (495) 955-44-19,*

*e-mail: petukhova@phyche.ac.ru*

The applicability of Dubinin-Radushkevich equation to describe the filling of both the first and subsequent adsorbed layers on energetically heterogeneous surfaces was shown. Based on the established dependence of the adsorption energy on the number of layers received a two-parameter equation multi-layer adsorption

$$\frac{a}{a_m} = \sum_1^n \exp\left[-\left(\frac{A}{E_1}\right)^2 \cdot 2^{3(i-1)}\right]$$

where  $a_m$  - maximum capacity of the adsorption layer, and  $A$  - the differential molar work of adsorption,  $E_1$  - the characteristic energy of adsorption in the first layer,  $i$  - number of the adsorbed layer.

The equation describes the adsorption equilibrium on non-porous and widely porous adsorbents over the entire range of mono- and multilayer adsorption is not complicated by specific interactions of adsorbate with the surface, the presence of micropores. It allows you to predict the adsorption isotherms of various vapors on the basis of a minimum of experimental data, because in the absence of surface orientation dependence of the  $a_m$  and  $E_1$  parameters of substances on the adsorptive nature transmitted relations:

$$a_m' \cdot (V_0')^{2/3} = a_m'' \cdot (V_0'')^{2/3} \text{ и } (E_1'/E_1'') = (P'/P'') \cdot (V_0''/V_0')^{1/2},$$

where  $P'$ ,  $P''$  and  $V_0'$ ,  $V_0''$  - parahory substances and molar volumes of appropriate liquids.

In the presence of micropores and specific interactions can be applied equation by point B. The value of adsorption at point B ( $a_B$ ) can be considered as the sum of the limit values of adsorption in the micropores and the first layer:  $a_B = a_{m0} + a_m(1)$ . Then to the difference  $a - a_B = \delta$ , defined by point B, the equation can be applied to multilayer adsorption.

Confining ourselves to the adsorption of three layers, and applying to characterize the filling of the second and third layers established earlier the possibility of approximating the total adsorption in the two layers of Dubinin equation for the sorbent structure type II, we obtain:

$$\delta = 2,42a_m \exp[-1,9(A/E_2)],$$

enables us to characterize micropore volume and specific surface area value, for which the notion of layered nature of adsorption. Such a characterization may be carried out on various adsorptives without using data from the "standard" adsorption isotherms, which expands the possibilities and importance of adsorption methods.

For example, the adsorption of CO and n-S<sub>4</sub>N<sub>10</sub> on diatomite, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on soot, SO<sub>2</sub> on graphite, O<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> on montmorillonite, CH<sub>3</sub>OH, CO<sub>2</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> and n-S<sub>7</sub>N<sub>16</sub> on attapulgite, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> on activated carbons and sazhah use  $\delta$ -method leads to values of specific surface area of almost identical values of the surface found on the basis of adsorption isotherms of nitrogen vapor.

## DEFORMATION OF MICRO- AND MESOPOROUS ADSORBENTS

Alexander V. Neimark

*Department of Chemical and Biochemical Engineering,  
Rutgers University, 98 Brett Road, Piscataway, New Jersey 08854-8058, USA  
Email: aneimark@rci.rutgers.edu; Web: <http://sol.rutgers.edu/~aneimark/>*

Phenomenon of adsorption-induced deformation was actively studied over the years by M.M. Dubinin and his colleagues and disciples [1,2]. It has attracted recently a renewed interest due to the practical problems of mechanical stability and integrity of novel nanoporous materials and their adsorption properties. Guest molecules adsorbed in nanopores cause a substantial stress in the host matrix leading to its contraction or swelling depending on the specifics of host-guest interactions. Although various experimental manifestations of adsorption-induced deformation have been known for a long time, a rigorous theoretical description of this phenomenon is lacking. I will present a thermodynamic approach suggested for predicting adsorption stress and respective deformation in various microporous and mesoporous materials [3-9]. A special attention will be paid to enigmatic phenomenon of breathing of metal-organic frameworks and deformation of coal during CO<sub>2</sub> sequestration at geological conditions.

### REFERENCES:

1. Tvardovskiy A.V. Sorbent deformation; Elsevier, Oxford, 2007.
2. Dubinin M.M., Neimark A.V., Serpinski V.V. - Impact of the adsorbate compressibility on the calculations of the micropore volume, - Carbon, 1993, 31, 1015.
3. G. Yu. Gor and A.V. Neimark, - Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids: Macroscopic Approach and Density Functional Theory, - Langmuir, 2011, 27, 6926; 2010, 26, 13021.
4. A. V. Neimark, F.X. Coudert, C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, I. Beurroies, and R. Denoyel, - Structural Transitions in MIL-53 (Cr): View from Outside and Inside, - Langmuir, 2011, 27, 4734.
5. G. Yu. Gor and A.V. Neimark, - Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids, - Langmuir,
6. A. V. Neimark, F.X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, Stress-based Model for the Breathing of Metal–Organic Frameworks, JPC Letters, 2010, 1, 445.
7. K. Yang, X. Lu, Y. Lin, and A.V. Neimark, - Deformation of coal induced by methane adsorption at geological conditions, Energy&Fuels, 2010, 24, 5955.
8. P. Kowalczyk, A. Ciach, and A.V. Neimark, - Adsorption-induced deformation of microporous carbons: pore size distribution effect, - Langmuir, 2008, 24, 6603.
9. P.I. Ravikovitch and A.V. Neimark, - Density Functional Theory Model of Adsorption Deformation – Langmuir, 2006, 22, 10864.

# GC/MS FOR MEASURING THE ADSORPTION OF WATER, N-DECANE, AND THE CONCENTRATION OF OH GROUPS ON THE SURFACE OF GLASS FIBERS

V.A. Bakaev and C.G. Pantano

*Materials Research Institute, The Pennsylvania State University,  
University Park, PA, USA*

The adsorption of water on the surface of glass fibers is fundamental to their wettability and reactivity with polymers, as well as to their degradation in humid and other corrosive environments. However, the measurement of water adsorption on glass fiber surfaces by conventional adsorption techniques is hindered by their small specific surface area (of the order  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ). In this communication, we describe a chromatographic technique, sometimes called inverse gas chromatography (IGC) at finite dilution, to overcome this problem. Specifically we use two well known methods of IGC (and liquid chromatography) called frontal analysis (FA) and frontal analysis by characteristic point (FACP) [1]. The experimental part of the work is based on a gas chromatograph with a mass sensitive detector (GC/MS) and an injection unit we developed for use of the FA and FACP methods of IGC. The unit consists of a six port injection valve and a saturator which generates a broad pulse of water, n-decane or deuterium oxide concentration at the entrance of the chromatographic column (a  $23 \times 0.4 \text{ cm}$  glass tube packed with glass fiber). This allows one to evaluate isotherms of adsorption for water and n-decane in the approximation of ideal chromatography [1]. The n-decane isotherm allows one to determine the specific surface area of the glass fibers. Injection of deuterium oxide makes it possible to determine the concentration of OH-groups [2], so-called silanol number.

The second part of the work is computer simulation of the chromatographic process. It involved developing a method for calculation of the apparent axial diffusion coefficient  $D_{\text{app}}$ . This coefficient is the effective measure of deviation of the chromatographic process from ideality. When  $D_{\text{app}}$  and adsorption isotherm are known, one can simulate the breakthrough curves of real (in contrast to ideal) chromatography. For such a simulation, we used a front tracking technique and a fraction step method of computer simulation [3]. The front tracking technique is based on the approximation of the concentration front in the column by a succession of steps and a piecewise linear approximation of adsorption isotherm. In this approximation, each step of concentration moves independently of the other steps and its speed is determined by the so called jump (Rankine-Hugoniot) condition. The fraction step method consists in treating convection (where front tracking is used) and diffusion time half-steps of computer simulation separately in contrast with conventional method of computer simulation [1] where both of them are included in one time step. Simulation of the breakthrough curves, and comparing them with the experiment, makes it possible to obtain refined adsorption isotherms using a recently suggested inversion technique [4].

1. A. Andrzejewska, K. Kaczmarek, G. Guiochon, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 1067-1083.
2. V.A. Bakaev and C.G. Pantano, *J. Phys. Chem. C*, **2009**,113, 13894-13898
3. H. Holden, N.H. Riesebro, *Front Tracking for Hyperbolic Conservation Laws*, Springer-Verlag, New York-Berlin-Heidelberg, 2002.
4. V. P. Shkilev and V.I. Bogillo, *Russian J. Phys. Chem.* vol. 72, No. 9, 1998, 1502-1506

## ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ГРАФЕНЕ

В.Я. Давыдов, Е.В. Калашникова

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119992 Москва, E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru*

Графен, полученный снятием слоев с графита [1], представляет собой двумерный кристалл с уникальными электронными свойствами, который, как ожидают, может найти применение в нанотехнологических устройствах. Обладая большой удельной поверхностью  $2630 \text{ м}^2/\text{г}$  [2], графен интересен и как адсорбент с однородной поверхностью.

В настоящее время еще не разработаны методы получения в достаточных количествах графена, необходимых для адсорбционных измерений. Однако адсорбционные свойства графена можно оценить из имеющихся многочисленных работ по изучению адсорбционных свойств графитированной термической сажи (ГТС) с однородной поверхностью.

Для расчета энергии взаимодействия атома углерода с кристаллом графита в [3] проводилось суммирование энергии взаимодействия адсорбированного атома углерода не только с атомами углерода первой плоскости, но и с углеродом в других плоскостях полубесконечного кристалла графита. Было показано, что вклад в энергию взаимодействия адсорбированного углерода с первым графеновым слоем графита составляет около 90% от общей энергии взаимодействия с полубесконечным кристаллом графита.

Следовательно, из экспериментальных данных по теплотам адсорбции соединений на графитированной саже можно оценить теплоты адсорбции соединений на двумерном кристалле графена, которые будут составлять около 90% от теплоты адсорбции соответствующих соединений на графитированной саже.

В литературе имеются большое число данных по теплотам адсорбции на графитированной саже, полученных калориметрическим, хроматографическим методами, а также с помощью статических измерений адсорбции при разных температурах. Поэтому эти данные можно использовать для оценки термодинамических характеристик адсорбции этих соединений при малых заполнениях на графене.

Используя связь изменения дифференциальной внутренней энергии и константы адсорбционного взаимодействия соединения при заданной температуре, можно рассчитать для различных соединений удерживаемые объемы на поверхности графена.

Определив вклады различных функциональных групп в теплоту адсорбции и константу адсорбционного взаимодействия соединений, из имеющихся экспериментальных данных по адсорбции веществ на графитированной термической саже, можно рассчитать теплоты адсорбции и константу адсорбционного взаимодействия огромного числа соединений на поверхности графена. Для некоторых углеводородов и некоторых их производных были оценены термодинамические характеристики адсорбции на графене.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang V., Dubonos S.V., Grigorieva I.V. and Firsov A.A., *Science*, v. 306, 666 (2004).
- [2] Setoyama N., Suzuki T., Koneko K., *Carbon*, v. 36, (10), 1459 (1998).
- [3] Girifalco L.A. and Lad R.A., *J. Chem. Phys.*, v. 25, (4), 693 (1956).

## ESTIMATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION OF HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES ON GRAPHENE

V.Ya. Davydov, E.V. Kalashnikova

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University,  
119992 Moscow, Russia, e-mail: [VYaDavydov@phys.chem.msu.ru](mailto:VYaDavydov@phys.chem.msu.ru)*

Graphene prepared by exfoliating of layers from graphite [1] is a two-dimensional crystals having unique electronic properties which can be find application in nanotechnological devices. Graphene having very large specific surface area  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  [2] can be interested as adsorbent with uniform surface.

At present there are no methods of preparation of graphene in large quantities for the investigation of adsorption properties of graphene sheets. Adsorption properties of graphene can be evaluated from numerous data on investigation adsorption properties of graphitized carbon black with uniform surface.

In [3] the potential energy functions for interactions not only between a carbon atom and monolayer graphite sheet, but also between a carbon atom and a semi-infinite graphite crystal were computed. It was shown that the contribution in energy interaction of adsorbed carbon atom with monolayer graphite sheet is about 90 % of energy interaction with a semi-infinite graphite crystal.

So from the experimental data on heats of compounds adsorption on graphitized carbon black (graphite) it is possible to estimate the heats of adsorption of different organic compounds at small coverage on graphene sheets which will be about 90% of heat of corresponding compounds adsorption on graphitized carbon black.

In literature there are a grate number of data on heats of adsorption on graphitized carbon black received by calorimetric, chromatographic methods and also by static method of measurement of adsorption at different temperatures. So these data it is possible to use for the estimation of thermodynamic characteristic of adsorption of these compounds at small coverage's on graphene.

Using the correlation between the changes of differential internal energy and constant of adsorption interaction of compounds at given temperature it is possible to calculate for different compounds the retention volumes on graphene surface.

The contributions of different functional groups to the heats of adsorption and Henry constants were evaluated from the calculated data on heats of adsorption at small coverage and retention volumes (adsorption equilibrium constant) of organic compounds with different functional groups on graphene. It is possible to calculate the thermodynamic characteristics of adsorption for the great numbers of organic compounds on graphene by using these contributions.

For some hydrocarbons and some their derivatives the thermodynamic characteristic of adsorption on graphene were estimated.

### REFERENCES

- [1] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang V., Dubonos S.V., Grigorieva I.V. and Firsov A.A., *Science*, v. 306, 666 (2004).
- [2] Setoyama N., Suzuki T., Koneko K., *Carbon*, v. 36, (10), 1459 (1998).
- [3] Girifalco L.A. and Lad R.A., *J. Chem. Phys.*, v. 25, (4), 693 (1956).

# INSIGHT INTO ACTIVATED CARBON STRUCTURE AT A NANO-SCALE LEVEL USING HRTEM IMAGE ANALYSIS AND ADSORPTION METHODS

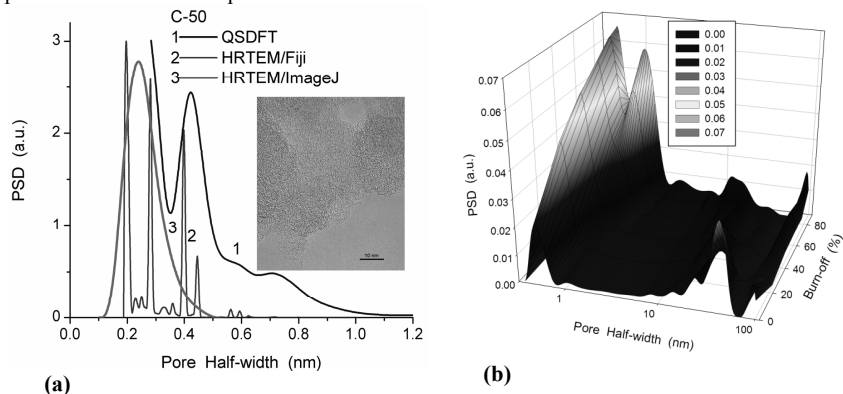
S.V. Mikhalovsky<sup>a</sup>, V.M. Gun'ko<sup>b</sup>, O.P. Kozynchenko<sup>c</sup>, S.R. Tennison<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*School of Pharmacy & Biomolecular Sciences, University of Brighton, Brighton, BN2 4GJ, UK*

<sup>b</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kiev, Ukraine*

<sup>c</sup>*MAST Carbon International Ltd., Henley Park, Guildford, Surrey, GU3 2AF, UK*

Detailed analysis of pores at half-width  $x < 1$  nm (nanopores) of carbonisate (prepared using small porous phenol formaldehyde resin beads) and a CO<sub>2</sub> activated carbon, AC (50% burn-off) has been performed on the basis of high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image analysis and nitrogen adsorption data analysed using several density functional theory (DFT) methods. The results of quenched solid (QSDFT) and nonlocal (NLDFT) DFT are in agreement with the pore size distributions of nanopores based on the HRTEM image analysis (Fig. 1a). An increase in the burn-off degree from 0 % ( $S_{\text{BET}} = 550$  m<sup>2</sup>/g) to 86 % ( $\sim 3500$  m<sup>2</sup>/g) in a series of ACs (Fig. 1b) leads to enhancement of the deviation of the pore shape from the used pore models of slitshaped or slit/cylindrical (SC) pores or SC plus voids between nanoparticles.



**Fig. 1.** (a) HRTEM image and pore size distributions, PSD of AC C-50 at 50% burn-off, and (b) PSDs of a series of ACs at the burn-off degree from 0 to 86%.

A self-consistent regularisation procedure has been developed to analyse contributions of pores of different shapes to the total porosity of ACs depending on their burn-off degree ( $\beta$ ). A relative contribution of slit-shaped narrow pores at  $x < 2$  nm increases from 0.59 ( $\beta = 0$ ) to 0.77 ( $\beta = 65\%$ ) but then decreases to 0.53 ( $\beta = 86\%$ ) with increasing burn-off degree. Similarly to this nonlinear effect, the TG/DTA data and Raman spectra show nonlinear changes in the AC characteristics with increasing burn-off degree.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF POROUS STRUCTURE OF CARBONACEOUS ADSORBENTS

Raisa Nastas, Vasile Rusu, Tudor Lupascu

*Institute of Chemistry of Academy of Sciences of Moldova, 3, Academiei str., Chisinau, MD-2028, Republic of Moldova (e-mail: [nastasraisa@yahoo.com](mailto:nastasraisa@yahoo.com))*

Several different approaches of analysis of porous structure of adsorbents are available. While no single treatment is applicable to all situations, enough flexibility is provided for the user to select for analysis most suitable approach for a given situation. Classical macroscopic theories, like for instance the Dubinin-Radushkevich approach [1] (applied for characterization of microporous adsorbents) and the BJH method [2] (applied for characterization of mesoporous adsorbents), were compared for the description of the porous structure of adsorbents (Table). Treatment as the Density Functional Theory (DFT) provides a much more accurate approach for pore size analysis, being largely applied to the characterization of micro- and mesoporous carbons [3]. Carbonaceous adsorbents from different vegetal raw materials (Table) were obtained by chemical method of activation with phosphoric acid (CAP-1, CAN-7 and CAS-4) and by physicochemical method of activation with ammonia (CAP-7) or sulphurous anhydride (CAP-8) [4, 5]. Parameters of porous structure, pore size distribution and sorption characteristics of studied adsorbents were established from nitrogen (77K) adsorption isotherms using Micromeritics ASAP 2010 Sorptometer.

**Table** Parameters of porous structure of carbonaceous adsorbents.

<i>Samples</i>	$V_{\text{meso}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{meso}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$r_{\text{mi}}$ nm	$r_{\text{mi}}$ nm	$r_{\text{meso}}$ nm
	<i>Methods</i>							
	<i>BJH</i>	<i>DFT</i>	<i>BJH</i>	<i>DR</i>	<i>DFT</i>	<i>DR</i>	<i>DFT</i>	<i>DFT</i>
<b>CAP-1</b> plum stones	0,234	0,244	0,338	0,319	0,228	1,80	1,22	2,02
<b>CAN-7</b> nut shells	0,313	0,325	0,421	0,405	0,277	2,12	1,27	2,06
<b>CAS-4</b> grape seeds	0,057	0,027	0,021	0,024	0,014	3,25	1,47	2,17
<b>CAP-7</b> peach stones	0,141	0,1	0,434	0,441	0,357	1,08	1,02	1,23
<b>CAP-8</b> peach stones	0,168	0,128	0,413	0,445	0,34	0,97	0,91	1,28

### REFERENCE

1. M.M. Dubinin, Chem. Rev. 60, 235 (1960).
2. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P.P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
3. A. Vishnyakov, P. Ravikovitch, and A.V. Neimark, Langmuir 16, 2311 (2000).
4. T. Lupascu, R. Nastas, Patent MD 2496, BOPI nr. 7/2004, (rom.)
5. R. Nastas, V. Rusu, M. Giurginca, A. Meghea, T. Lupascu, Chem. Journal (Bucharest), 59, 159, (2008).

## КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ АДСОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА

В.Г. Артёмов, П.О. Капралов, А.А. Лескин, В.И. Тихонов, А.А. Волков  
*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38*  
vartemov@bk.ru

Геометрия молекулы воды обеспечивает ей богатый вращательный спектр энергий, который в сочетании с большим дипольным моментом и наличием спиновой изомерии, дает сложные эффекты взаимодействия ее с поверхностью адсорбента.

В докладе сообщается о результатах экспериментов, по изучению кинетики адсорбции и диффузии молекул воды, направленных на выявление фундаментальных закономерностей взаимодействия их с адсорбентами различной природы. Приводятся результаты измерения сорбции водяного пара в различных жидких и твердых адсорбентах при комнатной температуре: нанопористых полимерных адсорбентах и ионообменных смолах, микропористых углях, непористым  $\text{SiO}_2$ , геологических материалах, глицерине, агрегатах наноалмазов.

Измерения выполнены на специализированной установке, оснащенной диодно-лазерным спектрометром, регистрирующим парциальное давление пара, контактирующего с адсорбентом, в реальном времени со скоростью до  $100 \text{ с}^{-1}$  в широком окне концентрация-время (0.1 - 5000 Па, 0.01 - 10000 с) в двух типах экспериментов. Первый состоит в регистрации снижения концентрации в дозирующем объеме в результате перехода молекул воды из газовой фазы в адсорбент. Второй - в измерении выходной кривой водяного пара после прохождения через среду. Оба эксперимента представляют большой интерес в связи с распространенностью таких явлений в природе.

Обсуждается особая роль эффекта Штарка [1] в сорбционных процессах системы газ-адсорбент, где в силу микро- и нанопористой геометрии создаются условия для понижения или повышения барьера активации адсорбции за счет взаимодействия с приповерхностным неоднородным электрическим полем. Учет этого явления в сочетании с уникальной методикой измерений позволил наблюдать несколько новых эффектов, проявляющихся в зависимости адсорбционной способности молекул воды от вращательных и спиновых состояний:

1) Аномальные кривые релаксации концентрации водяного пара при адсорбции, проявляющие аномально высокую подвижность молекул в адсорбенте в области малых времен [2]. 2) Аномально быстрое прохождение молекул воды через пористо-гранулированный адсорбент [3]. 3) Смещение нормального 3:1 спин-изомерного орто-пара отношения в парах воды при адсорбции [4].

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. - М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
- [2] Капралов П.О., Артёмов В.Г., Гусев Г.А., Тихонов В.И., Волков А.А., Кинетика диффузии молекул воды в нанопористом адсорбенте // Известия РАН, сер. Физ., 2008, Т.72, №12, С. 1791.
- [3] Артёмов В.Г., Лескин А.А., Капралов П.О. Тихонов В.И., Волков А.А., Препараторный эффект при диффузии водяного пара в пористой среде // Краткие сообщения по физике, 2010, №3, С. 22.
- [4] Капралов П.О., Артёмов В.Г., Макурников А.М., Тихонов В.И., Волков А.А., Нарушение нормального орто/пара отношения 3:1 воды в паровой фазе при динамической сорбции // Журнал физической химии, 2009, т.83, №4, С. 769-775.



## QUANTUM EFFECTS OF WATER VAPOR ADSORPTION

V.G. Artemov, P.O. Kapralov, A.A. Leskin, V.I. Tikhonov, A.A. Volkov  
*A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow 119991, Vavilov str., 38*  
vartemov@bk.ru

Water molecule due to geometry has a rich rotational energy spectrum, which gives, in combination with large dipole moment and presence of spin isomers, complex effects of its interaction with adsorbent surface.

The report includes experimental results of water molecules adsorption kinetics and diffusion, which is aimed to identify the fundamental laws of its interaction with adsorbents of different nature. The results of water vapor sorption on various liquid and solid adsorbents at room temperature are presented: nanoporous polymeric adsorbents and ion exchange resins, microporous carbons, nonporous SiO<sub>2</sub>, geological materials, glycerin, nanodiamond aggregates.

Measurements were performed on a dedicated unit equipped with diode-laser spectrometer. The later allows to measure partial water pressure in real time with speed up to 100 s<sup>-1</sup> in wide concentration-time window (0.1 - 5000 Pa, and 0.01 - 10000 s) in two types of experiments. The first experiment consists in registration of concentration reduction in dosing volume due to transition of water molecules from the gas phase to the adsorbent. The second in measurement of water vapor output curve after passing through a medium. Both experiments are of great interest due to the occurrence of such phenomena in nature.

The special role of Stark effect [1] in gas-adsorbent sorption processes is discussed. The effect arises due to micro- and nanoporous geometry, where molecules interact with the near-surface non-uniform electric field and adsorption activation barrier can decrease or increase depending on rotational states. This phenomenon parallel with unique measurement technique allowed observe several new effects of adsorbability dependence of water molecules on rotational and spin states:

1) Anomalous relaxation curves of water vapor concentration during adsorption consist in abnormally high mobility of molecules in adsorbent on short-times [2]. 2) Abnormally fast passage of water molecules through a porous-granular adsorbent [3]. 3) Deviation of the normal 3:1 spin-isomeric ortho-para ratio in water vapor during adsorption [4].

### REFERENCES

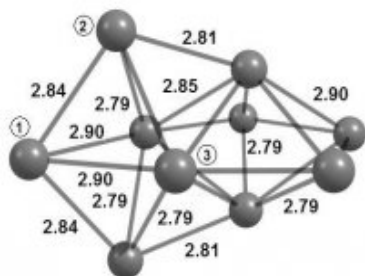
- [1] Ch. Towns and L. Shavlov, Radiospectroscopy (Foreign Literature Press, Moscow, 1959) (Russian translation).
- [2] P.O. Kapralov, V.G. Artemov, G.A. Gusev, V.I. Tikhonov, and A.A. Volkov, Diffusion Kinetics of Water Molecules in a Nanoporous Adsorbent // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2008, V. 72, No. 12, P. 1679
- [3] V.G. Artemov, A.A. Leskin, P.O. Kapralov, V.I. Tikhonov, and A.A. Volkov, Precursor Effect during Water Vapor Diffusion in a Porous Medium // Bulletin of the Lebedev Physics Institute, 2010, V. 37, No. 3, P. 77
- [4] P.O. Kapralov, V.G. Artemov, A.M. Makurenkov, V.I. Tikhonov, and A.A. Volkov, Deviations from the Normal ortho/para Ratio for Water (3:1) in the Vapor Phase in Dynamic Sorption // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2009, V. 83, No. 4, P. 663

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА

Нгуен Ван, Д.А. Пичугина, А.Е. Виноградов, С.Н. Ланин  
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
SNLanin@phys.chem.msu.ru

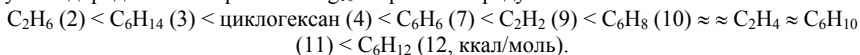
Частицы благородных металлов, иммобилизованные на оксидных носителях, являются эффективными катализаторами важных технологических процессов селективного гидрирования непредельных углеводородов. Для изучения адсорбции и активации молекул на поверхности металла часто применяют квантово-химический расчет. Так при моделировании адсорбции углеводородов на кластерах золота было показано, что степень активации углеводорода зависит от строения и заряда кластера. Для кластеров серебра такое исследование проведено не было.

Целью работы являлось изучение взаимодействия углеводородов (этан, этилен, ацетилен, гексан, гексен, гексин, бензол, циклогексан, циклогексен) с нейтральным и заряженным кластерами серебра  $Ag_{10}$  методом функционала плотности с функционалом PBE, для учета релятивистских эффектов применялся псевдопотенциал SBK. Энтальпию адсорбции ( $H_{ад}$ ) углеводорода на кластере определяли как разницу в суммарной энергии изолированных  $Ag_{10}$  и  $C_xH_y$  и энергии комплекса углеводород- $Ag_{10}$  с учетом температурной поправки, рассчитанных методами статистической термодинамики.



Оптимизированная структура  $Ag_{10}$  приведена на рисунке. Среди всех кластеров, содержащих 10 атомов, полученная структура является наиболее устойчивой. В состав кластера входит три неэквивалентных типа атомов серебра. Расчет энергии комплексов этого кластера с углеводородами, в которых  $C_xH_y$  координирован по различным атомам № 1, 2 или 3, показал, что наиболее активными адсорбционными центрами кластера являются наиболее координационно-ненасыщенные атомы серебра № 2. Рассчитанная  $H_{ад}$  (ккал/моль) рассмотренных

углеводородов на нейтральном  $Ag_{10}$  возрастает в ряду:



Установлено, что положительный заряд (+1) кластера приводит к увеличению энтальпии адсорбции в 2-3 раза.

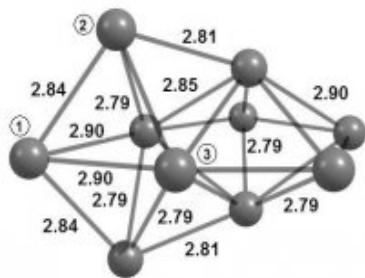
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00999 и 11-03-01011.

## QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF HYDROCARBONS ADSORPTION ON SILVER CLUSTERS

Nguyen Van, D.A. Pichugina, A.E. Vinogradov, S.N. Lanin  
MSU named after M.V. Lomonosov, Department of chemistry, Moscow, Russia  
SNLanin@phys.chem.msu.ru

The particles of noble metals immobilized on oxide supports are effective catalysts of important technological processes of selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. Quantum-chemical calculation is frequently used to study adsorption and activation of molecules on the metal surface. Thus simulation of adsorption of hydrocarbons on gold clusters has shown that the hydrocarbons activation depends on the cluster's structure and charge. Similar investigation has not been performed yet for silver clusters.

The aim of the work was to study interaction between hydrocarbons (ethane, ethylene, acetylene, hexane, hexene, hexyne, benzene, cyclohexane, cyclohexene) with neutral and charged silver clusters  $Ag_{10}$  by density functional method with PBE functional, to take into account the relativistic effects pseudopotential SBK was used. Enthalpy of adsorption ( $H_{ad}$ ) of the hydrocarbon on the cluster was determined as the difference in total energy of isolated  $Ag_{10}$  and  $C_xH_y$  and the energy of the complex hydrocarbon- $Ag_{10}$  taking into account temperature correction, calculated by statistical thermodynamics methods.



Optimized structure  $Ag_{10}$  is shown on the picture. Among all clusters containing 10 atoms the obtained structure is the most stable. Three inequivalent types of silver atoms are the constituents of the cluster. Energy calculation of the complexes formed by cluster and hydrocarbons with different coordination by atoms № 1, 2 or 3, has shown that the most coordinately-unsaturated silver atoms № 2 are the most active adsorption sites. The calculated value  $H_{ad}$  (kcal/mol) of the analyzed hydrocarbons on the neutral  $Ag_{10}$  increases in the row:

$C_2H_6$  (2) <  $C_6H_{14}$  (3) < cyclohexane (4) <  $C_6H_6$  (7) <  $C_2H_2$  (9) <  $C_6H_8$  (10)  $\approx$   $C_2H_4$   $\approx$   $C_6H_{10}$  (11) <  $C_6H_{12}$  (12, kcal/mol).

It was found the adsorption enthalpy increase by 2-3 times in the case of  $Ag_{10}^+$  cluster.

*The work was supported by grants RFBR 10-03-00999 and 11-03-01011.*

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

А.А. Фёдорова, Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин  
*ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, e-mail: physchem@isuct.ru*

Формирование поверхностных слоев на межфазной поверхности обуславливается сольватационными взаимодействиями растворенных веществ с компонентами раствора в его объеме и поверхностном слое. Цель работы состояла в изучении особенностей процессов формирования поверхностных слоев на границах раздела фаз жидкость/газ и твердое тело/жидкость. Поставленная задача решалась на основании результатов исследований адсорбции неорганических I, I – электролитов из водных и неводных растворов и органических соединений на катализаторах гидрогенизации.

С использованием методов Ребиндера и капиллярного поднятия при 303 К получены изотермы поверхностного натяжения водных растворов HCl, NaCl, KCl и водно-спиртовых растворов HCl, NaCl и адсорбионно-калориметрического метода – изотермы адсорбции и зависимости теплот адсорбции стирола, ацетона и малеата натрия на скелетном Ni из растворов в условиях реакции жидкофазной гидрогенизации.

Полученные изотермы поверхностного натяжения и избыточной адсорбции электролитов полиэкстремальны. В разбавленных растворах электролиты ведут себя как поверхностно-активные, так и поверхностно-инактивные вещества, а основные изменения в формировании поверхностных слоев в растворах I, I –электролитов происходят в области низких концентраций.

В рамках предложенных моделей адсорбции электролитов рассчитаны изотермы полной адсорбции, изостерические теплоты и энтропии адсорбции. С ростом температуры величины адсорбции хлоридов из воды в поверхностном слое возрастают, а при переходе к водно-органическим растворам снижаются. На изотермах полной адсорбции имеется максимум, зависимости изостерических теплот и энтропий адсорбции от концентрации электролита в водном растворе полиэкстремальны.

С ростом содержания этанола в растворе наблюдается переход к более монотонным кривым. Такое поведение величин термодинамических характеристик адсорбции с увеличением концентрации электролита и этанола в растворе обуславливается сольватацией в объемной фазе. Показано, что характер изменений теплот растворения электролитов с ростом концентрации растворенного вещества или содержания спирта в растворе качественно согласуется с изотермами поверхностного натяжения.

Изотермы адсорбции органических соединений на скелетном Ni из растворов относятся к 3L– и 4L–типам по классификации Гильса. Диаграммы состояния поверхностных слоев скелетного Ni при адсорбции органических соединений имеют характерные участки, соответствующие изменению состояния поверхностного слоя. Показано, что зависимости дифференциальных теплот адсорбции малеата натрия, стирола и ацетона от концентрации имеют максимумы. Двумерные фазовые переходы и максимумы теплот адсорбции отвечают одной и той же величине адсорбции, что может быть объяснено изменением состава и строения поверхностных слоев скелетного Ni. Отнесение этих экстремумов к особенностям сольватационных взаимодействий согласуется с энергиями сольватации этих классов соединений с растворителями.

Результаты исследований процессов адсорбции позволяют утверждать, что в случае адсорбции на границе жидкость/газ происходит вытеснение молекул растворителя из поверхностного слоя сольватированными ионами электролита, а в случае адсорбции на переходных металлах – изменение сольватированного состояния.

Процессы формирования поверхностных слоев на границах раздела жидкость/газ и твердое/жидкость имеют однотипные закономерности, обусловленные лишь сольватационными взаимодействиями, как в объемной фазе, так и поверхностном слое.

## THE COMMON REGULARITIES OF ADSORPTION PROCESSES AT SOLID AND LIQUID SURFACES

A.A. Fedorova, N.Yu. Sharonov, M.V. Ulitin

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, E-mail physchem@isuct.ru*

The surface layers formation at interfaces is stipulated by solutes solvation interactions with solutions components in bulk phase and in surface layers. Therefore the aim of the present work was to study the peculiarities of surface layers formation processes at the liquid /gas and solid/liquid interfaces. That aim is resolved on basis of investigation results of I, I-electrolytes adsorption from aqueous and nonaqueous solutions and organic compounds adsorption at the hydrogenation catalyst.

By using of Rebinder's and capillary rise methods at 30<sup>0</sup>C the surface tensions isotherms of hydrogen, sodium and potassium chlorides aqueous solutions and ethanol-water solutions of hydrogen and sodium chlorides have been obtained. And by using of adsorption-calorimetric method the adsorption isotherms and the adsorption heats of sterol, acetone and sodium maleate at the skeleton nickel from solutions have been obtained under condition of liquid phase catalytic hydrogenation reactions.

It was found that surface tension and Gibbs adsorption isotherms of electrolytes have polyextremes character. In dilute solutions electrolyte shows surface-activity and surface-inactivity properties, and basis changes in surface layers formation in I, I-electrolytes solutions is occurred in the low concentrations area (over ~ 0.7 mol/kg).

The values of the full adsorption, dissolved substances heats and the entropies have been calculated within the limits of the developed ions adsorption models. It was establish, that adsorption values of chlorides in surface layer are increased with temperature, and ones are decreased with transfer to water-organic solvents. The isotherms of full adsorptions have a maximum and the dependencies of isosteric heats and adsorption entropies from electrolyte concentrations in water solutions have a polyextreme character.

With increasing of ethanol mole fraction in solution the transfer to more monotonous curves is observed. Such behavior the values of adsorption thermodynamic characteristic with increasing of ethanol concentration in solution are determined by solvation interactions in bulk phase. It is shown that the character of dissolving enthalpies changes with solutes concentration or ethanol content rise in solutions are accorded qualitatively with surface tension isotherms.

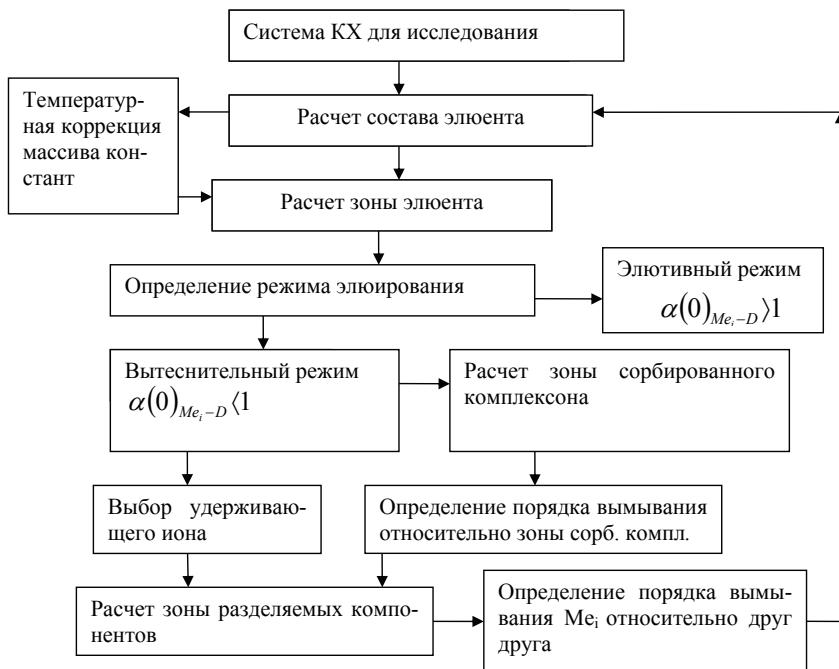
The adsorption isotherms of organic compounds on skeleton nickel from solutions are related to 3L- and 4L -types by Gibbs classification. The two-dimensional diagrams of surface layers state of skeleton nickel at the organic compounds adsorption have a typical parts, which is related to changing of surface layer state. It is shown that dependencies of differential heats of sodium maleate, sterol and acetone adsorption from concentration have maximums. Second-order phase transitions and maximums of adsorption heats answer to the same values of adsorption, which may be explain by changing of composition and structure of skeleton nickel surface layers. Assignment these extremes to the features of solvation interactions are adjusted with solvation energies of this class compounds with solvents.

The investigation results of adsorption processes allow to asserting that in the case of adsorption at the liquid/gas interface the displacement of solvent molecules from surface layer by solvated electrolyte molecules is occurred, but in the case of adsorption at the transitional metals surface solvated state is changed. The processes of adsorption layers formation at the liquid /gas and solid/liquid interfaces have one-type regularities, which are stipulated by solvation interaction only, both in bulk phase and in surface layer.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, Е.А. Козлитин  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Ленинский проспект, 31, кор.4, Москва, 119991  
E-mail: Lubovfirsova@mail.ru

Разработано математическое описание систем вытеснительной комплексобразовательной хроматографии (ВКХ), представляющее собой совокупность математических моделей стационарного состояния каждой из образующихся зон:



Предлагаемое математическое представляет собой системы нелинейных уравнений (СНУ), включающие уравнения материального баланса, электронейтральности, уравнения функциональных связей комплексообразования и ионного обмена. В большинстве случаев использование традиционных методов решения СНУ, вследствие накопления ошибок в итерационных вычислениях, не позволяет решить систему нелинейных уравнений модели в общем виде. Сведение системы уравнений модели к уравнению с одним неизвестным типа  $F(H) \equiv f(M(H), A(H), D(H)) \dots = 0$ , где  $H$  – концентрация ионов водорода, позволяет путем использования комбинации метода половинного деления с методом касательных совместно с алгоритмом отделения корней обеспечить быструю гарантированную сходимость. Приведены результаты численных экспериментов для систем комплексоны-редкоземельные и трансплутониевые элементы-цветные металлы.

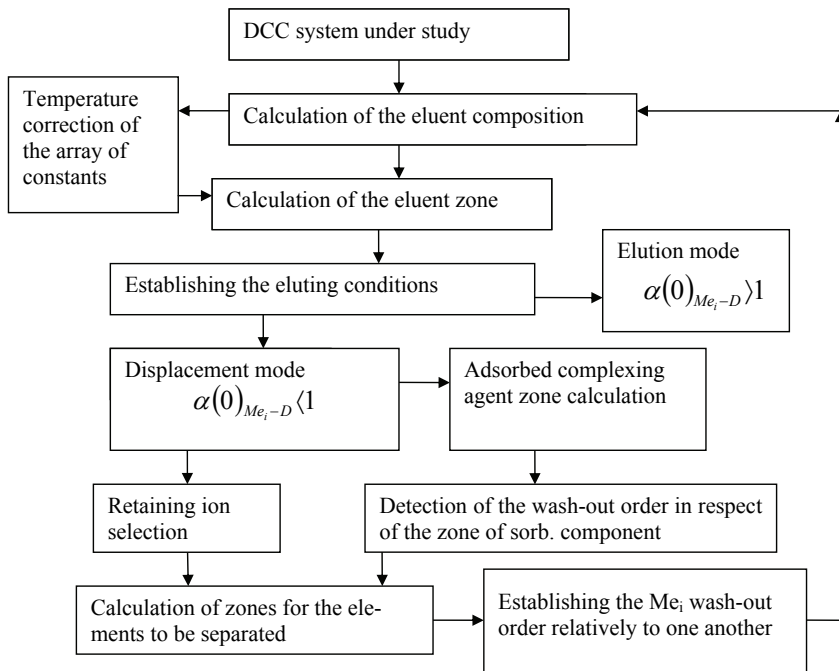
## MODELING OF DISPLACEMENT COMPLEXING CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS

O.V. Kharitonov, L.A. Firsova, E.A. Kozlitin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

*31 Leninsky Prospect, 119991 Moscow, Russia, E-mail: Lubovfirsova@mail.ru*

Mathematical description for displacement complexing chromatographic (DCC) systems has been developed. It consists of the combination of mathematical models for the stationary state of each formed zone as shown below:



The proposed mathematical model consists of the non-linear equation system (NES) comprising the material balance and electroneutrality equations as well as functional relationships for the complex formation and ion exchange.

In the majority of cases the model NES could not be solved in general by the conventional NSE solution methods on account of the accumulation of errors in the iterations. But the transformation of it into a one variable equation of  $F(H) \equiv f(M(H), A(H), D(H)) \dots = 0$  type, where H denoted the hydrogen ion concentration, followed by the use of a combination of the golden section and Newton methods in conjunction with the root location algorithm ensured the fast and guaranteed convergence.

In this paper the results obtained in the numerical experiments for the systems comprising complexing agents, rare earth elements, transplutonium elements, and non-ferrous metals are reported.

## ПАРАМЕТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЙБУЛЛА В ПРОЦЕССАХ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ТВЕРДЫХ ТЕЛ

С.Ф. Гребенников, Р.И. Ибрагимова

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,  
РФ, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18  
GrebennikovSF@gmail.com*

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) рассматривает сорбционный процесс не связанный с той или иной упрощенной, идеализированной моделью явления. По существу это термодинамическая теория, привлекающая ряд эмпирических соотношений, связанных с выбором и свойствами сорбционной системы, основными из которых являются: - химический потенциал микропористого адсорбента, изменяющийся при адсорбции флюида, т. е. микропористый адсорбент термодинамически не инертен при физической адсорбции; - повышение адсорбции в микропорах по сравнению с адсорбцией на непористом теле; - температурная инвариантность характеристической кривой адсорбции; - описание кривых плотности вероятности распределения величины сорбции по химическому потенциалу сорбата уравнением Вейбулла.

Б. П. Берингом и В. В. Серпинским показано, что термодинамическая неинертность микропористого сорбента неизбежно приводит к утверждению, что микропористое твердое тело и  $n$ -компонентный адсорбирующийся флюид, являющиеся фазами, когда их рассматривают в отдельности, перестают быть таковыми после процесса сорбции, образуя в результате единую  $(n+1)$ -компонентную фазу. Специфическая особенность сорбции флюида микропористым адсорбентом – это образование однофазной системы, а ТОЗМ, по существу, описывает сорбцию в таких системах. Поэтому закономерно распространить основные научные концепции ТОЗМ на адсорбцию паров полимерными материалами, т. к. в обоих случаях происходит объемное заполнение сорбатом наноструктур твердых тел с образованием гомогенной системы.

Проанализировано влияние механизма сорбционных процессов на параметры распределения Вейбулла безразмерной величины сорбции по безразмерному химическому потенциалу.

Ранг распределения  $n > 1$  характеризует выпуклые изотермы сорбции паров в микропористых адсорбентах. Ранг распределения  $n < 1$  соответствует образованию гомогенного сорбционного раствора в наноструктурах низкомолекулярной структуры полимера. Показаны ограничения термического уравнения сорбции, вытекающего из уравнения распределения Вейбулла.



## WEIBULL DISTRIBUTION PARAMETERS IN VOLUME FILLING OF NANOSTRUCTURES IN SOLIDS

S.F. Grebennikov and R.I. Ibragimova

*Saint-Petersburg State University of Technology and Design  
18, st. Bolshaya Morskaya, St.-Petersburg, Russian Federation, 191186  
GrebennikovSF@gmail.com*

The theory of the volume filling of micropores (TVFM) considers the sorption process unrelated to any simplified idealized model of the phenomenon. In fact, this is a thermodynamic theory invoking a number of empirical relations associated with the choice and properties of the sorption system, the main of which are the following: chemical potential of the microporous adsorbent varies in adsorption of a fluid, i.e., the microporous adsorbent is not thermodynamically inert in physical adsorption; the adsorption in micropores is higher than that on a nonporous body; the characteristic adsorption curve is temperature-invariant; and the probability density distribution of the amount of sorption over the chemical potential of the sorbate is described by the Weibull equation.

B.P. Bering and V.V. Serpinskii have shown that the thermodynamic inertness of the microporous sorbent inevitably leads to the statement that a microporous solid and an  $n$ -component fluid being adsorbed, which are phases when considered separately, cease to be such after a sorption process, with a common  $(n+1)$ -component phase formed as a result. A specific feature of the sorption of a fluid by a microporous adsorbent is that a single-phase system is formed and the TVFM in fact describes the sorption in systems of this kind. Therefore, it is natural to extend the basic scientific concepts of the TVFM to the case of vapor absorption by polymeric materials, because, in both cases, there occurs volume filling by the sorbate of nanostructures of solids, with a homogeneous system formed in the process.

The effect of the mechanism of sorption processes on parameters of the Weibull distribution of the dimensionless amount of sorption over the dimensionless chemical potential is analyzed.

A distribution rank  $n > 1$  characterizes convex isotherms of vapor sorption in microporous adsorbents. A distribution rank  $n < 1$  corresponds to formation of a homogeneous sorption solution in nanostructures of the low-molecular structure of the polymer. Limitations of the thermal sorption equation derived from the Weibull distribution equation are demonstrated.

## **О НЕКОТОРЫХ ПУТЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ**

Н.Ф. Федоров, С.Д. Колосенцев

*Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)  
198013г. Санкт-Петербург Московский пр., д.26, e-mail: sorbent@lti-gti.ru*

Технология активных углей, вступившая во второе столетие своего существования, достаточно хорошо отработана, и проблема ее совершенствования представляет непростую задачу.

По нашему мнению, заслуживают внимания следующие возможные варианты:

1. модернизация отдельных переделов (стадий), а именно: измельчение, формование, карбонизация и парогазовая активация с использованием достижений физико-химической механики и других областей науки и техники.
2. изыскание новых видов сырья и процессов, обеспечивающих получение активных углей.
3. кооперация с другими технологиями, использование побочных продуктов, являющихся вторичными ресурсами, что обеспечивает более рациональное использование природных ресурсов.
4. использование различных, преимущественно химических воздействий, на готовый уголь с целью придания ему специфических свойств и расширения ассортимента АУ.

Был проведен комплекс исследований, охватывающих все вышеуказанные направления. Наибольшее внимание было уделено последовательному рассмотрению стадий измельчения, формования, карбонизации и парогазовой активации. Установлено, что измельчение каменно-угольного сырья в высоконапряженных измельчителях ударного действия (дезинтегратор, струйная мельница) существенно изменяет поверхностные свойства исходных материалов, что в конечном итоге после их карбонизации и активации приводит к увеличению объема микропор и механической прочности углеродных сорбентов.

В качестве альтернативы экструзионному способу формования и брикетированию отработана технология и аппаратное оформление жидкостного формования, благоприятно сказывающаяся на процесс активации, обеспечивающая лучшее развитие пористости и решение экологических проблем предприятий.

Предложен новый вариант проведения парогазовой активации, предполагающий более активное воздействие на обрабатываемый карбонизат за счет изменения свойств подаваемого пара, что достигается введением в воду перед ее испарением различных химических реагентов, преимущественно неорганических солей в количествах, не нарушающих областей равновесного существования пара на соответствующих диаграммах состояния. Это позволяет сократить продолжительность процесса активации и увеличить объем сорбирующих пор в готовом продукте.

Предложенные решения позволяют постадийно усовершенствовать действующие процессы получения активированных углей с улучшением качества продукции.

## WHY SHOULD PORE SIZE DISTRIBUTIONS OF AN ACTIVATED CARBON OBTAINED WITH DIFFERENT PROBE MOLECULES BE DIFFERENT?

J.P. Toso<sup>1</sup>, R.H. López<sup>1</sup>, D.A. Soares Maia<sup>1</sup>, J.C.A. Oliveira<sup>1</sup>, V. Cornette<sup>1</sup>, M. Lucena<sup>2</sup>, C.L. Cavalcante Jr<sup>2</sup>, D.C.S. Azevedo<sup>2</sup> and G. Zgrablich<sup>2\*</sup>

<sup>(1)</sup> *INFAP, Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Ej. De los Andes 950, (5700) San Luis, Argentina* Giorgio Zgrablich, E-mail: [giorgio.unsl@gmail.com](mailto:giorgio.unsl@gmail.com)

<sup>(2)</sup> *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará Campus do PICI, Fortaleza, Brasil*

The determination of the Pore Size Distribution (PSD) of activated carbons (AC) by fitting adsorption measurements with Monte Carlo simulated adsorption isotherms is discussed, with special emphasis on the problem of the unicity of the PSD when different probe molecules are used in the adsorption experiments. Experimental and theoretical evidence is presented, which explains why the PSDs of a given sample obtained by fitting experimental adsorption isotherms corresponding to different probe molecules should be different. The disordered nature of the material, presenting different geometries of the micropores, appears as the main reason for the non-unicity of the PSD when the adsorption isotherm is fitted on the basis of any model which assumes a fixed geometry, for example the slit geometry model.

## УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ ФУЛЛЕРОИДНОГО ТИПА

В.В. Самонин, М.Л. Подвизников, В.Ю. Никонова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26*

*Тел./факс: (812)315-5114, E-mail: [samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)*

В настоящей работе рассматривается возможность и перспективность модифицирования углеродных адсорбентов наноструктурированным углеродом фуллероидного типа на примере фуллеренов. При модифицировании рассматривались различные варианты введения фуллеренов в адсорбент, такие, как введение фуллеренов в пористую структуру готового углеродного адсорбента и введение в материал в процессе получения активного угля. Количество вводимого модификатора составляло тысячные доли процента, что обуславливало хорошие экономические показатели процесса получения модифицированного фуллеренами углеродного адсорбента.

Введение фуллеренов в пористую структуру активного угля позволяет повысить его поглотительные характеристики при сорбции из воды по органическим соединениям, таким как бутанол-1, о-ксилол и хлорбензол в 1,3-2,5 раза, и катионам металлов, таким как медь, свинец и серебро в 2,2-3,0 раза. Наличие фуллеренов на поверхности также придает адсорбенту бактерицидные свойства.

Введение фуллеренов в углеродсодержащий материал в процессе получения активного угля осуществлялось на различных стадиях. Фуллерены вводились в формуемую массу, представленную смесью порошкообразного каменного угля и лесохимической или фенолоформальдегидной смолы, с дальнейшей ее обработкой по традиционной технологии карбонизации и активации, наносились на поверхность карбонизованного угля с дальнейшей его активацией, а также вводились в лигнин путем пропитки с дальнейшей карбонизацией и активацией. Были определены оптимальные параметры процесса активации материала, такие как температура, продолжительность, количество воды, используемой для активации, а также наиболее рациональный способ введения фуллеренов в материал, позволяющие получить адсорбент с наилучшими поглотительными характеристиками.

Полученные модифицированные материалы характеризовались повышенной поглотительной емкостью, по сравнению с материалом, не содержащим фуллерены, по отношению к красителям, например метиленовому голубому и йоду в 1,5 раза, по катионам меди в 1,5-2,0 раза. При этом, также изменяется пористая структура материала, так объем мезопор увеличивается в 1,5-1,8 раза, при практически неизменном объеме микропор.

## **CARBON ADSORBENTS MODIFIED BY FULLEROID TYPE NANO-STRUCTURED CARBON**

V.V. Samonin, M.L.Podvyasnikov, V.Y. Nikonova,  
*Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovsky prospect,  
26, Saint Petersburg 190013, tel./fax: (812)315-5114, E-mail: samonin@lti-gti.ru*

The present work concerns the possibility and perspective of modification of carbon adsorbents by fulleroid type nano-structured carbon with fullerene taken as an example. For the modification we considered various types of fullerene insertion into the adsorbent, such as fullerenes insertion into the porous structure of a manufactured carbon adsorbent and into the material during the process of activated carbon production. The amount of a modifier was equal to the thousandth of one percent, what determined high values of economic indicators of the process of fullerenes modified carbon adsorbent production.

Fullerenes insertion into the porous structure of activated carbon allows to increase its absorbing performance while sorption from water to organic compounds such as butanol-1, o-xylene, and chlorobenzene 1.3-2.5-fold, and to metal cations such as copper, lead, and silver 2.2-3.0-fold. The presence of fullerene at the surface also gives the adsorbent antibacterial properties.

An insertion of fullerenes into a carbonaceous material during a process of activated carbon production was carried out at various stages. Fullerenes were inserted into the mold, which was a mixture of powdered black coal and wood chemical or phenol-formaldehyde resin, followed by its treating according to a trivial technology of carbonization and activation, and then put on the carbonized coal surface with its further activation. Fullerenes were also inserted into lignin via soaking followed by carbonization and activation. Optimal parameters of a process of a material activation were determined: such as, temperature, duration, amount of water used for activation, and also the most rational method for fullerenes insertion into a material, that allow to obtain an adsorbent with the best absorbing properties.

Modified materials produced were characterized by an increased absorption capacity compared to a material, not containing fullerenes, to dyes such as, for example, methylene blue and iodine 1.5-fold, and to copper cations 1.5-2.0-fold. At the same time porous structure of a material also changes, as mesopores volume increases 1.5-1.8-fold while the micropores volume is kept almost constant.

## EFFECT OF POROUS STRUCTURE IN ACTIVE COAL ON THE ADSORPTION OF MARKER SUBSTANCES

T.G. Lupascu, N.I. Timbaliuc

*Institute of Chemistry of the Academy of sciences of Moldova,*

*MD 2028, 3 Academiei str., Chisinau, Fax: (37322) 73 99 54, email: lupascut@gmail.com*

One of the key characteristics that determine the use of active carbons as hemosorbents is the porous structure of the adsorbent. The purpose of this study was to evaluate the sorption properties of activated marker carbons obtained from fruit stones and walnut shells by water vapor activation, regarding marker substances used in laboratory studies to simulate the state of intoxication. The study was performed on three samples of local active carbon - CAP (from plum stones), CAN-8 (from walnut shells), CAS-23 (from peach stones). Also, the industrial active carbon BAU was used for comparison. Vitamin B<sub>12</sub> and Congo red dye were used as markers. The nitrogen adsorption isotherms were measured for these adsorbents, and then used to calculate the adsorption characteristics. Also, the adsorption isotherms of marker substances were measured on the studied coal samples. The obtained data are presented in the table below:

Adsorbent	V <sub>s</sub> , cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mi</sub> , cm <sup>3</sup> /g	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>me</sub> , cm <sup>3</sup> /g	a, (B <sub>12</sub> ) mg/g	a,(Congo red) mg/g
CAP	0,541	0,302	769	0,239	36,86	110,0
CAN-8	0,598	0,413	1071	0,185	32,05	41,4
CAS-23	0,484	0,376	945	0,108	12,40	26,3
BAU	0,41	0,28	713	0,13	24,62	39,8

V<sub>s</sub> - the maximum volume of sorption space, V<sub>mi</sub>, V<sub>me</sub> - volume of micro- and mesopores, S<sub>BET</sub> - specific surface area of coal, a(B<sub>12</sub>) and a(Congo red) - the maximum absorption of vitamin B<sub>12</sub> and Congo red.

It can be observed from the data that with almost identical values of V<sub>mi</sub> and slightly differing V<sub>s</sub>, a greater value of V<sub>me</sub> in the cases of coal CAP and CAN-8 provides a more complete immobilization of the toxin, similar in chemical structure and molecular weight to the studied markers. The data obtained allow us to establish that the presence and quantity of mesopores has a significant value in the process of adsorption of toxins such as the dye Congo red and vitamin B<sub>12</sub>.

# TEXTURAL PARAMETERS vs. INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN ADSORPTION ON CARBON ADSORBENTS WITH IMMOBILIZED DYE MOLECULES

M.P. Elizalde-González, M.M. Dávila-Jiménez, L.E. García-Díaz, M. Osorio-Zamudio, C.M. Antonio-Cisneros

Universidad Autónoma de Puebla, CU Edif. 103H, Puebla, Pue 72570 Mexico

Fax +0052-222-2295525, [maria.elizalde.uap.mx@gmail.com](mailto:maria.elizalde.uap.mx@gmail.com)

The carbon adsorbents obtained from natural wastes have a heterogeneous surface. One of the most important characteristics of these adsorbents is the morphology of the surface and the meso-microporous properties depending on the carbonization temperature. In the present work, we studied carbon samples obtained from agricultural wastes as cobs, guava and manihot seeds [1-4]. To study the effect of surface modification (Fig. 1) on the adsorption from the gas phase and from solution, two series of carbon samples were prepared: *i*) with and without solvent post-treatment, and *ii*) with and without dye immobilized by adsorption from solution. Both, dye immobilization and post-treatment affected the textural parameters of carbon and the intermolecular interactions in solid-gas and solid-solution systems. Depending on the textile dye used, the form of the adsorption isotherm and the absorbed amount changed, even with similar molecular amounts of immobilized dye. In some cases, the magnitude of the specific surface increased exposing the dye molecules as active sites for N<sub>2</sub> adsorption. In other circumstances, the specific surface decreased due to plugging of the carbon pores (Fig. 1). Absolute adsorption isotherms of solutes from solution revealed the correlation of the adsorbed amounts of the dyes AO8 (acid) and BB7 (basic), with the pore size and the acidic-basic character of the surface.

¶

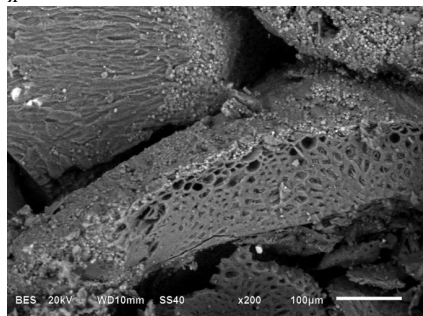


Fig. 1 SEM image of guava seed carbonized at 773 K post-treated with hexane.

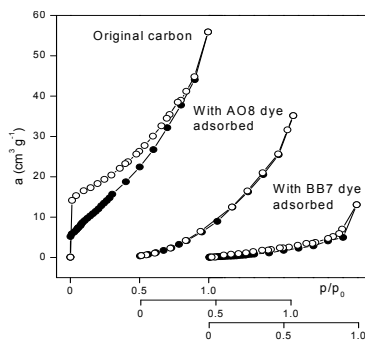


Fig. 2 Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> at 77K on carbon samples after immobilization of dyes.

## REFERENCES

- [1] Martín M. Dávila-Jiménez, María P. Elizalde-González, Virginia Hernández-Montoya, *Biores. Technol.* 100 (2009) 6199-6206.
- [2] María P. Elizalde-González, V. Hernández-Montoya, *Adsorpt. Sci. Technol.* 27 (2009) 447-459.
- [3] C.M. Antonio-Cisneros, M.P. Elizalde-González, *Biomass Bioenergy* 34 (2010) 389-395.
- [4] M.P. Elizalde-González, L.E. García-Díaz, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 55-61.

## ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОРОДНОПОРИСТЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.К. Красильникова, Т.Ю. Гранкина, Н.В. Серебрякова, А.С. Погосян, А.В. Патрикеев  
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*  
 119071 Москва, Ленинский проспект, 31; E-mail: krasilnikovaok@inbox.ru

Для синтеза наноуглеродных материалов, обладающих узким распределением пор по размерам используются различные методы. В настоящее время активно развиваются методы синтеза НУМ, основанные на карбонизации прекурсора углерода в присутствии матрицы-темплата, что позволяет получать наноуглеродные материалы с контролируемой однородной пористостью и морфологией. Темплатный синтез нанопористых углеродных материалов, основанный на процессе нанокастинга и нанорепликации включает обычно следующие стадии: изготовление специальной неорганической матрицы, имеющей специфическую пористую структуру, путем самоорганизации упорядоченных неорганических структур с использованием ПАВ; импрегнирование раствором или расплавом специфического органического прекурсора (образование композитной структуры из неорганической матрицы и органического прекурсора); при использовании органической матрицы – получение ее композита с органическим прекурсором; карбонизация полученного композита (неорганическая или органическая матрица – органический прекурсор) и удаление темплата.

Типы полученных в данной работе темплатным методом наноуглеродных материалов показаны в таблице. Используются жесткие неорганические кремнеземные темплаты и нанонити из оксида алюминия. Также использованы полимерные темплаты, удаляемые в процессе синтеза термическим разложением. Также проведен прямой темплатный синтез нано углерода и мезопористого кремнезема.

Темплат	Прекурсор	Удаление темплата	Полученный углеродный материал Диаметр пор $2x$ (нм)
Мезопористые кремнеземы	Фурфуриловый Спирт, сахароза	Растворение в HF	Однородные структурно упорядоченные мезопоры: $2 \leq 2x \leq 12$
Нановолокна из оксида алюминия	Фурфуриловый Спирт, Нефтяной пек	Растворение в спиртовом растворе щелочи	Супермикропористый углерод однородными порами: $1.3 \leq 2x \leq 2.0$
	Сахароза		Микропористый: $0.4 \leq 2x \leq 1.3$
Смесь полимеров	Сахароза	Удаляется при карбонизации за счет низкой термостабильности	Ультрамикропористый: $0.3 \leq 2x \leq 0.4$ Микропористый Супермикропористый
Прямой синтез с кремнеземом	Фурфуриловый Спирт	Растворение в HF после карбонизации	Однородные структурно упорядоченные мезопоры: $2 \leq 2x \leq 12$



## TEMPLATE SYNTHESIS OF NANOPOROUS CARBONS WITH UNIFORM PORES

O.K. Krasilnikova, T.Y. Grankina, N.V. Serebryakova,

A.S. Pogosian, A.V. Patrikeev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of  
Science, Leninskii prospect, 31, Moscow, 11999, Russian Federation,*

*E-mail: krasilnikovaok@inbox.ru*

Several methods have been explored for the preparation of carbons with tailored porosity as microporous and mesoporous structure. Recently the carbonization via template route attracted much attention for the synthesis of nanoporous carbon because it allows the preparation of materials with controlled uniform porosity and morphology. The template synthesis of nanoporous carbon materials NC based on nanocasting and nanoreplication process usually involves the following steps:

- the preparation of the template-matrix, with specific porous structure (inorganic-organic surfactant self-assembly approach);
- the introduction of suitable carbon precursor into porous structure of template by impregnation by the organic solution or melt (inorganic template-organic precursor self-assembly approach);
- the carbonization of composite (organic-inorganic or polymer blend);
- the removal of the template.

The template were hard inorganic materials as zeolite and mesoporous structures — MCM-41, MCM-48, SBA-15, which have an ordered porous structure with internal porosity and amorphous nanofibrous alumina, which consists of the disordered nanofilaments of aluminum oxide with the external porosity. The initial stage of preparation of the hard template may be excluded due to direct template synthesis in which both silica template and carbon precursor were prepared simultaneously.

The usage of the soft template from some polymers with low thermostability gives preferences of removing the template in carbonization process.

Template	Precursor	Removing Of the template	Porosity of nanocarbon 2x - pores width (nm)
Mesoporous silicas	Furfuryl alcohol, sucrose	Dissolution in HF	Mesoporous ordered uniform carbon: $2 \leq 2x \leq 12$
Nanofilament of alumina	Furfuryl alcohol, Petroleum pitch	Dissolution in alkaline solutions	Supermicroporous uniform: $1.3 \leq 2x \leq 2$
	Sucrose	Dissolution in alkaline solutions	Microporous: $0.4 \leq 2x \leq 1.3$
Polymer blend	Sucrose	During carbonization	Ultramicroporous: $0.3 \leq 2x \leq 0.4$ Microporous Supermicroporous
Direct synthesis with silica	Furfuryl alcohol	Dissolution in HF after carbonization	Uniform ordered mesoporous: $2 \leq 2x \leq 12$

## РОЛЬ СТРУКТУР С СИСТЕМОЙ ПОЛИСОПРЯЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов С ЗАДАННЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ю.Г. Кряжев

*Омский научный центр СО РАН, Институт проблем переработки углеводородов СО  
РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: krieghev@ihpp.oscsbras.ru*

Рассматриваются возможности контролируемого синтеза пористых углеродных материалов на основе концепции формирования структур с системой полисопряжения (ССП) в предшественнике углерода. Для ССП вследствие делокализации  $\pi$ - электронов по цепи сопряжения характерны сближение величин потенциала ионизации и сродства к электрону, легкая поляризуемость блоков сопряжения, их склонность к донорно-акцепторным взаимодействиям, повышенная реакционная способность и каталитическая активность. Образование ССП термодинамически выгодно и является закономерным результатом превращения органического вещества при энергетических воздействиях, что, в частности, проявляется в процессах пиролиза (коксообразование, карбонизация и т. п.) и химической эволюции при формировании смолисто-асфальтеновых и углеродоподобных веществ в каустобиолитах - нефти, горючих сланцах, ископаемых углях.

По нашему мнению, полисопряженные фрагменты, присутствующие в исходном сырье или сформировавшиеся на начальных стадиях его превращения, следует рассматривать как один из важнейших факторов его эволюции в направлении совершенствования системы сопряжения с образованием все более стабильных обогащенных углеродом структур. С другой стороны, ингибирующая способность ССП в процессах деполимеризации обуславливает самостабилизацию формирующегося углеродного скелета, причем ассоциация и последующая конденсация его фрагментов приводит к совершенствованию углеродной структуры и ее приближение к наиболее термодинамически выгодному для данных условий состоянию.

Плодотворность изложенного подхода демонстрируется рядом примеров. Так, использование в качестве исходных полимеров растворимых карбоцепных перхлорполимеров типа поливинилиденхлорида, склонных к образованию ССП в мягких условиях, позволяет вводить модифицирующие добавки непосредственно в реакционную среду на стадии синтеза сопряженных структур. Образование молекулярных комплексов, стабилизированных системой сопряжения; способствует встраиванию в углеродный скелет как различных гетероатомных фрагментов, так и наноразмерных частиц. При этом изменение условий приготовления прекурсора углерода и его последующих термообработок позволяют в широких пределах изменять текстурные характеристики получаемых пористых материалов.

В результате наших исследований получены микро- и/или мезопористые модифицированные гетероэлементами углеродные материалы с  $S_{\text{ВЕТ}}$  до 1800 м<sup>2</sup>/г с содержанием азота до 10 % масс. и переходных металлов (Ni, Co, Fe) до 5 % масс., а также нанокомпозиты с наночастицами (наноглобулами, нанотрубками, SiO<sub>2</sub>), распределенными в пористой углеродной матрице.

Кроме того, отмечается целесообразность введения ССП в исходное сырье при получении углеродных материалов, например, добавлением каменноугольных или нефтяных пеков, характеризующихся высоким содержанием полиареновых систем сопряжения, и каталитических добавок, стимулирующих рост ССП при термообработке.

## **ROLE OF CONJUGATED STRUCTURES IN THE SYNTHESIS OF CARBON ADSORBENTS WITH GIVEN TEXTURAL CHARACTERISTICS**

Yu.G. Kryazhev

*Omsk scientific centre SB RAS, Institute of hydrocarbons processing SB RAS,  
Neftezhavodskaya, 54, 644040 Omsk, E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru*

This work is focused on the possibilities of the controlled synthesis of porous carbon materials based on the concept of conjugated structure formation in the carbon precursor.

According to  $\pi$ -electrons delocalization conjugated polymers are characterized by convergent values of the ionization potential and electron affinity, easy polarizability of blocks of conjugation, propensity for donor-acceptor interactions, and catalytic activity.

The conjugated structures development is thermodynamically favorable and can be regarded as a natural result of organic substance transformation under different energy attacks that is manifested in the processes of pyrolysis (coke formation, carbonization, etc.) and chemical evolution in the formation of asphaltenes and carbonaceous substances in caustobio-lithes - oil, shales, fossil coals.

In our opinion, polyconjugated component presented in the carbon precursor or formed during the initial stages of its transformation should be regarded as one of the most important factors in precursors evolution to form more stable carbon-rich structures.

On the other hand, inhibitory effect of conjugated polymers causes self-stabilization of the forming carbon skeleton, and association and subsequent condensation of the fragments leads to improvement carbon structure and its approximation to the most thermodynamically favorable state for these conditions.

The efficiency of the stated approach is demonstrated by a number of examples. So, using of soluble carbon-chain chloropolymers (polyvinylidene chloride type) tend to form conjugated polymers in mild conditions allows us to inject modifying additives directly into the reaction mixture during the conjugated structures synthesis. Formation of molecular complexes stabilized by a system of conjugation facilitates the incorporation into the carbon skeleton different heteroatomic fragments and nanoscale particles. The variation of the conditions of carbon precursor's preparation and subsequent heat treatment can change over a wide range textural characteristic of obtained porous materials.

Result of our researches represents the microporous and/or mesoporous materials modified by heteroelements with BET specific surface area up to 1800 m<sup>2</sup>/g, nitrogen containing up to 10 % wt., transition metals (Fe, Co, Ni) up to 5 % wt., and nanocomposites with nanoscale particles (nanoglobules, nanotubes, SiO<sub>2</sub>) incorporated in porous carbon matrix.

In addition, we note a feasibility of introducing of a conjugated polymers in the raw material during the producing carbon materials, such as the addition of coal or petroleum pitches with a high content of polyarene conjugated systems, and catalytic additives that stimulate the growth of the conjugated polymers during heat treatment.

## НАНОРАЗМЕРНЫЙ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Б.В. Спицын, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе  
*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия  
bspitsyn@yahoo.com*

По распространённости в земной коре углерод входит только во вторую десятку элементов. Однако, из-за значения для жизни на Земле и, следовательно, для всего человечества, его, вероятно, следует включить в первую пятёрку. Образование связей между атомами углерода с участием трех  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$  типов гибридизации и их сочетаний определяет существование давно известных форм чистого углерода - графита и алмаза, и недавно открытых его состояний, таких как фуллерены, нанотрубки, астралены, тубулены, графен, порошкообразный наноалмаз и др.

Многие важные проблемы разработки и развития ряда направлений альтернативной энергетики имеют значительную перспективу успешного решения с применением вышеуказанных различных видов углерода как в наноразмерном, так и в наноструктурированном состоянии.

Целью нашего краткого обзора является рассмотрение прямых и косвенных способов использования наноразмерного и наноструктурированного углерода для производства, преобразования, хранения, сбережения и экономии альтернативных источников энергии. Будет рассмотрен ряд примеров эффективного применения наноразмерного, а также наноструктурированного углерода в солнечных элементах, механических и электрохимических аккумуляторах энергии, топливных элементах и т. д. Во многих случаях использование наноразмерного и наноструктурированного углерода позволяет обеспечить более высокую эффективность при получении, преобразовании и хранении энергии, в сравнении с материаловедческими решениями на основе неуглеродных материалов.

Особый акцент будет сделан на использовании активных углей и других видов наноразмерного и наноструктурированного углерода, в том числе в составе нанокомпозитов - для эффективного и обратимого хранения молекулярного водорода, как исключительно важного как для традиционной, так и альтернативной энергетики промежуточного носителя энергии.

## NANOSIZED AND NANOSTRUCTURED CARBON FOR ALTERNATIVE ENERGY

B.V. Spitsyn, A.A. Fomkin, A.Yu. Tsivadze  
*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russia  
[bspitsyn@yahoo.com](mailto:bspitsyn@yahoo.com)*

Carbon belongs to only the list of second tenth of elements common in the Earth crust. However, because of its importance for the life on Earth and, consequently, for all Mankind it probably should be included in the top five. The formation of bonds between carbon atoms with the participation of three  $sp^3$ ,  $sp^2$  and  $sp^1$  hybridization types and combinations thereof determines the existence of a long-known forms of pure carbon – graphite and diamond, and its states recently opened as fullerenes, nanotubes, astralenes, tubulenes, graphene, particulate nanodiamond, and others.

The vital problems of the alternative energy development and exploration have many prospects of solution with the help of abovementioned different kinds of carbon both in nano-sized and nanostructured states.

The intention of the short review is to consider direct and indirect ways of usage the nanosized and nanostructured carbon (NNC) for production, conversion, storage, savings and recovery of the alternative energy. Several samples of the NNC benefits in the solar cell, electrochemical batteries, fuel cells etc. will be considered. In many cases the usage of the NNC provides topmost efficiency comparatively with noncarbon materials in the energy production, conversion and storage.

Special emphasis will be done for use of active carbons and the NNC contained nanocomposites for effective and reversible molecular hydrogen (as outstanding energy relay in tradition and alternative energy)storage.

## PROCESSES AT THE INTERFACE ACTIVATED CARBON – METHYLENE BLUE

M.M. Ciobanu, T.G. Lupaşcu, V.Ya. Boţan, A.I. Nistor.

*Institute of Chemistry of the Academy of sciences of Moldova,*

*MD 2028, 3 Academiei str., Chisinau, Fax: (37322) 73 99 54, email: lupascut@gmail.com*

Methylene blue dye in the presence of modified adsorbents or various oxidants undergoes transformations with the formation of new products; their structure has not been established yet. It is assumed that as a result of these simple transformations are obtained substances such as CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and sulphate ions.

In this paper were studied the oxidation processes of methylene blue in relatively small concentrations in the presence of activated carbon obtained from nut shells by activation with water vapor, oxygen at P = 2 atm, at 50 °C for 1 hour. In these experimental conditions, the OH<sup>•</sup> radical forms at the interface, with a high oxidation potential (2.8 V). During one hour at 50 °C, nothing is desorbed in demineralized water. Chromatomass spectrometers confirm this. As a solvent to dissolve the concentrates after evaporation extra pure methanol was used.

Study of methylene blue oxidation process at relatively high concentrations (120 mg/L) in the presence of the same activated carbon, with oxygen bubbling at P = 2 atm., for one hour, led to complete oxidation of methylene blue to CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and sulphate ions. Vaporization at the rotor was avoided and vaporization was performed in an ordinary water bath in a porcelain cup.

In these experimental conditions, at this concentration of methylene blue, hemimicelles are formed in the solution, and also, possibly, micelles, which are adsorbed on the surface of the activated carbon. Due to their close proximity to the OH<sup>•</sup> radical formed at the interface, the dye oxidation evolves more efficiently than for small concentrations of methylene blue (20 mg/L), in the case of a real solution.

It is worth mentioning here that after oxygen bubbling at P = 2 atm, in the system consisting of the activated carbon BAU-A modified with Cu<sup>2+</sup> ions - demineralized water for 1 hour, activated carbon structure parameters change significantly, i.e. the specific surface decreases from 1090.7 m<sup>2</sup>/g (initially) to 799.9 m<sup>2</sup>/g after treatment, and micropores volume from 0.405 cm<sup>3</sup>/g to 0.294 cm<sup>3</sup>/g after treatment.

Perhaps, in this case, the OH<sup>•</sup> radical which is formed at the interface, oxidizes various substances within the porous structure of the adsorbent, so that activated carbon pore sizes are changed, and in particular the size of micropores and supermicropores are increased.

## ADSORPTION OF GAS MIXTURES IN COMPLIANT ACTIVATED CARBONS

V. Cornette<sup>1</sup>, J.C.A. Oliveira<sup>1</sup>, R.H. López<sup>1</sup>, C.L. Cavalcante Jr<sup>2</sup>, D.C.S. Azevedo<sup>2\*</sup>,  
G. Zgrablich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física Aplicada (INFAP), CONICET-Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina*

<sup>2</sup>*Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, e-mail: diana @gpsa.ufc.br*

The present work deals with adsorption-induced deformation for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixtures in activated carbons. A simple, yet instructive, thermodynamic model of the adsorption stress - which has been successfully employed in previous publications by other authors for the adsorption deformation of microporous solids like zeolites, activated carbons, and MOFs - is extended to the case of adsorption of gas mixtures. The proposed model relates the stress, exerted by the adsorbed phase on the adsorbent framework, to the adsorption isotherm. From the thermodynamic standpoint, the adsorption stress  $\sigma_s$  can be quantified by the derivative of the grand thermodynamic potential  $\Omega$  of the adsorbed phase with respect to the pore volume  $V$  at fixed temperature  $T$  and pressure  $P$ . The change  $\Delta H$  in each slit-shaped pore of width  $H$  is obtained by Monte Carlo thermodynamic integration when a mixture is adsorbed. The way in which the pore size distribution of the material and the selectivity toward the adsorption of one of the components in the mixture are affected by the deformation is calculated and applied to the analysis of experimental data.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВСТРАИВАНИЕМ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА В МИКРОПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

В.С. Солодовниченко\*\*, И.В. Аникеева\*\*, Ю.Г. Кряжев\*

\*Омский научный центр СО РАН

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54,

E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

Данная работа посвящена решению актуальной задачи управляемого синтеза углерод-углеродных нанокомпозитов с распределенными в объеме пористой углеродной матрицы наночастицами как носителями специфических свойств, присущих нанодисперсному состоянию вещества.

Для синтеза углерод-углеродных композиционных материалов в качестве полимерных прекурсоров углерода использовали растворимые реакционноспособные полимеры с системой сопряжения – полихлорвинилены, которые образуются при дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров [1]. В качестве наноразмерных частиц углерода, встраиваемых в полимерный прекурсор, использовали наноглобулярный углерод (НГУ), производимый в промышленном масштабе (сажа).

Дисперсию НГУ в 1 % растворе хлорированного поливинилхлорида в тетрагидрофуране подвергали ультразвуковой обработке с целью дезагрегации наночастиц. В полученную стабильную суспензию добавляли КОН в качестве дегидрохлорирующего агента для получения полихлорвинилена. После выделения из реакционной среды полученной композиции полихлорвинилена - НГУ осуществляли ее термообработку в среде CO<sub>2</sub> до конечной температуры 900 °С с целью карбонизации полимерной матрицы и развития в ней пористой структуры. Равномерность распределения наночастиц в объеме материала контролировалась методом АСМ тонких пленок, полученных из дисперсии НГУ в полимере.

Термогравиметрический анализ композиций полихлорвинилена - НГУ с содержанием НГУ от 2 до 20 % масс. показал, что уже небольшие добавки НГУ обуславливают существенное снижение скорости термораспада полимера и рост величины углеродного остатка. Так, в отсутствие НГУ конечный выход углеродного остатка составляет 30%, а в присутствии 2 % масс. НГУ достигает 51%. Это свидетельствует о том, что НГУ не является инертной добавкой, а активно участвует в формировании углеродной структуры, подавляя деполимеризационные процессы при термодеструкции полихлорвинилена.

Текстурные характеристики полученных сорбентов определяли по изотермам адсорбции азота (77 К) с использованием классического метода ВЖ и численного метода нелокальной теории функционала плотности NLDFT для оценки характеристик мезо- и микропор. Анализ изотерм сорбции показал, что все полученные материалы являются микропористыми ( $V_{\text{микро}}$  до 0,30 см<sup>3</sup>/г,  $D_{\text{микро}}$  = 6-8 Å). Удельная поверхность образцов по БЭТ составила 600 – 700 м<sup>2</sup>/г.

Авторы выражают благодарность Дроздову В. А. и Гуляевой Т.И. за исследование пористой структуры полученных образцов.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Н.В.Антоничева, Т.И.Гуляева, В.А.Дроздов, В.А.Лихолобов. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009.- № 4.- С.366-370.



## COMPOSITE MATERIALS OBTAINED BY EMBEDDING OF NANOGLOBULAR CARBON IN MICROPOROUS CARBON MATRIX

V.S. Solodovnichenko\*\*, I.V. Anikeeva\*\*, Yu.G. Kryazhev\*

*\*Omsk Scientific Centre*

*\*\*Institute of Hydrocarbons Processing, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
Neftezhavodskaya 54, Omsk, Russia, 644040, E-mail: krieghev@ihpp.oscsbras.ru*

This work is devoted to solving the actual problem of controlled synthesis of carbon functional materials with specified properties, in particular, the carbon-carbon nanocomposites with nanoparticles distributed in carbon matrix as carriers of specific properties dealt with nanodispersed substance.

Reactive conjugated polymers were used as polymer precursors of carbon for the synthesis of carbon-carbon composites. Polychlorovinylenes as reactive conjugated polymers were synthesized by carbon chain chloropolymers dehydrochlorination. Nanoglobular carbon (carbon black) was used as a carbon nanoscale particles embedded into the polymer precursor of the carbon matrix.

Dispersion of nanoglobular carbon (NGC) in 1% solution of chlorinated polyvinyl chloride in tetrahydrofuran was subjected to ultrasonic treatment to disaggregate the nanoparticles. KOH as dehydrochlorinated agent for polychlorovinylene synthesis was added to the resulting stable suspension. Obtained composition polychlorovinylene - NGC was separated from the reaction mixture and than was carried out heat treatment in CO<sub>2</sub> up to 900 °C to carbonize the polymer matrix and develop porous structure.

Thermogravimetric analysis of composition polychlorovinylene - NGC with the contents of the additive from 2 to 20 wt%. showed that even small addition of NGC lead to a substantial decrease of the rate of polymer thermal decomposition and increase in the quantity of carbon residue. Thus, in the absence of NGC final yield of carbon residue was 30%, and in the presence of 2% wt. NGC reached 51%. This indicates that the NGC is not an inert additive, and it is actively involved into the carbon structure formation, suppressing depolymerisation processes during thermal destruction of polychlorovinylene.

The textural characteristics of porous samples were calculated from nitrogen adsorption-desorption isotherms (77 K) using the classic Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method and the nonlocal density functional theory (NL DFT) for estimating the characteristics of micro- and mesopores. According to sorption isotherms, obtained carbons represent microporous materials ( $V_{\text{micro}}$  up to 0,30 cc/g,  $D_{\text{micro}} = 6-8 \text{ \AA}$ ,  $S_{\text{BET}} = 600-700 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

The authors gratefully acknowledge V. Drozdov and T.Gulyaeva for the investigation of porous structure of obtained materials.

### REFERENCES

1. Kryazhev Yu.G., Solodovnichenko V.S., Antonicheva N.V., Gulyaeva T.I., Drozdov V.A., Likholobov V.A. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2009. Vol.45. №4. pp. 400–404.

## ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРФОЛОГИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ

В.А. Лихолобов<sup>1</sup>, Л.Г. Пьянова<sup>1\*</sup>, А.М. Даниленко<sup>2</sup>, А.Н. Саланов<sup>3</sup>, А.В. Седанова<sup>1</sup>,  
Т.С. Годовикова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, \*644040, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия  
e-mail: [medugli@ihpp.oscsbras.ru](mailto:medugli@ihpp.oscsbras.ru)

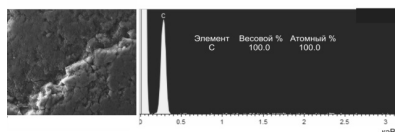
<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

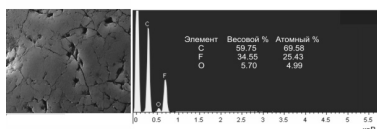
<sup>4</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

Известно, что фторированные углеродные материалы обладают более высокой адсорбционной способностью к белкам по сравнению с углеродными сорбентами. Цель данной работы - исследование текстуры фторуглеродных сорбентов адсорбционным методом по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и методом сканирующей микроскопии.

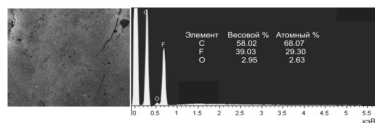
В Институте неорганической химии СО РАН получены образцы углеродного гемосорбента, модифицированные газообразным и жидкофазным фтором с высоким его содержанием – до 30 - 40 масс. %. В качестве исходного носителя использован мезопористый углеродный гемосорбент ВНИИТУ-1. Исследование текстуры фторированных образцов проводили адсорбционным методом на приборе Gemini 2380 (США). Установлено, что при фторировании изменяется морфология поверхности исходного образца углеродного сорбента (сканирующий электронный микроскоп JSM - 6460 LV, JEOL, Япония). Согласно рентгеновскому микроанализу (спектрометр EDAX, Япония) на исследуемых участках фторированных образцов содержание фтора достигает 30-40 масс. %.



углеродный гемосорбент ВНИИТУ-1



фторуглеродный гемосорбент  
(газообразный фтор)



фторуглеродный гемосорбент  
(жидкофазный фтор)

Рентгеновский микроанализ поверхности исследуемых образцов углеродного сорбента. Полученные фторуглеродные сорбенты с высоким содержанием фтора являются перспективным материалом для получения на их основе аффинных (селективных) сорбентов для сорбционной терапии, биотехнологии и медицинской диагностики.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 88.

## TEXTURAL CHARACTERISTICS AND MORPHOLOGY OF FLUORINATED CARBON HEMOSORBENTS

V.A. Likholobov<sup>1</sup>, L.G. P'yanova<sup>1\*</sup>, A.M. Danilenko<sup>2</sup>, A.N. Salanov<sup>3</sup>,  
A.V. Sedanova<sup>1</sup>, T.S. Godovikova<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, 54, Neftezhavodskaya St., Omsk, Russia,  
644040, e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru*

<sup>2</sup>*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>3</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>4</sup>*Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine SB RAS,  
Novosibirsk, Russia*

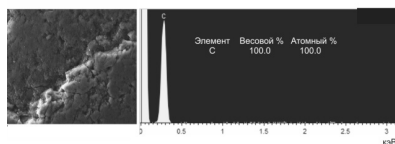
Carbon materials containing perfluoropolymers are known to have a higher adsorptivity for proteins as compared to carbon sorbents.

Samples of a carbon hemosorbent modified with gaseous fluorine and solutions BrF<sub>3</sub> in HF and having high fluorine content (up to 30-40 mass %) were synthesized at the Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS. Mesoporous carbon hemosorbent VNIITU-1 was used as a carrier.

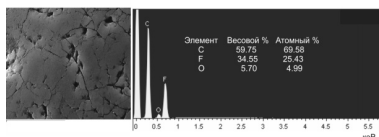
The work was aimed at studying the texture of fluorocarbon sorbents by the low-temperature nitrogen adsorption-desorption technique and scanning microscopy.

The texture of fluorinated samples was examined by the adsorption technique using a Gemini 2380 instrument (USA). Fluorination was found to alter the surface morphology of the carbon sorbent (a JEOL JSM-6460 LV scanning electron microscope, Japan). According to X-ray microanalysis (an EDAX spectrometer, Japan), fluorine content in the examined regions of fluorinated samples attains 30-40 mass %.

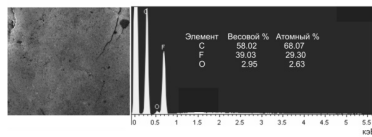
The synthesized fluorocarbon sorbents with high fluorine content are a promising material to develop the affine (selective) sorbents for the sorption therapy, biotechnology and medical diagnostics.



**carbon hemosorbent VNIITU-1**



**carbon hemosorbent  
modified with gaseous fluorine**



**carbon hemosorbent  
modified with fluorine**

X-ray microanalysis of carbon hemosorbent VNIITU-1 and fluorinated samples

*The work was supported by interdisciplinary integration project SB RAS No. 88.*

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МНУМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ВЕТЕРИНАРИИ**

В.А. Лихолобов, А.В. Лавренов, Л.Г. Пьянова\*, А.В. Седанова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН, \*644040, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия, E-mail: [medugli@ihpp.oscsbras.ru](mailto:medugli@ihpp.oscsbras.ru)*

В настоящее время разработка и исследование новых, эффективных, безвредных, комплексных препаратов, для профилактики и лечения болезней желудочно-кишечного тракта животных и птиц является актуальным направлением ветеринарной науки.

Наиболее перспективными, представляют собой разработки углеродных энтеросорбентов комплексного действия, содержащие биологически активные вещества (БАВ). Действие таких препаратов позволит проводить коррекцию патологий иммунной системы, обмена веществ, желудочно-кишечного тракта, гепатобилиарной системы, ослабить негативное влияние неблагоприятных факторов, повысить естественную и специфическую резистентность организма, стимулировать рост и продуктивность животных и птиц.

С целью создания эффективных энтеросорбентов для ветеринарии в Институте проблем переработки углеводов СО РАН разрабатываются методы модифицирования мезопористого углеродного энтеросорбента биологическими активными компонентами.

Цель работы: модифицирование поверхности микросферического нанопористого углеродного носителя из дисперсного технического углерода (МНУМ) биологически активным компонентом и исследование его свойств физико-химическими методами.

Проведено модифицирование поверхности углеродных сорбентов биологически активным компонентом. Получены модифицированные образцы с содержанием биологически активного компонента 0,5% и 1,8%. Определение содержания нанесенного БАВ проводили хромато-масс спектрометрическим, спектрофотометрическим, гравиметрическим и титриметрическим методами анализа.

В результате проведенных исследований определены условия и параметры модифицирования, обеспечивающие сохранение пористой структуры при высоком содержании биологически активного компонента на поверхности.

Работа выполнена при поддержке госконтракта № 9411.1003702.13.020.

**SURFACE MODIFICATION OF NANOPOROUS CARBON CARRIER  
WITH BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENT  
FOR THE PURPOSES OF VETERINARY SCIENCE**

V.A. Likholobov, A.V. Lavrenov, L.G. P'yanova \*, A.V. Sedanova  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, \* 54, Neftezhavodskaya St., Omsk, Russia,  
644040, E-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru*

The development and investigation of new effective and harmless complex preparations for the prevention and treatment of gastrointestinal tract disorders in agricultural animals and poultry are topical for veterinary science.

Most promising are the complex action carbon enterosorbents containing biologically active substances. Such preparations will make it possible to correct the abnormalities of immune system, metabolism, gastrointestinal tract and hepatobiliary system, to lessen the harmful effect of adverse factors, to increase autarcesis and specific resistance of the organism, to initiate growth and productivity of agricultural animals and poultry.

Methods of carbon enterosorbent modification with biologically active components to create complex preparations for veterinary are developed at the Institute of Hydrocarbons Processing, Siberian Branch, Russian Academy of Science.

The work was aimed at surface modification of microspherical nanoporous carbon carrier comprising disperse technical carbon with biologically active component and its investigation by physicochemical methods.

The carbon sorbent surface was modified with a biologically active component to obtain samples with 0.5 and 1.8% content of the component. The content was found by chromatomass spectrometry, spectrophotometry and gravimetry.

Modification conditions and parameters providing the preservation of the porous structure at high surface contents of the biologically active component were determined.

*The work was supported by government contract No. 9411.1003702.13.020.*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ

О.Н. Бакланова<sup>1,2</sup>, Л.Г. Пьянова<sup>1,2</sup>, О.А. Княжева<sup>1</sup>, И.С. Петракова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия, E-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

<sup>2</sup> ГОУ ВПО Омский государственный технический университет, Омск, Россия

Экологическое неблагополучие окружающей среды и различные заболевания, сопровождающиеся накоплением токсичных веществ в организме, потребовали нового подхода к решению проблемы сохранения здоровья человека. Для детоксикации организма используют сорбционные методы лечения.

В настоящее время активно развивается аппликационная сорбция (вulnerable сорбция). Для лечения гнойных ран и ожогов применяются углеродные сорбенты, обладающие развитой мезопористой текстурой. Они извлекают из тканей и выводят из организма микробные клетки, продукты распада тканей, токсины, оказывая противовоспалительное и противоотечное действие.

Перспективным методом аппликационного воздействия лекарственного средства на поврежденную слизистую оболочку является использование плёнок на основе биоразрушимых полимеров, таких как поли-N-винилпирролидон (ПВП).

Модифицирование поверхности углеродного сорбента ПВП, обладающим антибактериальными свойствами, приводит к созданию эффективного аппликационного сорбента пролонгированного действия.

Разработан метод модифицирования поверхности углеродного сорбента ПВП.

В качестве исходной матрицы был использован гемосорбент углеродный ВНИИТУ-1 с суммарным объемом пор  $V_{\Sigma} = 0,630 \text{ см}^3/\text{г}$ , объемом мезопор  $V_{\text{meso}} = 0,603 \text{ см}^3/\text{г}$  и удельной площадью поверхности  $S_{\text{ВЕТ}} = 394 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Модификацию проводили, пропитывая образец водным раствором ПВП методом вакуумной пропитки по влагоемкости с последующей сушкой. В качестве варьируемых параметров были выбраны: концентрация пропиточного раствора ПВП, время пропитки, температура и продолжительность сушки. В процессе модифицирования образцов оценивали количество введенного ПВП и снижение удельной площади поверхности исходного гемосорбента.

Выбраны оптимальные условия пропитки, при которых удельная площадь поверхности снижается до  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ .

ПВП хорошо растворяется в воде и в биологических жидкостях. При vulnerable сорбции модификатор мигрирует с углеродной поверхности в биологическую среду, что приводит к снижению количества микробных клеток и образованию комплекса ПВП с их белковой оболочкой, тем самым оказывая антибактериальное и детоксикационное действие.

Стендовые медицинские испытания полученного образца показали его эффективность по отношению к стафилококку (*Staphylococcus aureus*).

## A METHOD FOR SURFACE MODIFICATION OF CARBON SORBENT WITH POLY-N-VINYLPYRROLIDONE

O.N. Baklanova<sup>1,2</sup>, L.G. P'yanova<sup>1,2\*</sup>, O.A. Knyazheva<sup>1</sup>, I.S. Petrakova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS,

\*54, Neftezhavodskaya St., Omsk, Russia, 644040, e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

<sup>2</sup> Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Environmental problems and various diseases accompanied by accumulation of toxic substances in the organism necessitate an alternative approach to human health care. Detoxification of the organism is performed by the sorption therapy.

The application sorption (vulnerosorption) techniques are progressing rapidly. Carbon sorbents with the developed mesoporous texture are employed for treatment of septic wounds and burns. Such sorbents extract microbial cells, histolysis products and toxins from tissues and remove them from the organism; they have anti-inflammatory and anti-edematous action.

Films of biosoluble polymers, such as poly-N-vinylpyrrolidone (PVP), are a promising material for application of medicinal preparations on the injured mucous membranes.

Surface modification of carbon sorbent with PVP, which has antibacterial properties, leads to creation of an efficacious application of sorbent with durable action.

A method for surface modification of carbon sorbent with PVP was developed.

Carbon hemosorbent VNIITU-1 with the total pore volume  $V_{\Sigma} = 0.630 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mesopore volume  $V_{\text{meso}} = 0.603 \text{ cm}^3/\text{g}$ , and specific surface area  $S_{\text{BET}} = 394 \text{ m}^2/\text{g}$  was used as a matrix.

The modification included incipient wetness impregnation of a sample with an aqueous solution of PVP under vacuum and subsequent drying. Concentration of the PVP impregnating solution, impregnation time, drying temperature and time were chosen as variable parameters. Amount of the introduced PVP and a decrease in specific surface area of initial hemosorbent were monitored during modification of the samples.

The optimal impregnation conditions, at which the specific surface area decreases to  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ , were determined.

PVP readily dissolves in water and biological liquids. During vulnerosorption, the modifier migrates from the carbon surface to a biological medium, which decreases the amount of microbial cells and results in the formation of a PVP complex with their protein membrane, thus exerting bactericidal and detoxification action.

Medical bench testing of the synthesized sample demonstrated its efficacy against *Staphylococcus aureus*.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УСКОРЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ**

В.М. Мухин, А.А. Курилкин, С.Г. Киреев

*ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», 144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д.4., E-mail: neorg.el@mail.ru*

Исходя из того, что активация является лимитирующей стадией получения углеродных адсорбентов, были рассмотрены основные технологические, аппаратурные и каталитические решения по повышению интенсивности данной стадии. Установлено, что первые два направления решений требуют существенной реконструкции технологии и даже создание новых производств на описанных принципах интенсификации, в то время как каталитические решения (применение неорганических добавок) позволяют достичь эффекта сокращения продолжительности стадии активации за счёт повышения реакционной способности карбонизатов.

Анализ известных конкретных технологий по введению неорганических добавок в различные типы углеродсодержащего сырья (каменные угли, торфа, лигнин, древесные отходы и др.) показал, что наиболее перспективными добавками, ускоряющими скорость активации и повышающими объём сорбирующих микропор АУ, являются гидроксиды и карбонаты калия и натрия при введении их в угольно-смоляную композицию в количестве 1-2,5%.

Получены экспериментальные образцы гранулированных углеродных сорбентов (активных углей) на основе каменноугольного сырья с оптимальной шихтовой композицией каменный уголь : полукокс = 50 : 50 с использованием смеси каменноугольной и лесохимической смол в качестве связующего с введением в угольно-смоляную пасту неорганических добавок гидратов окисей и карбонатов калия и натрия (KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Показано, что введение данных неорганических добавок в угольно-смоляную пасту позволяет ускорить формирование пористой структуры углеродных адсорбентов за счет каталитического ускорения реакции углерода карбонизованных гранул с газами активации и, таким образом, сократить время активации в 1,5-2,0 раза.

Установлено, что наиболее эффективной неорганической добавкой является КОН при его введении в угольно-смоляную пасту.



## DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF ACCELERATED FORMATION OF POROUS STRUCTURE OF CARBON SORBENTS

V. Mukhin, A. Kurilkin, S. Kireev

*JSC "Elektrostal scientific and production association "Neorganika", 4, K. Marx St., Moscow region, Elektrostal, E-mail: neorg.el@mail.ru*

There are considered main technological, instrument and catalytic solutions of accelerating the intensity of the stage of activation as it is the limiting stage of carbon adsorbents production. It has been determined that the first two directions of the solutions require considerable reconstruction of the technology and even the production of new plants based on the described principles of intensification. Meanwhile the catalytic solutions (application of inorganic additives) permit achieving the effect of shortening the duration of the stage of activation due to the enhancement of the reactivity of carbonators.

The analyses of known specific technologies of introducing inorganic additives into carbon raw materials of various types (coal, peat, lignine, waste wood, etc.) showed that the most perspective additives accelerating the rate of activation and increasing the volume of sorbing micropores of active carbon are potassium and sodium hydroxides and carbonates when introduced into carbon-resin composition in the quantity of 1-2,5%.

There are received experimental samples of granulated carbon sorbents (active carbons) on base of coal-tar raw material with optimal composition of batch mixture coal : coal char 50:50 with the usage of coal-tar pitch and wood-chemical resin as a binder after the introduction of potassium and sodium hydroxides and carbonates into carbon-resin paste (KOH,  $K_2CO_3$ , NaOH,  $Na_2CO_3$ ).

It is shown that the introduction of the inorganic additives into carbon-resin paste allows to accelerate the formation of porous structure of carbon adsorbents due to the catalytic acceleration of the reaction of carbonized granules of carbon with gases of activation and consequently make the time of activation 1,5-2 times less.

It is determined that the most effective inorganic additive is KOH with its introduction into carbon-resin paste.

## СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Л.Г. Пьянова<sup>1\*</sup>, О.Н. Бакланова<sup>1</sup>, А.В. Седанова<sup>1</sup>, Т.С. Годовикова<sup>2</sup>,  
В.А. Лихолобов<sup>1</sup>, Д.Г. Кнорре<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук *Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, \*644040, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Россия*  
e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

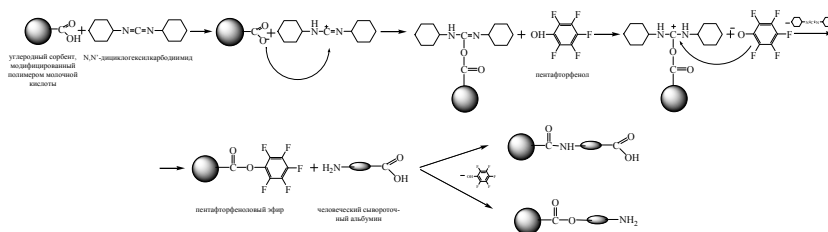
<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук *Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия*

Известно, что при развитии определенных заболеваний в организме накапливаются токсичные вещества, имеющие белковую природу. Создание эффективного сорбента для специфического связывания патологических белков является актуальной задачей. Выбор в качестве исходного носителя мезопористого углеродного гемосорбента обусловлен его уникальными свойствами: хорошей совместимостью с биологическими жидкостями и инертностью к тканям внутренних органов, а также высокой прочностью их гранул.

Для специфического взаимодействия биологических молекул и повышения адсорбционных свойств гемосорбента, проведено модифицирование углеродной поверхности полимером молочной кислоты с последующей активацией карбоксильных групп и иммобилизацией биолиганда, связывающего токсичные вещества белковой природы с образованием белок-белковых комплексов.

Изучены физико-химические свойства модифицированного сорбента современными аналитическими методами анализа поверхности.

Проведенные стендовые медицинские испытания в Центральной научно-исследовательской лаборатории Омской государственной медицинской академии (ЦНИЛ ОмГМА, г. Омск) показали, что синтезированный углеродный гемосорбент обладает аффинностью (селективностью) по отношению определенным к патологическим белкам плазмы крови.



**Схема синтеза селективного углеродного сорбента**

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 88.

## SYNTHESIS OF SELECTIVE CARBON SORBENT WITH SPECIFIED CHARACTERISTICS

L.G. P'yanova<sup>1\*</sup>, O.N. Baklanova<sup>1</sup>, A.V. Sedanova<sup>1</sup>, T.S. Godovikova<sup>2</sup>,  
V.A. Likholobov<sup>1</sup>, D.G. Knorre<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS,

\* 54, Neftezavodskaya St., Omsk, Russia, 644040, e-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

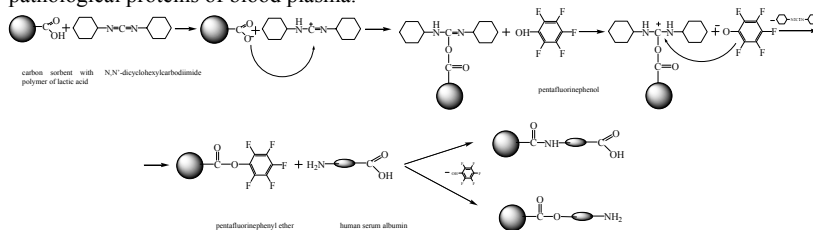
<sup>2</sup> Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine SB RAS, Novosibirsk, Russia

Toxic albuminous compounds are known to accumulate in the organism during certain illnesses. The creation of effective sorbent for specific binding of pathological proteins is a relevant objective. The choice of mesoporous carbon sorbent as initial support is based on its unique properties: good compatibility with body fluids, inertness toward internal organ tissues, and high strength of the granules.

Surface modification of the carbon sorbent with lactic acid polymer followed by activation of carboxylic groups and immobilization of bioligand (which binds toxic albuminous compounds in a protein-protein complex) makes it possible to enhance the adsorptivity and specificity.

Physicochemical properties of the modified sorbent were studied using advanced surface analysis techniques.

Medical bench testing at the Central research laboratory of the Omsk State Medical Academy showed the synthesized carbon sorbent to possess affinity (selectivity) for certain pathological proteins of blood plasma.



### Synthesis scheme of selective carbon sorbent

The work was supported by interdisciplinary integration project SB RAS No. 88.

## АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДсорБЕНТОВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПО ДАННЫМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

А.С. Погосян<sup>а</sup>, О.К. Красильникова<sup>а</sup>, В.Д. Скирда<sup>б</sup>, Р.В. Архипов<sup>б</sup>,  
А.А. Иванов<sup>б</sup>, Е.В. Хозина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва 119071, Россия  
e-mail: logos81@inbox.ru

<sup>б</sup>Поволжский Казанский Федеральный Университет, ул. Кремлевская, 18, Казань,  
420008, Российская Федерация

Методы импульсного ЯМР использованы для анализа пористой структуры углеродного адсорбента, полученного при темплатном синтезе с использованием пористого монокристаллического оксида алюминия в качестве матрицы. В настоящее время активно развиваются методы получения нанопористых углеродных адсорбентов с узким распределением пор, основанные на нанорепликации структуры матрицы-темплата. В работе впервые в качестве темплата использован аэрогель пористого монокристаллического оксида алюминия (ПМОА), образованный волокнами аморфного оксида алюминия с диаметром 5 нм, плотностью 0.4 г/м<sup>3</sup> и удельной поверхностью S<sub>в</sub>ет, превышающей 300-400 м<sup>2</sup>/г. Оксид алюминия импрегнировался нефтяным пеком (НП), используемым в качестве прекурсора, а затем проводилась карбонизация в инертной атмосфере при повышении температуры до 350°C со скоростью 1°C в минуту. Исходная матрица ПМОА удалялась из полученного композита ПМОА-ПП растворением в спиртовом 1N растворе щелочи, промыванием водой, азотной и плавиковой кислотами до нейтральной реакции.

По данным ЯМР релаксации и самодиффузии циклогексана, заполнившего поры полученного образца ПМОА-НП, проведена оценка параметров пористой структуры адсорбента. Циклогексан использовался в качестве пробной жидкости в экспериментах ЯМР-криопорометрии на частоте протонов 19 МГц. Образец с циклогексаном был охлажден до 153 К, когда произошел процесс его кристаллизации в порах. Наблюдение за изменением сигнала свободной индукции (ССИ) от протонов циклогексана при нагревании до 268 К с шагом в 1° позволило обнаружить начало плавления циклогексана в порах исследуемого адсорбента и построить кривую плавления по изменению интенсивности компоненты ССИ, затухающей с наименьшей скоростью и соответствующей жидкости. Преобразование экспериментальной кривой плавления циклогексана в порах адсорбента указало на существование мезопор с достаточно узким распределением по размеру в интервале 3-6 нм. Исследована диффузия циклогексана в порах ПМОА-НП с помощью метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) на частоте <sup>1</sup>H 64 МГц, с максимальным значением ИГМП 30 Т/м в интервале времен диффузии от 7 до 333 мс при температурах от 303 до 343 К. Обнаружено распределение коэффициентов самодиффузии молекул циклогексана, связанное с адсорбцией в зонах с различной пористостью. Анализ диффузионных затуханий спинового эха при различных временах диффузии обнаружил существование обмена молекул циклогексана между зонами различной пористости, скорость которого увеличивалась с ростом температуры. Определены времена жизни молекул циклогексана в зоне с наименьшей подвижностью (123 мс), а также ее протяженность (4.6 мкм). Результаты экспериментов ЯМР криопорометрии согласуются с данными измерений адсорбции паров воды при комнатной температуре и азота при 77К, которые показали, что полученный углеродный материал ПМОА-НП характеризуется развитой однородной мезопористой структурой (средний размер пор составляет 3.75 нм) с удельной поверхностью, равной 110 м<sup>2</sup>/г.

## POROUS STRUCTURE OF CARBON ADSORBENTS SYNTHESIZED BY TEMPLATE METHOD WITH ALUMINUM OXIDE FROM PULSED NMR DATA

A.S. Pogosyan<sup>a</sup>, O.K. Krasilnikova<sup>a</sup>, V.D. Skirda<sup>b</sup>, R.V. Arkhipov<sup>b</sup>,  
A.A. Ivanov<sup>b</sup>, E.V. Khozina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119991, Russia  
e-mail:logos81@inbox.ru*

<sup>b</sup> *Kazan (Volga Region) Federal University, Kremlevskaya str., 18, Kazan, 420008, Russia*

Pulsed NMR methods were used for analysis of porous structure of carbon adsorbent resulted from template synthesis with porous monolith aluminum oxide as a matrix. The methods of producing nanoporous carbon adsorbents with a narrow pore size distribution based on nanoreplication of structure of matrix-template are being currently developed. In present study we used as the matrix an aerogel of porous monolithic aluminum oxide (PMAO) formed by the fibrous of amorphous aluminum oxide with diameter of 5 nm and the density of 0.4 g/m<sup>3</sup> and specific surface,  $S_{\text{BET}} > 300\text{--}400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aluminum oxide was impregnated by petroleum pitch (PP) used as a precursor, afterwards carbonization was performed in the inert atmosphere at heating up to 350°C with velocity of 1°C per minute. The initial matrix of PMAO was removed from a composite PMAO-PP by dissolution in 1 H alcoholic solution of alkali, washing by water, nitric and hydrofluoric acids up to neutral reaction.

Estimation of porous structure of the final sample PMAO-PP was performed by using the data of nuclear magnetic relaxation and self-diffusion of cyclohexane filled the pores of the adsorbent. Cyclohexane was used as a probe fluid in the experiments of NMR cryoporometry at proton frequency of 19 MHz. The sample with cyclohexane was cooled up to 153 K when cyclohexane in pores was crystallized. Monitoring over the changes of signal of free induction decay (FID) from cyclohexane protons at heating up to 268 K with a step of 1° allowed to observe the beginning of melting cyclohexane in pores of the sample under study and build a melting curve with respect of the changing intensity of the most slowly decaying FID component corresponding to fluid. Transformation of the experimental curve of melting cyclohexane indicated the existence of mesopores with narrow size distribution in the range of 3–6 nm. NMR stimulated spin-echo pulse sequence with pulsed gradient of magnetic field (PMFG) at proton frequency of 64 MHz and the maximum value of PMFG= 30 T/m was used to study the self-diffusion of cyclohexane filled the pores of PMAO-PP in the range of time diffusion values from 7 to 33 ms and temperature interval from 303 to 343 K. The distribution of self-diffusion coefficients of cyclohexane was found evidently caused by adsorption the zones of different porosities. The analysis of diffusional decay of spin echo at different diffusion times showed the existing exchange process of cyclohexane molecules between zones of different porosities. The molecular exchange velocity increased with increasing temperature. The life times of cyclohexane molecules in the zones with smallest mobility (123 ms) and their dimensions (4.6 μm) have been estimated. The results of NMR cryoporometry experiments agreed with the data of water adsorption at room temperature as well as that for nitrogen vapors at 77 K which showed that the carbon adsorbent PMAO-PP was characterized by the developed homogeneous mesoporous structure (the average pore sizes is about 3.75 nm) with the specific surface equal to 110 m<sup>2</sup>/g.

## АДСОРБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОДА

И.А. Смирнов, А.А. Фомкин, С.В. Потапов, А.Л. Пулин  
*Институт медико-биологических проблем РАН, Москва, Россия*  
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,*  
*Ленинский проспект, 31, строение 4, Москва, 119071, Россия,*  
*fomkina@mail.ru*

При создании высокоэнергетических адсорбционных системы аккумуляции к адсорбенту предъявляется комплекс требований, связанных с оптимизацией пористой структуры, химическим состоянием поверхности, насыпной плотностью, прочностью и т.д. В отличие от известных применений в процессах адсорбционной очистки, разделения и концентрирования, где объем микропор используется на 15-30%, в адсорбционных системах аккумуляции используется весь объем микропор. В связи с этим пористая структура должна обладать узким распределением пор по размерам, а поверхность обладать высокой гетерогенностью. При объемном заполнении микропор, в области средних и высоких заполнений, в адсорбате за счет межмолекулярных взаимодействий «адсорбат-адсорбат» возникают ассоциаты адсорбированных молекул. Дифференциальная теплота адсорбции при этом растет. Этот дополнительный энергетический эффект позволяет увеличить количество адсорбированного вещества в микропорах. Микропористые адсорбенты с высокой гетерогенностью поверхности микропор позволяют запустить механизм ассоциатообразования при более низких равновесных давлениях, чем в гомогенных адсорбатах. В соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ) адсорбция определяется, кроме факторов энергетики, также факторами емкости. Адсорбент, таким образом, должен обладать достаточным высоким удельным объемом микропор.

В работе использовали микропористый углеродный адсорбент АУК, полученный путем термохимического выщелачивания атомов кремния из карбида кремния  $SiC$  в потоке хлора  $Cl$  при температуре 1173 К [1]. Структурно-энергетические характеристики по ТОЗМ имели следующие значения: удельный объем микропор –  $W_0$  0.51 см<sup>3</sup>/г; стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу –  $E_0$  29.0 кДж/моль; эффективная полуширина микропор –  $x_0$  0.41 нм. По данным [2] исходный  $SiC$  имеет вурцитоподобную структуру, по плотности близкую к плотности алмаза. Углерод в ней, после активации, находится не в обычной гексагональной координации, в гептагональной координации. Поэтому плотность адсорбента в единице объема существенно выше, чем у обычных адсорбентов, получаемых на основе растительного сырья. Количество, так называемых «висячих связей» в микропорах адсорбента АУК значительно больше, а гетерогенность выше. Исследована абсолютная адсорбция кислорода на адсорбенте АУК в интервале давлений от 1 Па до 6 МПа при температурах: 177.7; 216.2; 243.2; 273.1; 313.1; 353.1; 393.1 К. При 6 МПа адсорбция меняется от 4.0 при 393.1 К и до 14.0 ммоль/г при 177.7 К. Дифференциальная молярная изостерическая теплота адсорбции падает от 16.0 до 10.5 кДж/моль.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров Н.Ф., Иванюк Г.К., Гаврилов Д.Н., Тетенев В.В., Сметанин Г.Н., Самонин В.В., Бабкин О.Э., Зайцев Ю.А. // Сб. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / Под ред. Плаченова Т.Г. М.: Наука, 1983. С. 20.
2. Добролеж С.А. и др. Карбид кремния. – Киев. Гос. изд. технической литературы УССР. 1963. 315 с.

## ADSORPTION STORAGE OF OXYGEN

I.A. Smirnov, A.A. Fomkin, S.V. Potapov, A.L. Pulin

*Institute of medical and biologic problems of Russian Academy of Science, Moscow, Russia  
Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Science,  
Leninsky prospekt, 31/4, Moscow, 119071, Russia,  
fomkinaa@mail.ru*

At making the high-energy adsorption of system of a storage an adsorbent must satisfy the complex of the demands related to optimization of a porous structure, a chemical state of a surface, bulk weight, strength. Unlike the known applications to the processes of the adsorption water treatment, partitioning and concentrating where the volume of used micropores is about 15-30 %, in the storage adsorption systems a whole volume of micropores is used. In this connection the porous structure should possess both a narrow pore size distribution and heterogeneity of the surface. At volumetric filling of micropores, in the field of intermediate and large fillings, there are associates of the adsorbed molecules in an adsorbate due to intermolecular interactions «adsorbat-adsorbat». Thus, the differential heat of absorption grows. This complementary energy effect allows to increment the amount of adsorbate in micropores. Microporous adsorbents with high heterogeneity of surface of micropores allow to start up the mechanism of formation of associates at lower equilibrium pressures compared to the homogeneous adsorbents. According to the theory of volumetric filling of micropores (TVFM) adsorption is instituted, except the energetic factors, also by the factors of capacitance. Thus, the adsorbent should possess sufficient large specific volume of micropores. Here we used the microporous carbon adsorbent ACS obtained by a thermochemical lixiviation of atoms of silicon from silicon carbide  $SiC$  in a current of chlorine  $Cl$  at temperature 1173 K [1]. Structural and energy characteristics on TVFM had following values: the specific volume of micropores -  $W_o = 0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; the standard characteristic adsorption energy on a benzene -  $E_o = 29.0 \text{ kJ/mol}$ ; the effective width of micropores -  $x_o = 0.82 \text{ nm}$ .

According to data [2] the initial  $SiC$  has wurzite-like structure, with the density close to that of diamond. After activation of the sample carbon atoms in it are not in usual hexagonal coordination, but in heptagonal coordination. Therefore the density of the adsorbent in a unit of volume is essentially more than in usual adsorbents obtained on the basis of vegetative raw. The quantity of so-called “hanging bonds” in micropores of adsorbent ACS is much more as well as the heterogeneity is. The absolute adsorption of oxygen on adsorbent AYK was studied in the interval of pressures from 1 Pa up to 6 MPa and at temperatures: 177.7; 216.2; 243.2; 273.1; 313.1; 353.1; 393.1 K. At 6 MPa the adsorption varies from 4.0 at 393.1 K up to 14.0 kJ/mol at 177.7 K. The differential molar isosteric heat of absorption decreases from 16.0 up to 10.5 mmol/g.

## REFERENCES

1. Fedorov N.F., Ivanjuk G.K., Gavrilov D.N., Tetenov V.V., Smetanin G.N., Samonin V.V., Babkin O.E., Zajtsev J.A. // Carbon adsorbents and their application in the industry / Plachenov T.G. -M.: Nauka, 1983. P. 20.
2. Dobrolezh S.A., etc. Silicon carbide. - Kiev. Publisher technical literature. 1963.315 p.

# УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ

Т.Ю. Афонина<sup>1</sup>, В.И. Дударев<sup>2</sup>, О.И. Рандин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов»,

<sup>2</sup> Иркутский государственный технический университет  
664025, г. Иркутск, бул. Гагарина, 38, E-mail: tafonina@irgiredmet.ru

Повышение эффективности извлечения благородных металлов из различных сред является актуальным вопросом для промышленных гидрометаллургических процессов.

В настоящее время технология "уголь в пульпе" используется на большинстве зарубежных и включена в проекты крупных золотоизвлекательных фабрик России. Однако проблема производства сорбентов для таких процессов остается своевременной и актуальной.

Нами были получены и исследованы новые углеродные сорбенты, отличающиеся повышенными прочностными свойствами, высокой селективностью и сорбционной емкостью для извлечения комплексных ионов серебра из растворов.

Основными источниками сырья для исследования были каменные длиннопламенные угли двух месторождений Кузнецкого бассейна – угли разреза «Сартаки» и шахты Ярославского.

В таблице 1 представлены характеристики полученных углеродных сорбентов.

Углеродные сорбенты Д1–Д3 получены из длиннопламенных углей разреза «Сартаки»; образцы Д4 – Д7 получены из длиннопламенных углей шахты им. Ярославского. Таблица 1 – Характеристические параметры углеродных сорбентов

Образец	Обгар, %	Содержание золы, %	Выход летучих веществ, %	Действ. плотность, г/дм <sup>3</sup>	Прочность, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Д1	41,0	22,0	2,5	1520	61	470
Д2	45,2	23,2	1,9	1560	61	530
Д3	44,6	23,8	1,8	1510	60	520
Д4	40,0	11,8	4,6	1510	77	560
Д5	41,5	12,1	3,8	1520	78	600
Д6	42,0	12,2	3,6	1480	76	610
Д7	47,0	13,5	3,1	1460	83	620

Результат получения углеродных сорбентов из длиннопламенных углей показывает, что лучшие параметры по прочности, пористости и сорбционной емкости наблюдаются у образцов на основе углей шахты им. Ярославского. Образцу Д7 была присвоена марка АД-05-2 и он был использован для дальнейших исследований сорбции ионов металлов из растворов. Для детальной оценки свойств сорбционных свойств были проведены сравнительные исследования адсорбционной активности углеродного сорбента АД-05-2 с сорбентами, принятыми нами за стандартные: Футамура – сорбент японского производства фирмы «Футамура Кемикал Индастри» марки ТАΙΚО GW612В и сорбента отечественного изготовления марки КАД.

В качестве адсорбатов применяли модельные водные растворы цианида серебра(1), полученного из металлического серебра и цианида натрия, квалификации «х.ч.». Концентрации ионов цианида серебра в растворах и ионов серебра в твердом контролировали методами качественного и количественного анализов.



## CARBON ADSORBENTS TO RECOVER SILVER IONS FROM SOLUTIONS

T.Y. Afonina<sup>1</sup>, V.I. Dudarev<sup>2</sup>, O.I. Randin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Irkutsk Research Institute of Precious and Rare Metals and Diamonds,*

<sup>2</sup>*National Research Irkutsk State Technical University*

*38, Gagarina blvd., Irkutsk, 664025, e-mail: tafonina@irgiredmet.ru*

The increase of precious metals recovery efficiency from various solutions is an actual issue for commercial hydrometallurgical processes.

Nowadays, CIL technology is widely used by international and Russian gold plants and is included into projects of major gold drawing plants. With reference to this, the production of adsorbents for these processes is of current interest.

New carbon adsorbents were obtained and examined. They possess increased hardness properties, high selectivity and silver content in the carbon phase to recover complex silver ions from solutions.

The major raw materials sources which were studied were bituminous coal from two deposits of the Kuznetsky filed. The coal was taken from open-pit coal mine Sartaki and Yaroslavskaya mine. The properties of carbon adsorbents obtained are given in Table 1. Samples D1-D3 were obtained from the coal of open-pit mine Sartaki. Samples D4-D7 were obtained from the samples of Yaroslavsky mine.

Table 1. The properties of carbon adsorbents.

Sample	Outburn, %	Ash content, %	Yield of volatile matters, %	Absolute density, g/dm <sup>3</sup>	Hardness, %	Surface area, m <sup>2</sup> /g
D1	41.0	22.0	2.5	1520	61	470
D2	45.2	23.2	1.9	1560	61	530
D3	44.6	23.8	1.8	1510	60	520
D4	40.0	11.8	4.6	1510	77	560
D5	41.5	12.1	3.8	1520	78	600
D6	42.0	12.2	3.6	1480	76	610
D7	47.0	13.5	3.1	1460	83	620

The results achieved demonstrated that the samples from Yaroslavsky mine possess the best hardness, porosity and silver content in carbon phase. Sample D7 was given its name AD-05-2 and used to study the adsorption of the ions of metals from solutions.

For a detailed study on adsorption properties, comparison studies of adsorption activities of AD-05-2 and adsorbents taken as a standard were carried out. The standard adsorbents were Japanese adsorbent TAIKO GW612B produced by Futamura Chemical Industry and Russian adsorbent KAD.

Silver cyanide (I) model water solutions obtained from chemically grade metallic silver and sodium cyanide were used as adsorbates. The concentration of silver cyanide ions in solutions and silver ions in the solid was controlled by qualitative and quantitative analyses.

## ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ *n*-НОНАНА

А.В. Школин, А.А. Фомкин, В.В. Набиулин\*

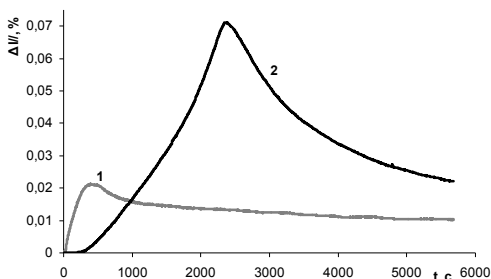
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: shkolin@bk.ru*

*\* Тверской Государственный Технический Университет,  
170026 Тверь, наб. Аф.Никитина, 22, e-mail: nabiulinvv@mail.ru*

При адсорбции молекул в порах микропористых сорбентов, как ответная реакция пористой структуры на адсорбционное взаимодействие, происходит деформация твердого тела. В динамических условиях при адсорбции порции какого-либо вещества из газа носителя, микропористые адсорбенты испытывают волнообразную деформацию – волновую сорбострикцию. При этом характеристики кривых волновой сорбострикции (время появления максимума деформации, его величина и др.), существенно зависят от коэффициентов диффузии молекул в порах, структурно-энергетических характеристик адсорбента и физико-химических свойств молекул адсорбата.

В работе получены волны адсорбционной деформации микропористых углеродных адсорбентов АРТ-1 (удельный объем микропор –  $W_0 = 0.38 \text{ см}^3/\text{г}$ ; характеристическая энергия адсорбции –  $E = 26.3 \text{ кДж/моль}$ ; эффективная полуширина микропор –  $x_0 = 0.46 \text{ нм}$ ) и АР-В ( $W_0 = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $E = 13.6 \text{ кДж/моль}$ ;  $x_0 = 0.88 \text{ нм}$ ) при адсорбции *n*-нонана из потока газа носителя гелия. Опыты проводили при температуре 473 К, расходе газа носителя 2 мл/с и количестве вводимого *n*-нонана - 0.125 мл. l.

Рис.1. Волновая сорбострикция микропористых углеродных адсорбентов 1- АРТ-1, 2 - АР-В при адсорбции *n*-нонана.



Из рис.1. следует, что волны сорбострикции имеют максимумы, существенно различающиеся по степени выраженности. Поскольку адсорбенты имеют одну и ту же химическую природу, то главными факторами, определяющими отличие в кривых, являются различия в структурно-энергетических характеристиках адсорбентов

Величины максимальной линейной деформации для адсорбентов АРТ-1 и АР-В составили соответственно 0.02 и 0.07 %, а время выхода на максимум сорбострикции - 400 и 2400 с. Отличия в максимальных величинах деформации связаны различиями между модулями всестороннего сжатия этих адсорбентов, которые определяются методом синтеза пористой структуры и химическим составом исходного для синтеза продукта. Замедление выхода волны сорбострикции на максимум у адсорбента АР-В по сравнению с АРТ-1 свидетельствует о более низком коэффициенте диффузии *n*-нонана в его пористой структуре, несмотря на то, что адсорбент АР-В имеет более широкие поры. Заниженный коэффициент диффузии наиболее вероятно связан с химией поверхности адсорбента АР-В, а также менее развитой структурой транспортных пор, что следует из анализа равновесных изотерм адсорбции бензола на АР-В и АРТ-1.

## WAVE SORBOSTRUCTION CARBON MICROPOROUS SOLIDS UNDER ADSORPTION OF N-NONANE

A.V. Shkolin, A.A. Fomkin, V.V. Nabiulin\*

*Frumkin institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science,  
Leninskii pr., 31, Moscow, 119991, Russia, e-mail: shkolin@bk.ru*

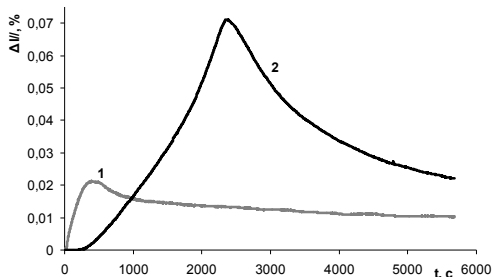
*\* Tver State Technique University,*

*A.Nikitin embankment, 22, Tver, 170026, Russia, e-mail: nabiulinvv@mail.ru*

In the adsorption in the microporous adsorbents the solid adsorbents are deformed as a response of the porous structure to the adsorption interaction. Under dynamic conditions during the adsorption of the portion of any substance from the carrier gas, the microporous adsorbents experience a wave-like deformation – a wave sorbostriction. The characteristics of the wave curves sorbostriction (i.e. the time of maximum deformation, its magnitude, etc.) depend significantly on the diffusion coefficients of molecules in the pores, structural and energy characteristics of the adsorbent, and physical and chemical behaviors of molecules of adsorbate.

In this paper the adsorption wave deformation of microporous carbon adsorbents ART-1 (specific volume of micropores -  $W_0 = 0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ , the characteristic adsorption energy -  $E = 26.3 \text{ kJ/mol}$ ; effective half-width of micropores -  $x_0 = 0.46 \text{ nm}$ ) and AR-V ( $W_0 = 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $E_0 = 13.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $x_0 = 0.88 \text{ nm}$ ) are observed in the adsorption of n-nonane from the stream of carrier gas helium. The experiments were conducted at 473 K, carrier gas flow rate was 2 ml/s and quantity of input n-nonane – 0.125 ml. l.

Figure 1. Wave sorbostriction of microporous carbon adsorbents 1 - ART-1, 2 - AR-V under adsorption of n-nonane.



From fig.1, it follows that the sorbostriction waves have maxima significantly different from each other in intensity. Since the adsorbents have the same chemical nature, the main factors determining the difference in the curves are the differences in structural and energy characteristics of adsorbents.

The maximum linear deformation of adsorbents for ART-1 and AR-V were equal to 0.02 and 0.07%, respectively, and the time to maximum sorbostriction – 400 and 2400. Differences in the maximum values of deformation are related to the differences between the bulk modulus of these adsorbents, which are determined by the method of synthesis of porous structure and chemical composition of the source for the synthesis of the product. Slowdown of attainment of the maximum of wave sorbostriction in the adsorbent AR-V as compared to ART-1 indicates a lower diffusion coefficient of n-nonane in its porous structure, despite the fact that the adsorbent AR-V has larger pore sizes. Underestimated values of the diffusion coefficient is most likely associated with the chemistry of the adsorbent surface AR-V as well as with less developed structure of transport pores, as it follows from the analysis of the equilibrium adsorption isotherms of benzene in AR-V and ART-1 adsorbents.

## АДСОРБЦИЯ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

М.Г. Исмаилова

Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт  
им.А.Султанова, 100125, Узбекистан, г.Ташкент, ул. Дурмон йули, 40,  
E-mail: mokhisha@rambler.ru

Благодаря своей высокой адсорбирующей способности и большой поверхностной активности активированные угли широко применяются как в экстренной медицине, так и консервативной терапии при лечении десятков заболеваний.

Нашей целью явилось получение активированного угля из скорлупы фруктовых косточек с развитой микро- и мезопористой структурой и исследование его физико-химических характеристик и сорбционной способности по отношению к ряду токсических метаболитов.

Активированный уголь получали путем карбонизации скорлупы косточек, дальнейшей активации при соотношении водяной пар: углерод = 5:1 и деминерализацией 8-10% азотной кислотой. Полученный при этом уголь обладает следующими характеристиками:  $V_{\Sigma}=0,92 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $S_{уд}= 1050 \text{ м}^2/\text{г}$ ; АС по метиленовому синему = 240 мг/г. Далее проводили изучение сорбции таких токсических метаболитов как среднемолекулярные олигопептиды, мочевины, креатинин и билирубин.

Динамика сорбции ряда метаболитов из донорской плазмы

Показатель	Исходный уровень	30 мин	60 мин	120 мин
Среднемолекулярные олигопептиды, усл.ед.	$0,07 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,009$ P<0,001	$0,04 \pm 0,004$ P<0,001	$0,046 \pm 0,04$ P<0,001
Общий белок, г/л	$79,7 \pm 2,8$	$77,7 \pm 4,1$ P=0,5	$75,6 \pm 1,4$ P=0,5	$77,7 \pm 2,5$ P=0,5
Мочевина, моль/л	$4,61 \pm 0,31$	$3,03 \pm 0,44$ P<0,05	$3,30 \pm 0,54$ P<0,05	$3,40 \pm 0,45$ P<0,05
Креатинин, мкмоль/л	$22,5 \pm 6,3$	$15,3 \pm 4,6$ P<0,05	$10,3 \pm 3,2$ P<0,01	$7,5 \pm 3,2$ P<0,001
Билирубин, мкмоль/л	$190 \pm 5,6$	$120 \pm 8,9$ P<0,01	$110 \pm 7,2$ P<0,01	$120 \pm 2,3$ P<0,01
Натрий, мэкв/л	$157 \pm 10,7$	$154 \pm 12$ P<0,5	$153 \pm 11$ P<0,5	$152 \pm 10$ P<0,5
Калий, мэкв/л	$11,8 \pm 1,3$	$11,2 \pm 1,2$ P>0,5	$11,4 \pm 1,7$ P>0,5	$11,1 \pm 1,2$ P>0,5

P – достоверность относительного исходного уровня.

Полученные данные доказали, что сорбент АУ-К обладает выраженными сорбционными свойствами относительно основных продуктов катаболизма, при этом не элиминирует из плазмы нетоксичные компоненты, необходимые для нормальной жизнедеятельности организма.

## ADSORPTION OF TOXIC SUBSTANCES BY CARBON SORBENTS

M.G. Ismailova

*Uzbek Scientific Research Chemical-Pharmaceutical Institute, 40 Do'rmon yo'li  
Str., Tashkent, 100125, Uzbekistan.*

*E-mail: mokhisha@rambler.ru*

Due to high adsorption capacity and high surface activity, activated carbons are widely used in emergency medicine as well as in conservative therapy in the treatment of dozens of diseases.

Our goal was to obtain an activated carbon from the shell of fruit pits with developed micro- and mesoporous structure and to study its physical and chemical characteristics and sorption capacity against a number of toxic metabolites.

Activated carbon was obtained by carbonization of the shells of fruit pits, further water steam activation (at a ratio of steam to carbon=5:1) and demineralization by 8-10% nitric acid solution. The obtained coal has the following characteristics: Total volume of the pores,  $V_{\Sigma} = 0,92 \text{ cm}^3/\text{g}$ ; Surface area,  $S = 1050 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Adsorbitive ability by methylene blue,  $A = 240 \text{ mg/g}$ . Then, the study of the sorption of such kinds of toxic metabolites like medium-molecular oligopeptides, urea, creatinine and bilirubin was carried out.

Dynamics of sorption of a number of metabolites from donor plasma

Indicator	Baseline	30 min	60 min	120 min
Medium-molecular oligopeptides, conv.un.	$0,07 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,009$ $P < 0,001$	$0,04 \pm 0,004$ $P < 0,001$	$0,046 \pm 0,04$ $P < 0,001$
Total protein, g / l	$79,7 \pm 2,8$	$77,7 \pm 4,1$ $P = 0,5$	$75,6 \pm 1,4$ $P = 0,5$	$77,7 \pm 2,5$ $P = 0,5$
Urea, micromol/l	$4,61 \pm 0,31$	$3,03 \pm 0,44$ $P < 0,05$	$3,30 \pm 0,54$ $P < 0,05$	$3,40 \pm 0,45$ $P < 0,05$
Creatinine, mmol / l	$22,5 \pm 6,3$	$15,3 \pm 4,6$ $P < 0,05$	$10,3 \pm 3,2$ $P < 0,01$	$7,5 \pm 3,2$ $P < 0,001$
Bilirubin, mmol / l	$190 \pm 5,6$	$120 \pm 8,9$ $P < 0,01$	$110 \pm 7,2$ $P < 0,01$	$120 \pm 2,3$ $P < 0,01$
Sodium, mequiv / l	$157 \pm 10,7$	$154 \pm 12$ $P < 0,5$	$153 \pm 11$ $P < 0,5$	$152 \pm 10$ $P < 0,5$
Potassium, mequiv / l	$11,8 \pm 1,3$	$11,2 \pm 1,2$ $P > 0,5$	$11,4 \pm 1,7$ $P > 0,5$	$11,1 \pm 1,2$ $P > 0,5$

The data obtained proved that the sorbent AU-K has pronounced sorption characteristics against the main products of catabolism, while does not eliminate non-toxic components from plasma which are necessary for normal functioning of the body.

## ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИЦИНСКИХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

М.Г. Исмаилова

*Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт  
им.А.Султанова, 100125, Узбекистан, г.Ташкент, ул. Дурмон йули,40  
e-mail: mokhisha@rambler.ru*

Необходимость создания универсального медицинского сорбента селективного не только по отношению к токсинам с низкой молекулярной массой, но и к среднемолекулярным олигопептидам, являющимся основными маркерами интоксикации, ставит задачу получения АУ с развитой микро- и мезопористой структурой. Поэтому, в процессе разработки технологии углеродного энтеросорбента АУ-К нами были изучены возможность варьирования его пористой структурой в зависимости от условий получения на стадиях карбонизации и активации, а также его эффективность, подтверждающаяся как физико-химическими, так и фармакологическими и клиническими испытаниями. Так были получены образцы сорбентов с различными степенями обгара.

О характере пористой структуры АУ-К судили по изотермам равновесной адсорбции паров воды и бензола при температуре 293 К (20<sup>0</sup>С), измеренных на адсорбционной высоковакуумной установке весовым методом в интервале относительных давлений от 10<sup>-6</sup> до 1.0 (образцы предварительно вакуумировали при 673 К до постоянного веса), а также по изотерме адсорбции азота при температуре 77,4 К на приборе фирмы Quantachrome LANA-200 (США).

Таблица 1.

Поверхностные и объемные характеристики сорбентов АУ-К по азоту

Сорбент	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>mi</sub> , см <sup>3</sup> /г	W, см <sup>3</sup> /г 1,6 нм < r < 157,4 нм
Карбонизат	370	0,36	0,15	0,21
АУ-К со степенью активации 50%	635	0,73	0,257	0,399
АУ-К со степенью активации 70%	1050	0,92	0,46	0,63

Таблица 2.

Результаты порометрического анализа АУ-К по адсорбции азота

Сорбент	R <sub>ср</sub> микро- пор, нм	R пор, нм		Полуширина микропор, нм	Энергия адсорбции, кДж/моль	S <sub>mi</sub> , м <sup>2</sup> /г
		по адсорбции	по десорбции			
АУ-К	1,257	1,533	1,933	0,6709	19,376	712,181

Из представленных данных видно, что полученные углеродные сорбенты обладают развитой микро- и мезопористой структурой. Их эффективность в сорбции низко- и среднемолекулярных токсинов подтвердилась результатами фармакологических исследований.

## ANALYSES OF MEDICAL ACTIVATED CARBONS' POROUS STRUCTURE PARAMETERS

M.G. Ismailova

*Uzbek Scientific Research Chemical-Pharmaceutical Institute, 40 Do'rmon yo'li Str.,  
Tashkent, 100125, Uzbekistan, E-mail: mokhisha@rambler.ru*

The necessity to create an all-purpose medical sorbent that is selective not only in relation to toxins of low molecular weight, but also to medium-molecular oligopeptides, which are the main markers of intoxication, raises the problem of obtaining AU with advanced micro- and mesoporous structure. Therefore, in the process of carbon enterosorbent AU-K technology development the possibility of its porous structure variation depending on the conditions of the carbonization and activation stages, and also its effectiveness, proved by physico-chemical, pharmacological and clinical testing were studied by us. Thus, samples of sorbents with varying burn off levels were obtained.

The nature of AU-K-porous structure was judged by the isotherms of equilibrium adsorption of water and benzene vapors at 293 K (20°C), measured on a high-vacuum adsorption installation by weighing in the range of relative pressures from  $10^{-6}$  to 1.0 (samples had been previously evacuated at 673 K to constant weight), as well as by isotherm of nitrogen adsorption at 77.4 K on Quantachrome LANA-200 company's apparatus (USA).

Table 1.  
Surface and volumetric characteristics of the sorbents AU-K by nitrogen

Sorbent	$S_{BET}, m^2/g$	$V_{\Sigma}, cm^3/g$	$V_{mi}, cm^3/g$	$W, cm^3/g$ 1,6 nm<r<157,4 nm
Carbonizate	370	0,36	0,15	0,21
AU-K with 50% degree of activation	635	0,73	0,257	0,399
AU-K with 70% degree of activation	1050	0,92	0,46	0,63

Table 2.  
The results of AU-K pore-metric analysis by nitrogen adsorption

Sorbent	$R_{av},$ micropores, nm	R pores, nm		half-width of micropores, nm	Adsorption energy, kJ/mol	$S_{mi},$ $m^2/g$
		on adsorption	on desorption			
AU-K	1,257	1,533	1,933	0,6709	19,376	712,181

From the represented data it can be seen that the carbon sorbents obtained have a developed micro- and mesoporous structure. Their effectiveness in the sorption of low- and medium weight toxins was proved by the results of pharmacological studies.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЕКОКСОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.М. Ознобихин, Л.А. Минаева, О.А. Кондакова, В.И. Дударев  
*Иркутский государственный технический университет*  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, тел.(3952)405-763,  
*e-mail: vdudarev@mail.ru*

Нефть и продукты ее переработки: нефтяные смолы, битумы, коксы составляют значительные углеродсодержащие ресурсы, которые могут быть использованы для получения углеродных сорбентов. Их качество и характеристики можно изменять с помощью доступных средств и материалов, что открывает широкие перспективы их модифицирования и дальнейшего использования.

Нами разработаны принципиальная схема получения углеродных сорбентов и соответствующая технология их производства. С использованием полученного по этой технологии сорбента ИПИ-С исследована сорбция золота и серебра. Сравнение сорбционной емкости по отношению к цианистому комплексу золота и механической прочности на истирание известных активированных углей и полученных авторами углеродных сорбентов на основе нефтяного кокса позволило получить следующие данные: АД – 8,0-8,5 мг/г и 85-87 %; ТАИКО CW 612 В “Футамура” – 12,0-12,5 мг/г и 90-92 %; ИПИ-С – 10,0-10,5 мг/г и 92-95 %. Занимая промежуточное положение между АД и “Футамура” по значениям адсорбционной емкости, ИПИ-С имеет лучшие показатели механической прочности. Расчет энергии активации адсорбции на адсорбенте ИПИ-С дает значения для золотоцианистого иона равное 9,62 кДж/моль, а для сереброцианистого иона - 10,19 кДж/моль. Моделирование механизма сорбционного извлечения позволяет считать наиболее вероятной внутридиффузионную модель адсорбции ИПИ-С цианистых комплексов золота и серебра.

Для десорбции благородных металлов из сорбента ИПИ-С эффективен щелочной раствор гидроксида натрия. Константы скорости десорбции имеют наибольшие значения при высокой температуре - 95 °С. Регенерация углеродного сорбента протекает успешнее при высокотемпературной активации (при 600 °С), а также при обработке сорбента растворами минеральных кислот с концентрациями 0,5 - 10 %.

Испытания углеродного сорбента ИПИ-С в промышленных масштабах подтвердили возможность его использования для извлечения золота из пульпы. В технологии “уголь в пульпе” при потоке пульпы 40 м<sup>3</sup>/ч и удельной нагрузке 5-8 ч<sup>-1</sup> емкость адсорбента составила 1,4 мг/г. При этом концентрация золота в исходной пульпе была 0,75 мг/л; в хвостовых растворах – 0,01 мг/л. Общие потери сорбента вызваны относительно широким ситовым составом партий адсорбентов. Автоклавная десорбция позволяет практически полностью десорбировать золото с насыщенного адсорбента. Сорбционные показатели ИПИ-С сохраняются в 10-цикловом режиме сорбции-десорбции.



## THE USAGE OF PETRO-COAL CARBONIC ADSORBENTS FOR RECOVERY OF RARE METALS

L.M. Oznobykhin, L.A. Minaeva, O.A. Kondakova, V.I. Dudarev  
*National Research Irkutsk State Technical University*  
83, Lermontov str., Irkutsk, tel.: (3952)405-763  
e-mail: [vdudarev@mail.ru](mailto:vdudarev@mail.ru)

Petroleum and its treatment products such as petroleum resins, liquid bitumens, and coals are key carbon-bearing resources that can be used to make carbonic adsorbent. Their quality and characteristics can be changed by all available means, what opens the prospects of their usage and modification in the long run.

We have developed both a principal flowsheet to produce carbonic adsorbent and appropriate production process. Gold and silver sorption has been investigated with usage of the adsorbent, which was made according to that production process. Comparison of adsorption capacity with gold cyanide complex and mechanical hardness for abrasion of popular adsorbent carbons, and carbonic adsorbents obtained by authors on the basis of coal has given the data:

AD – 8.0-8.5 milligrams per gram and 85-87%;

TAIKO CW 612 B Futamura – 12.0-12.5 milligrams per gram and 90-92%;

IPI-C – 10.0-10.5 milligrams per gram and 92-95%.

IPI-C has the best indicators of mechanical hardness, getting intermediate position between AD and Futamura according to their adsorbability indicators. Energy of adsorption is calculated as 9.62 kilojoules per mol for gold cyanide ion and 10.19 kilojoules per mol for silver cyanide ion on adsorbent IPI-C. Modelling the adsorption recovery makes more possible to consider a IPI-C interdiffusion and adsorption model of gold and silver cyanide complexes as most probable.

Basic solution of caustic soda is effective for desorption of rare metals from ИПИ-С adsorbent. Constants of desorption rate are the highest when temperature is high enough (95 degrees centigrade). Regeneration of carbonic adsorbent is more successful when there is high temperature activation (600 degrees centigrade), and also when adsorbent is processed by solution of inorganic acids with concentrations equal from 0.5 to 10%.

Testing the carbonic IPI-C adsorbent on a commercial scale has proved its appropriateness for gold recovery from pulp. Capacity of adsorbent is 1.4 milligrams per gram in a carbon-in-pulp technology upon conditions: through flow in pulp is 40 m<sup>3</sup>/h, and load bearing capacity is 5-8 hours<sup>-1</sup>. In this case, the concentration of gold in the initial slurry was 0.75 mg/L and in the tailings solutions was 0.01 mg/L. POX desorption allows gold to be fully desorbed from the loaded adsorbent. Adsorption values IPI-C are maintained during 10 cycle mode of adsorption-desorption.

## АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ АУ-2 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е.М. Стриженов, А.А. Жердев, А.А. Фомкин\*, А.В. Школинин\*.

Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5. E-mail: Strizhenov@list.ru.

\*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

Переход от нефти к использованию других видов топлива – одна из самых актуальных современных проблем. Среди конкурентных видов топлива особое место занимает метан, как наиболее доступный, дешевый и относительно экологически чистый вид топлива. Адсорбционные системы хранения метана отличаются более низким давлением заправки, хранения и повышенной пожаро- и взрывобезопасностью, поскольку большая часть топлива хранится в адсорбированном состоянии. Адсорбция метана существенно зависит от температуры. Уменьшение температуры понижает скорость десорбции и увеличивает долю адсорбированного газа в общем объеме системы хранения. В работе, в качестве системы хранения, рассматривается возможность использования микропористого углеродного адсорбента АУ-2 для аккумуляирования метана при пониженных температурах и низких давлениях. Характеристики исследуемого адсорбента определенные по ТОЗМ: объем микропор  $0.56 \text{ см}^3/\text{г}$ , полуширина микропор  $0.63 \text{ нм}$ , характеристическая энергия по бензолу  $19.1 \text{ кДж/моль}$ . На рис.1 представлены изотермы адсорбции  $\text{CH}_4$  на микропористом углеродном адсорбенте АУ-2, полученные объемным методом.

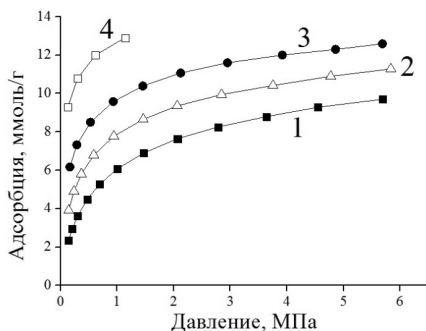


Рис. 1. Изотермы абсолютной адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-2 при температурах, К: 1 – 273.2; 2 – 240.0; 3 – 213.5; 4 – 178.8.

Как следует из рис. 1., все изотермы имеют выпуклый вид, адсорбция растет с понижением температуры и с увеличением давления.

Таким образом, создание мобильных аккумуляторов метана находящихся при отрицательных температурах позволит существенно понизить давление хранения и заправки, при достижении заданного количества запасенного метана, либо существенно увеличить его количество. При этом понижение температуры до области ниже критической температуры метана позволит достигнуть максимальной эффективности при малых давлениях (1...2 МПа).

## METHANE ADSORPTION ON MICROPOROUS SOLID AC-2 AT LOW TEMPERATURES

E.M. Strigenov, A.A. Zherdev, A.A. Fomkin\*, A.V. Shkolin \*

*Bauman Moscow State Technique University, 2-nd Baumanskaya, 5, Moscow, 105005, Russia,  
e-mail: Strizhenov@list.ru.*

*\* Frumkin institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science,  
Leninskii pr., 31, Moscow, 119991, Russia.*

Transition from oil to the other types of fuel is one of the most pressing modern problem. Among the competitive fuels methane occupies a special place as the most accessible, cheap and relatively ecologically pure fuel. Adsorption systems of methane storage distinguish by more low-pressure filling, storage, and increased fire and explosion danger, as most part of the fuel is stored in the adsorbed state. Adsorption of methane depends on the temperature significantly. Reducing the temperature leads to the decrease of the rate of desorption and increase of the amount of adsorbed gas in the total amount of storage. This work considers the possibility of using a microporous carbon adsorbent AC-2 as the storage system for methane at low temperatures and low pressures. Characteristics of the adsorbent determined by TMWF are: specific micropore volume of  $0.56 \text{ cm}^3/\text{g}$ , micropore half-width of  $0.63 \text{ nm}$ , the characteristic energy of benzene of  $19.1 \text{ kJ/mol}$ . Fig.1. shows the adsorption isotherms of  $\text{CH}_4$  on the microporous carbon adsorbent AC-2, obtained by the volumetric method.

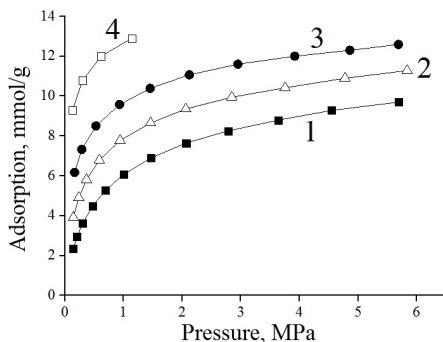


Fig. 1. Isotherms of amount adsorption of methane on the microporous carbon adsorbent AU-2 at temperatures, K: 1 – 273.2; 2 – 240.0; 3 – 213.5; 4 – 178.8.

As it can be seen from Fig. 1, all the isotherms have a convex form, the adsorption increases with decreasing temperature and with increasing pressure.

Thus, the creation of mobile accumulator of methane at low temperatures will significantly reduce the pressure storage and filling at attainment of a given number of stored methane, or increases its amount. At the same time lowering the temperature below the critical temperature of methane allow to attain the maximum efficiency at low pressures (1 ... 2 MPa).

## **SYNTHESIS AND STUDY OF POROUS STRUCTURE, ADSORPTION PROPERTIES AND APPLICATION OF NEW STONE-ACTIVATED CARBONS**

T.G. Lupascu, R.I. Nastas

*Institute of Chemistry of the Academy of sciences of Moldova,*

*MD 2028, 3 Academiei str., Chisinau, Fax: (37322) 73 99 54, email: lupascut@gmail.com*

Sorption materials are widely used to produce high quality products, in environmental protection and human health.

This paper summarizes research on the synthesis, the study of porous structure, adsorption properties and application of new stone-derived activated carbons.

As a result of these experiments were revealed the mechanisms of carbonization and activation of stones of plums, peaches, walnut shell and seeds of grapes. Were obtained oxidized stone-derived activated carbons and catalysts based on them, and also were studied the porous structure and adsorption characteristics of the obtained materials.

Were identified processes and mechanisms of removal of hydrogen sulfide and its salts from water by aeration in the presence of activated carbons and catalysts derived from them.

Were identified the most effective catalysts for removal of hydrogen sulfide and its salts from model solutions of water, as well as from actual groundwater. Based on these results a fundamentally new technological scheme was developed for purification of ground water from hydrogen sulfide and its salts.

## CATACLEAN - THE COMPOSITE MATERIAL FOR THE PASSIVE DEGRADATION OF INDOOR ORGANIC POLLUTANTS

A. Bondarenko\*, M.L. Ruello, D. Sani, A. Quaranta,

\*Lipetsk State Technical University, Moskovskaya st., 30, 398600, Lipetsk, Russia;

E-mail: antonina.bondarenko@gmail.com

Universita Politecnica delle Marche, via Brecce Bianche, 60131, Ancona, Italy;

E-mail: m.l.ruello@univpm.it

Technology has recently stepped far forward, and today can attach new unknown earlier properties to many well-known materials. Currently, there are a number of special materials and products with self-cleaning and other unique properties. In the midst of them same promising are the materials that can improve the indoor air quality.

The aim of the research was creating a protective coating for kitchen and domestic panels, which have capability of catalytic degradation of indoor contaminants.

The way of a self-cleaning coatings creation was a chemical layering of catalytically-active compounds on clay minerals. Clays were chosen as matrix for maintenance of adsorptive capacity and stability of catalyst layer. During first step experiments vanadium pentoxide, nickel carbonate and titanium dioxide were tested. The characterization was conducted using typical microstructural and compositional techniques. At this point only one of the new materials – named Cataclean T - was been assessed as useful to go on the following step of characterization. The study of the catalytic properties continued measuring the rate of degradation of airborne pollutants. Memethyl Ethyl Ketone (MEK) has been chosen as model of indoor pollutant. The devices for testing were simple glass boxes (volume is 8, 9 liters; initial MEK concentration was 18 mg/l). The chosen analytical method uses common laboratory equipment. The adopted conditions, however, are able to detect the kinetic of degradation of MEK in different lighting condition (poor daylight, neon light, UV, LED light) and on a time scale useful for short and medium period. The results are shown in table.

Table – The influence of light conditions on MEK degradation at presence of Cataclean-T

Conditions	Degradation during 24 h, $\frac{C_0 - C}{C_0}$ , %
Absence of catalyst	41 - 53
1 g Cataclean-T, UV	89
1 g Cataclean-T, daylight	63
1 g Cataclean-T, LEDs	77

Only at this point it was considered of trying to insert CATACLEAN T in common indoor materials, ceramic tiles, paint and concrete. The ceramic material and the paints, enriched with CATACLEAN T, were tested against the ability to degrade airborne MEK. The results are encouraging, especially for ceramic materials. Although limited, since the time the project and the means, however, these results highlight the reactivity of material developed.

Authors thank the CATACLEAN Project for funding researcher mobility (in the framework of the cooperation agreement between LSTU-Lipetsk State Technical University and UNIVPM-Università Politecnica delle Marche)

## ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
E-mail: spiridonova\_elena@live.ru*

Ранее в работах авторов было показано, что модифицирование микроколичествами фуллеренов углеродных и неорганических сорбентов приводит к улучшению их сорбционных свойств [1]. Так модифицирование активных углей 0,005 % масс. фуллеренов повышает сорбционную емкость по катионам цветных металлов в 2-4 раза, по органическим веществам из водных растворов в 1,3-2,5 раза, а также приводит к проявлению бактерицидных свойств материала. Силикагели, модифицированные фуллеренами, обладают высокими значениями сорбционной емкости по липопротеидам низкой плотности из плазмы крови.

В настоящей работе приводятся сведения о возможности повышения поглощательных характеристик химических поглотителей, как твердых, так и жидких.

Одним из примеров реализации данного направления является модифицирование фуллеренами известкового химического поглотителя. Исследование поглощательных свойств по  $\text{CO}_2$  проводили в динамическом режиме из потока воздуха при следующих условиях: исходное содержание диоксида углерода в газо-воздушной смеси  $\text{C}_0^{\text{CO}_2} = 2\%$ , высота слоя ХПИ 100 мм, общий расход газо-воздушной смеси  $0,3 \text{ л/мин}\cdot\text{см}^2$ , температура процесса  $18^\circ\text{C}$ , относительная влажность входящего воздуха  $85\%$ . Показано, что введение фуллерена приводит к значительному повышению поглощательной способности ХПИ по отношению к  $\text{CO}_2$  в динамических условиях. Добавка фуллеренов в количестве  $0,02\%$  увеличивает время защитного действия поглотителя на  $17\%$ , в количестве  $0,04\%$  на  $33\%$ , дальнейшее повышение содержания фуллеренов в ХПИ до  $0,06\%$  позволяет повысить данный показатель до  $42\%$ .

Другим примером, модифицирования жидких химических поглотителей фуллеренами является изменение поглощательной способности воды под воздействием микроколичеств фуллеренов по отношению к органическим веществам из газовой фазы. Введение модификатора осуществляли по двум методикам: ультразвуковым диспергированием фуллерена в воде или его растворением с использованием органических стабилизаторов (краун-эфиров). На основании полученных результатов показано, что введение модификатора приводит к увеличению растворимости органических соединений в водных растворах фуллеренов, причем, учитывая аддитивный вклад каждого компонента системы, можно предположить, что повышение поглощательной способности в 1,5-2 раза связано с влиянием фуллерена на свойства воды, а не сорбцией органических соединений на поверхности фуллеренов.

### ЛИТЕРАТУРА

[1]. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Шевкина А.Ю.. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб: Наука, 2009. 271 с.

## FULLERENES APPLICATION FOR MODIFYING OF CHEMICAL SORBENTS

V.V. Samonin, M.L. Podvyasnikov, E.A. Spiridonova,  
*Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovsky prospect,  
26, Saint Petersburg 190013, E-mail: spiridonova\_elenal@live.ru*

As it was previously found out in the work [1], modifying of carbonaceous and inorganic sorbents by microquantities of fullerenes improves their sorption properties. Thus, modifying of activated carbons by 0.005wt.% of fullerenes increases their sorption capacity 2-4-fold to non-ferrous metals cations, 1.3-2.5-fold to organic compounds from their water solutions, and also allows the material to exhibit antibacterial properties. Silica gels modified by fullerenes show high sorption capacity to low-density lipoproteins of blood plasma.

The present work represents the data on the possibility of an increase of sorbing properties of chemical absorbents, both solid and liquid.

One of the examples of the realization of this issue is the modifying of a chemical lime absorbent by fullerenes. Its sorbing properties to CO<sub>2</sub> were studied in a dynamic regime from an air steam under the following conditions: initial content of carbon dioxide in a gas-air mixture  $C_0^{CO_2} = 2\%$ , chemical lime sorbent level height 100mm, total flow of a gas-air mixture 0.3 L/min·cm<sup>2</sup>, temperature 18 °C, incoming air relative humidity 85 %. It has been shown that the insertion of fullerene leads to a considerable increase of absorbing properties of a chemical lime absorbent to CO<sub>2</sub> in dynamic conditions. Addition of fullerenes in the amount of 0.02% makes the time of protective action of the absorbent 17% longer, and adding 0.04% of fullerenes – 33% longer, further increase of fullerenes content in a chemical lime absorbent up to 0.06% allows to rise this indicator to 42%.

Another example of liquid chemical sorbents modification by fullerenes is a change in water sorbance to organic substances from a gaseous phase upon addition of fullerenes in microquantities. Modifier insertion was carried out by two methods: ultrasonic dispersion of fullerene in water or its dissolution with a use of organic stabilizers (crown-ethers). Basing on the derived results, it has been shown that a modifier insertion leads to an increase in solubility of organic compounds in water solutions of fullerenes and also, considering an additive impact of each of the system components, it can be assumed that 1.5-2-fold increase in sorbance is due to an influence of fullerene on water properties, and not because of a sorption of organic compounds on fullerenes surface.

### REFERENCES

[1]. Samonin, V.V., Podvyasnikov, M.L., Nikonova, V.Y., Spiridonova, E.A., Shevkina, A.Y. Sorbing Materials, Products, Devices, and Processes of a Controlled Adsorption // Saint-Petersburg, Nayka, 2009, 271 p.

## **СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ САЖ ПО РАЗЛИЧНЫМ АДСОРБАТАМ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ УСЛОВИЙ ОСВЕЩЕНИЯ**

В.В. Самонин, М.Л. Подвизников, Е.А. Спиридонова, А.Г. Голубев

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,*

*E-mail: samonin@lti-gti.ru*

Фуллереновые материалы – фуллерит, фуллереновые сажи, обладают специфическим строением, что определяет их особые свойства. Одним из таких свойств можно считать способность изменять сорбционную активность при изменении условий освещения. В литературе имеются данные о возможности проведения процессов фотополимеризации на фуллеренах за счет светового воздействия [1]. Авторами впервые было замечено, что за счет влияния освещения происходит значительное изменение сорбционной емкости [2].

В ранее проводимых исследованиях было показано, что такой эффект может быть использован для проведения циклических процессов сорбции-десорбции паров бензола из газовой фазы, управляемых световым воздействием.

На данном этапе исследований авторы рассматривали влияние условий освещения на сорбционную активность фуллеритов и фуллереновых саж по адсорбатам различной природы – ароматическим соединениям (бензол), предельным спиртам (этанол), алканам (гексан), хлорсодержащим алканам (хлороформ, четыреххлористый углерод), обладающих различными физико-химическими характеристиками.

В качестве фуллереносодержащих материалов для исследования использовали фуллереновые сажи и фуллерит производства ЗАО «ИЛИП», г. Санкт-Петербург, которые были организованы в композиционные сорбирующие материалы, где в качестве связующих использовали полимерные системы – водный раствор полиакриламида и водную эмульсию политетрафторэтилена. При этом введение связующего не приводит к нивелированию эффекта влияния освещения на сорбционную емкость фуллереносодержащих материалов. Так как такой эффект проявляется при сорбции органических веществ различных классов из газовой фазы и не проявляется при сорбции на классических адсорбентах, можно говорить о том, что фотовозбуждение характерно не для молекул адсорбтивов, а непосредственно для фуллереновых материалов. Исследование материалов в циклических процессах «сорбция - десорбция» под воздействием освещения показало возможность осуществления концентрирования органического вещества до 40 %.

### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. М.: Экзамен. - 2005. - 687 с.

[2] В.В.Самонин, М.Л.Подвизников, В.Ю.Никонова, Е.А.Спиридонова, А.Ю.Шевкина. Способ проведения сорбции десорбции паров органических соединений при воздействии на сорбент электромагнитного излучения. Патент РФ № 2331467, опубликован 20.08.2008, БИ № 23, 7 с.



## **SORPTION PROPERTIES OF COMPOSITE SORBING MATERIALS BASED ON FULLERENE SOOTS TO VARIOUS ADSORBATES ON CHANGING THE LIGHTING CONDITIONS**

V.V. Samonin, M.L. Podvyasnikov, E.A. Spiridonova, A.G. Golubev.  
*Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovsky prospect,  
26, Saint Petersburg 190013, E-mail: samonin@lti-gti.ru*

Fullerene materials, such as fullerites and fullerene soots, possess a specific structure, that determines their special properties. One of which is the ability to change their sorption properties on varying the lighting conditions. The literature data state that photopolymerization process can be carried out on fullerenes due to lighting [1]. It was first noticed by the authors of [2], that under the influence of the light a considerable change in sorption properties takes place.

As it was earlier found out in the previous research, this effect can be applied to cycling sorption-desorption processes of benzene fumes from a gaseous phase on controlling lighting conditions.

At the present stage of the research the authors investigated the influence of lighting conditions on the sorption properties of fullerenes and fullerene soots to adsorbates of various nature: such as aromatic compounds (benzene), saturated alcohols (ethanol), alkanes (hexane), and chlorine-containing alkanes (chloroform, tetrachloromethane), which reveal different physicochemical characteristic.

For the present research we used fullerene soots and fullerite manufactured by ZAO ILIP, Saint Petersburg. These compounds were organized into composite sorbing materials in which as binders there were used polymer systems: such as polyacrylamide water solution and polytetrafluoroethylene water emulsion. We note that the presence of a binder has no effect on the lighting influence on the sorption properties of fullerene materials. Due to the fact that this effect appears during the sorbing of various types of organic compounds from a gaseous phase, but not when sorbing on classic type adsorbents, therefore, we can assert that photoexcitation is typical not of adsorbate molecules, but of fullerene materials at first hand. Thus, the study of these materials in cyclic sorption-desorption processes upon lighting showed that an organic compound can be concentrated up to 40%.

### REFERENCES:

- [1] Sidorov, L.N. et al. Fullerenes //Moscow, Examen, 2005, 687 p.
- [2] Samonin, V.V., Podvyasnikov, M.L., Nikonova, V.Y., Spiridonova, E.A., Shevkina, A.Y. Method for carrying out of sorption-desorption process of organic compounds vapors upon electromagnetic radiation exerted on a sorbent. RU patent 2331467, published 20.08.2008, Bulletin of Inventions 23, 7 p.

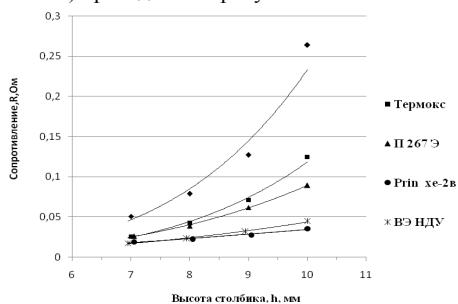
## СИНТЕЗ ВЫСОКОЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

В.Ф. Сурувикин, А.Г. Шайтанов, Ю.В. Сурувикин, И.В. Резанов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН), г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: shagomsk@ihpp.oscsbras.ru

Нанодисперсные углеродные электропроводные системы широко используются в производстве электропроводных покрытий, пластиков, резин и множестве других изделий. Чаще всего улучшение потребительских свойств этих изделий связано с решением трудной задачи повышения электропроводности нанодисперсных углеродных систем.

В опытном реакторе с последующей термоокислительной обработкой синтезированной порошок высокоэлектропроводного нанодисперсного углерода (ВЭ НДУ). Электропроводность ВЭ НДУ оценивалось в специальной пресс-форме по объемно-массовому методу [1] с погрешностью измерения сопротивления  $R$  порошка не более  $\pm 2\%$ . Для сравнения аналогичные измерения проведены с широко применяемыми марками техуглеродов электропроводных П 267Э, Термокс, Vulcan XC 72 и сверхэлектропроводного Printex XE-2b. Все образцы имели одинаковую массу 2г и сжимались в пресс-форме с помощью винтового пуансона (один из электродов) до определенной высоты столба. Результаты зависимости сопротивления от высоты столбика (от степени сжатия) приведены на рисунке.



Установлено, что опытный образец ВЭ НДУ имеет электросопротивление на уровне сверхпроводящего углерода PRINTEX@XE-2b и превосходит по величине удельной поверхности по  $N_2$ -BET: 1280 и 1060  $m^2/g$  соответственно. ВЭ НДУ имеет одинаковый (в пределах ошибки измерений) ход кривой изменения сопротивления при сжатии со сравнимой сверхэлектропроводной маркой PRINTEX@XE-2b, что позволяет предположить схожесть

их структурных характеристик. ЭПР сигнал опытного образца сопоставили с аналогичным сигналом печного неэлектропроводного НДУ. По результатам сравнения выдвинуто предположение о том, что с увеличением продолжительности термоокислительной обработки структура исходных графитоподобных частиц видоизменяется. Например, для некоторых частиц исчезает трехмерная шивка между слоями графенов. Появляется и растет доля структур, похожих на тонкие двумерные пленки, аналогичных поликонденсированным слоям углерода на поверхности. Увеличение интенсивности синглетного сигнала, скорее всего, обусловлено локализованными  $\pi$  электронами углеродных сеток с неразрешенной протонной СТС. Кроме того, в работе приведены результаты электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований образцов, подтверждающие произошедшие видоизменения структуры.

### ЛИТЕРАТУРА

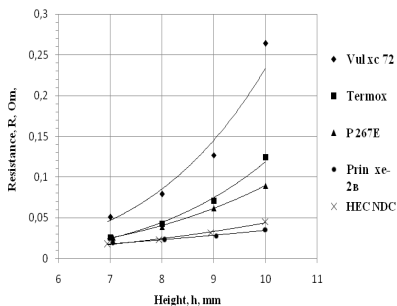
1. В.Ф. Сурувикин, А.Г. Шайтанов, Н.Н. Леонтьева, В.А. Дроздов. «Влияние пароговой активации на электропроводность нанодисперсного углерода» //Химия твердого топлива, 2009, № 5, с.61-72.

## SYNTHESIS OF HIGHELECTROCONDUCTIVE NANODISPERSED CARBON

V.F. Surovikin, A.G. Shuytanov, U.V. Surovikin, I.V. Rezanov  
*Scientific research establishment of Russian Academy of Science  
Institute of Hydrocarbon Processing of Siberian Branch RAS (IHP SB RAS)  
54, Neftezhavodskaya Str., Omsk, 644040, Russia  
E-mail: shagomsk@ihpp.oscsbras.ru*

Nanodispersed carbon electroconductive systems are widely used at production of electroconductive coverings, plastic materials, rubbers and many other goods. Most often improvement of consumer properties of these products is concerned with the solving of difficult task on increasing of electrical conduction for nanodispersed carbon systems.

Powder of highelectroconductive nanodispersed carbon (HEC NDC) was synthesized in a pilot reactor with the following thermal-oxidative treatment. Electrical conduction of NEC NDC was valued in a special press mold according to the volume-mass method [1] with the measuring inaccuracy of powder resistance R no more than  $\pm 2\%$ . For comparison, similar measurements were carried out for commonly used types of electroconductive carbon blacks such as П 267Э, Termox, Vulcan XC 72 and superelectroconductive Printex XE-2b. All the samples had the same mass equal to 2 g and were pressed in the press mold by means of screw punch (one of electrodes) to the definite column height. The results of dependence of resistance on column height (on the compression degree) are demonstrated on the following Picture.



It was determined that a pilot sample of HEC NDC has electrical resistance on the level of superconducting carbon PRINTEX@ XE-2b and exceeds by the value of specific surface by  $N_2$ -BET: 1280 and 1060  $m^2/g$  correspondingly. HEC NDC has identical (within the bounds of measurements error) trend of curve of resistance change at pressing with the compared superconducting carbon PRINTEX@ XE-2b. It allows to assume the similarity of their structural characteristics. ESR signal of a pilot sample was compared with the analog-

ous signal of furnace non-electroconductive NDC. According to the comparison results the following hypothesis was advanced: along with the increasing of duration of thermal-oxidative treatment the structure of the initial graphite-like particles is modified. For example, three-dimensional linkage among the graphen layers disappears for some particles. The part of structures similar to thin two-dimensional films and analogous to polycondensed carbon layers on the surface appears and increases. Increasing of intensity of singlet signal is most likely conditioned by localized  $\pi$  electrons of carbon nets with unresolved protonic super fine structure (SFS). Moreover, in the work the results of electron-microscopic and X-ray investigations of the samples are presented. They confirm occurred changes of structure.

### REFERENCE: <sup>1</sup>

1. V.F. Surovikin, A.G. Shuytanov, N.N. Leonteva, V.A. Drozdov. "Influence of steam-and-gas activation on electrical conduction of nanodispersed carbon" // Solid Fuel Chemistry, 2009, N 5, pp.61-72.

## СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА C/SiO<sub>2</sub>/C

Ю.В. Сурувкин, К.В. Тимохина

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН), г. Омск, 644040,  
ул. Нефтезаводская, 54, E-mail: suruv@ihpp.oscsbras.ru*

Одним из перспективных направлений в создании новых функциональных углеродных материалов широкого спектра применения, является создание структурноорганизованных углеродных систем, модифицированных кремнием или его соединениями (диоксид или карбид кремния).

Особый интерес в этой связи представляет гранулированные углерод-углеродные материалы, полученные на основе наноразмерных углеродных наполнителей и пироуглеродной матрицы [1]. Введение диоксида кремния в подобные пористые углерод-углеродные композиции позволяет модифицировать их поверхность с целью дальнейшего использования в качестве носителей катализаторов при создании новых и улучшении существующих каталитических систем, а также при синтезе специфических селективных сорбентов с повышенной сорбционной емкостью к различным органическим веществам и металлам.

В настоящей работе рассматриваются различные варианты синтеза гранулированных углерод-углеродных композитов типа C/SiO<sub>2</sub>/C, полученных по «матричной» технологии. Как наиболее оптимальный, подробно рассматривается вариант введения модифицирующей добавки на стадии совмещения нанодисперсного углерода и предшественника диоксида кремния. В качестве предшественников диоксида кремния используются: твердофазный - «белая сажа», а также жидкофазные – кремнийорганический полимер (полиметилгидросилоксан) и тетраэтоксисилан.

Исследования показали, что в зависимости от способа введения предшественника распределение диоксида кремния может быть либо «корочковым», либо «объемным». Причем «объемное» распределение диоксида кремния реализуется только при использовании жидкофазных предшественников.

Установлено, что развитие пористой структуры кремнийсодержащих композитов зависит, как от способа модификации, так и от среды их последующей газификации. Для всех случаев модификации получен материал обладающий микро-мезопористой текстурой с удельной поверхностью по БЭТ от 400 до 700 м<sup>2</sup>/г. При этом если у образцов с твердофазным предшественником основная доля мезопор находится в диапазоне 31-50 Å, то у образцов с жидкофазным – в диапазоне 100-400 Å. В последнем случае композит имеет ярко выраженную бипористую структуру.

Пористые наноструктурированные углерод-углеродные системы C/SiO<sub>2</sub>/C обладают более высокой гидрофильностью, чем немодифицированные образцы. Установлено, что незначительное введение модифицирующих добавок независимо от предшественника (при содержании SiO<sub>2</sub> от 7 до 15%) приводит к повышению гидрофильности полученных материалов в 1,5-3,5 раза. При этом наибольшей гидрофильностью обладают образцы, полученные совмещением молекулярного предшественника диоксида кремния и нанодисперсного углерода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф.Сурувкин, Ю.В. Сурувкин, М.С. Цеханович. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов//Рос.хим.ж.(Ж.Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2007, т.11, №4, с.111-118.

## SYNTHESIS OF SILICON-CONTAINING NANOSTRUCTURED CARBON-CARBONIC MATERIALS OF C/SiO<sub>2</sub>/C-TYPE

U.V. Surovikin, K.V. Timokhina

*Scientific research establishment of Russian Academy of Science  
Institute of Hydrocarbon Processing of Siberian Branch RAS (IHP SB RAS)  
54, Neftezhavodskaya Str., Omsk, 644040, Russia  
E-mail: suruv@ihpp.oscsbras.ru*

Development of structurally-organized carbon systems modified by silicon or its compounds (silicon dioxide or silicon carbide) is one of the perspective directions in working out of new functional carbon materials of wide spectrum of application.

In this connection, granular carbon-carbonic materials obtained on the basis of nano-dimensional carbon stuffs and pyrocarbon matrix represent particular interest [1]. Introducing of silicon dioxide in such porous carbon-carbonic compositions allows to modify their surface for the purpose of further using as catalysts supports at the development of new and improvement of the present catalytic systems as well as at synthesis of specific selective sorbents with heightened sorption capacity to different organic substances and metals.

In the present work different variants of synthesis of granular carbon-carbonic composites of C/SiO<sub>2</sub>/C-type obtained by “matrix” technology are considered. The variant of introduction of modifying admixture on the stage of combination of nanodispersed carbon and silicon dioxide predecessor is thoroughly investigated as the most optimal one. Solid-phase – “carbon white” and also liquid-phase – organic-silicon polymer (polymethylhydrosiloxane) and tetraethoxysilane are used as predecessors of silicon dioxide.

The researches revealed that silicon dioxide distribution can be “crust-like” or “volumetric” depending on the method of predecessor introduction. At that “volumetric” distribution of silicon dioxide is realized only at using of liquid-phase predecessors.

It is determined that development of porous structure of silicon-contained composites depends both on modification method and on medium of their following gasification. Material possessing micro-mesoporous texture with specific surface by BET from 400 to 700 m<sup>2</sup>/g was obtained for all modification cases. At that if the samples with solid-phase predecessor have the main part of mesopores in the range of 31-50 Å, then the samples with liquid-phase predecessor – in the range of 100-400 Å. In the latter case composite has pronounced biporous structure.

Porous nanostructured carbon-carbonic structures C/SiO<sub>2</sub>/C have higher hydroscopic property in comparison with non-modified samples. It is determined that introduction of insignificant quantity of modifying admixtures irrespective of predecessor (at SiO<sub>2</sub> content from 7 to 15%) leads to increasing of hydroscopic property for the obtaining materials in 1.5-3.5 times more. At that the samples obtained by combination of molecular predecessor of silicon dioxide and nanodispersed carbon possess the greatest hydroscopic property.

### REFERENCE

1. V.F. Surovikin, U.V. Surovikin, M.S. Tsekhovich New directions in obtaining technology of carbon-carbonic materials. Application of carbon-carbonic materials// Russian Chemical Journal (Journal of Russian Chemical Mendeleev Society), 2007, v.LI, N4, pp.111-118.

## EXPLOITING FRAMEWORK FLEXIBILITY IN ADSORPTIVE SEPARATIONS ON MOF MATERIALS

Gino V. Baron and Joeri F.M. Denayer  
*Department of Chemical Engineering*  
*Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, B-1050 Brussel (Belgium)*  
*E-mail: [gybaron@vub.ac.be](mailto:gybaron@vub.ac.be)*

The tremendous potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in molecular separation processes has been demonstrated extensively. Their wide diversity in chemical composition and large surface area make them superior to classical adsorbents in many aspects. Newly observed selectivity mechanisms in adsorption for MOFs include the gate-opening effect, breathing dependent selectivity and pore filling dependent selectivity. Changes in pore volume obviously affect the adsorption capacity, but also a change in selectivity is to be expected. The stated phenomena are believed to be related to structural changes in the adsorbent and/or the adsorbed phase. Although such rearrangements in MOF structures have been evidenced by a variety of characterization techniques and large progress has been made in the fundamental description of adsorption of pure components onto flexible and non-flexible MOFs, the impact thereof on real separation processes has scarcely been studied. Hence potential and possible advantages of MOFs in the field of separations remain largely unexplored. In this work, a model able to describe the effect of structural changes in the adsorbent or the adsorbed phase during the dynamic (breakthrough) separation of mixtures on metal-organic frameworks (MOFs) is presented. The methodology is illustrated for the separation of xylene isomers and ethylbenzene on the flexible MOF MIL-53 and the rigid MOF MIL-47. At low pressures, no preferential adsorption of any component occurs on both MOFs. Contrarily, at higher pressures separation of ethylbenzene (EB) from o-xylene (oX) occurs on MIL-53 as a result of the breathing phenomenon within the MIL-53 structure. The increase in selectivity, starting from the gate-opening pressure, could be modeled by using a pressure dependent saturation capacity for the most strongly adsorbed component oX. In the separation of m-xylene (mX) from p-xylene (pX) on the rigid MOF MIL-47, separation at higher pressures is a result of preferential stacking of pX. Here, the selectivity increases once the adsorption of pX switches from a single to a double file adsorption. By implementing a loading dependent adsorption constant for pX, the different unconventional breakthrough profiles and the observed selectivity profile on MIL-47 can be simulated. A similar methodology was used for the separation of EB from pX on MIL-47, where the separation is a result from steric constraints imposed onto the adsorption of EB. As a last example, the separation of CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> on Amino-MIL-53 will be presented briefly, showing the exceptional separation and unusual breakthrough profiles linked to material breathing.

## EFFECT OF IMPREGNATION COEFFICIENT ON POROUS STRUCTURE DEVELOPMENT OF ACTIVE CARBONS UNDER CHEMICAL ACTIVATION OF DOGWOOD STONE WITH PHOSPHORIC ACID

S. Trofymenko<sup>a</sup>, N. Sych\*<sup>a</sup>, A. Puziy<sup>a</sup>, Z. Aktas<sup>b</sup>, E. Yagmur<sup>b</sup>, T. Aktar<sup>b</sup>, N. Tsyba<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of adsorbents for medical assignment, Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: N.Sych@mail.ru

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Ankara University, Ankara, Turkey  
E-mail: zaktas@eng.ankara.edu.tr

Activated carbons are the most popular adsorbents for the removal of different pollutants. However, their widespread use is restricted due to high cost. Therefore researchers are looking for low-cost precursors such as agricultural by-products for the production of activated carbons. In present study activated carbons have been prepared from dogwood stone by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as it was successfully applied in much less quantities for the activated carbons preparation from different kinds of agricultural wastes.

Dried whole dogwood stone were crushed to attain the size of 0.5-2.0 mm then impregnated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The impregnation was carried out at approximately 80 °C in an oven for 1 h. Several impregnation ratios (Xp): 0.5; 0.75; 1.0; 1,25 were attempted to prepare the impregnated samples. Further impregnated samples were heat-treated at a temperature of 400 °C in one step process.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at 77 K using NOVA 2200 volumetric adsorption analyzer (Quantachrome, USA). The surface area of the samples under study was assessed by the standard BET method, using nitrogen adsorption data. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. With increasing impregnation ratio from 0.5 to 1.0 BET surface area, micropore volume and total pore volume (Table 1) drastically increased. Further increase of impregnation ratio has led to sharp decrease of these indices. This fact suggests that optimum impregnation ratio is 1.0.

**Table 1. Porous structure characteristics**

Xp	S <sub>BET</sub> , (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> , (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>t</sub> , (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mi</sub> /V <sub>t</sub> (%)
0,50	933	0,34	0,44	77
0,75	979	0,38	0,47	81
1,00	2169	0,80	1,0	80
1,25	1319	0,32	0,77	42

### Acknowledgments

Authors thank TUBITAK (Turkey, project N 109M400) and Govmininformscience (Ukraine, project №M/70-2010) for moneyed assistance.

## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

В.М. Мухин

ОАО «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика»,  
144001, г. Электросталь Московской обл., ул. К.Маркса, д. 4, E-mail: neorg.el@mail.ru

Окончание эпохи «холодной войны» в огромной степени было обусловлено тем обстоятельством, что на планете грозила взорваться «экологическая бомба». Резко возросшее загрязнение окружающей среды стало приносить человечеству вред, соизмеримый с последствиями применения оружия массового поражения, в том числе и химического.

Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьёзным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий; угнетение почв кислотными дождями; загрязнение почв химическими веществами и пестицидами; разливы нефти на суше и на море и разрушение атмосферы.

В силу своих физико-химических свойств углеродные адсорбенты (активные угли) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры.

Ниже в табл. 1 приведены глобально значимые экологические технологии использования активных углей (АУ).

**Таблица 1.**

Экологические технологии использования активных углей

Составляющая биосферы	Угледсорбционная технология
Атмосфера	Рекуперация растворителей Санитарная очистка отходящих газов, в т.ч. сероочистка Улавливание паров бензина, выделяемых автотранспортом Уничтожение химического оружия Уничтожение твёрдых бытовых отходов Очистка воздуха, поступающего в жилые и рабочие помещения (кондиционирование воздуха)
Гидросфера	Очистка питьевой воды Обезвреживание сточных вод Переработка жидких радиоактивных отходов Добыча золота и цветных металлов
Литосфера	Защита почв от ксенобиотиков, в т.ч. пестицидов Ремедиация почв Зоны санитарной охраны водоисточников
Человек	Средства индивидуальной и коллективной защиты фильтрующего типа Производство хим-фарм препаратов, витаминов, антибиотиков Энтеро- и гемосорбция Получение экологически чистой пищи

Стоит сказать о постоянном возникновении новых угроз, для предотвращения которых необходимы активные угли.



## NEW LINES OF APPLICATION OF ACTIVE CARBONS

V. Mukhin

*JSC "Elektrostal scientific and production association "Neorganika", 4,  
K. Marx St., Elektrostal, Moscow region, 144001, E-mail: neorg.el@mail.ru*

The end of the epoch of "cold war" was to a great degree conditioned by the fact that the planet was threatened by "ecological bomb". Quickly growing pollution of the environment began to cause the humanity damage commensurable with the consequences of weapons of mass destruction including chemical weapons.

At present practically all the planet especially peopled and overpeopled regions are subjected to serious ecological threats, the main of which are: radiation pollution of territories, saturation of soils with acid rains, contamination of soils with chemicals and pesticides, spillage of oil on land and sea, atmosphere destruction.

Owing to their physicochemical properties carbon adsorbents (active carbons) are unique and ideal sorbents allowing to solve a wide range of problems of chemical and biological security of a person, environment and infrastructure.

Table 1 below shows globally significant technologies of using active carbons.

**Table 1**

Ecological technologies of using active carbons

Constituent of biosphere	Carbon-adsorption technology
Atmosphere	Recuperation of solvents Sanitary recuperation including desulphurization Collection of oil vapour discharged by motor transport Destruction of chemical weapons Destruction of solid domestic waste Cleaning air entering living quarters and workrooms (air conditioning)
Hydrosphere	Purification of drinking water Sterilization of sewage Treatment of liquid radioactive waste Gold mining and nonferrous metal mining
Lithosphere	Protection of soil from xenobiotics including pesticides Remediation of soils Zones of sanitary control of springs
Individual	Personal and collective protective equipment of filtering type Production of chemical pharmaceutical preparation, vitamins, antibiotics Entero- and hemosorption Production of ecologically clean food

It is worthwhile to say about constant appearing of new threats that are prevented by active carbons.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К Тс(VII)

Н.Н. Попова, Г.Л. Быков, Г.А. Петухова, И.Г. Тананаев, Б.Г. Ершов  
*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4  
E-mail: popovann@gmail.com*

Было изучено влияние пористой структуры образцов углеродных материалов ФАС и углей марки ВСК на их сорбционные свойства по отношению к Тс(VII).

На первом этапе была исследована пористая структура выбранных для исследований образцов. Анализ пористой структуры проводился по равновесной адсорбции паров бензола.

Исследования показали, что объем микропор образцов углей ФАС меняется в ряду ФАС <ФАС-6<ФАС-8<ФАС-5 = ФАС-7; а мезопор - в ряду ФАС-4<ФАС -7<ФАС -5<ФАС -6<ФАС -8.

Сорбцию радионуклида Тс(VII) проводили из слабокислых растворов ( $10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3$ ). Оказалось, что наибольшей сорбционной активностью по отношению к Тс(VII) обладает образец ФАС-6 - коэффициент распределения при этом достигает значения  $4,3 \cdot 10^4$   $\text{см}^3/\text{г}$ . Если рассмотреть данные по изучению пористости на перечисленных образцах, то видно, что образец ФАС-6 обладает наибольшим объемом мезопор по сравнению с другими образцами и наибольшей шириной микропор. Очевидно, что наличие большого количества мезопор с достаточной шириной способствует сорбции ионов Тс(VII). Сорбционное равновесие на данном образце устанавливается в течение 0,5 часа и при этом в данных условиях сорбируется практически 100% Тс(VII), находящегося в растворе.

Исследования показали, что объем микропор образцов активированных углей меняется в ряду ВСК-1 <ВСК-3 <ВСК-5, а мезопор - в ряду ВСК-3 < ВСК-1 < ВСК-5. Активированные угли показали хорошие сорбционные свойства по отношению к ионам Тс(VII). Как оказалось, наиболее эффективен в данном процессе образец угля ВСК-5, обладающий наибольшей удельной площадью поверхности и наибольшим объемом мезопор - коэффициент распределения при сорбции Тс(VII) этим образцом достигает значения  $2,2 \cdot 10^4$   $\text{см}^3/\text{г}$ .

Изучение кинетики сорбции ионов Тс(VII) показало, что механизм сорбции радионуклида на всех изученных сорбентах достаточно сложен, на углях ВСК идет в смешаннодиффузионном режиме, влияние пленочной диффузии увеличивается в ряду ФАС-6< ФАС-7<ФАС-4<ФАС-3, т.к. в указанной последовательности увеличивается толщина пленки.

## STUDY OF INFLUENCE OF POROSITY OF CARBON NANOMATERIALS ON THEIR SORPTION PROPERTIES IN RELATION TO Tc(VII).

N.N. Popova, G.L. Bykov, G.A. Petuhova, I.G. Tananaev, B.G. Ershov  
*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, building 4, 31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russian Federation.*  
*E-mail: popovann@gmail.com*

Influence of porous structure of samples of carbon materials FAS and coals of mark VSK on their sorption properties in relation to the Tc(VII) has been studied.

At the first stage the porous structure of the samples chosen for researches has been investigated. The analysis of porous structure was spent on equilibrium adsorption of steams of benzene.

Researches have shown that the volume of micropores of samples of coals FAS changes among  $FAS-4 < FAS-6 < FAS-8 < FAS-5 = FAS-7$ ; and a mesotime - among  $FAS-4 < FAS-5 < FAS-6 < FAS-8$ .

Sorption a radionuclide of the Tc(VII) spent from subacidic solutions ( $10^{-3}$  M  $HNO_3$ ). It has appeared that the greatest sorption activity in relation to the Tc(VII) sample FAS-6 possesses - the distribution factor thus reaches values of  $4,3 \cdot 10^4 \text{ sm}^3$ . If to consider the data on porosity studying on the listed samples it is visible that sample FAS-6 possesses the greatest volume of a mesotime in comparison with other samples and the greatest width of micropores. It is obvious that presence of a considerable quantity of a mesotime with sufficient width promotes sorption ions of the Tc(VII). Sorption balance on the given sample is established within 0,5 hours and thus in the given conditions practically 100% of the Tc(VII) which are in a solution is sorbt on the sorbent.

Researches have shown that the volume of micropores of samples of the activated coals changes among  $VSK-1 < VSK-3 < VSK-5$ , and a mesotime - among  $VSK-3 < VSK-1 < VSK-5$ . The activated coals have shown good sorption properties in relation to ions of the Tc(VII). As it has appeared, the sample of coal VSK-5 possessing the greatest specific square of a surface and the greatest volume of a mesotime is most effective in the given process - the distribution factor at sorption the Tc(VII) this sample reaches values of  $2,2 \cdot 10^4 \text{ sm}^3$ .

Studying of sorption kinetic ions of the Tc(VII) has shown that the sorption mechanism a radionuclide on all studied sorbents is combined enough, on coals VSK goes in mixeddiffusion mode, influence of film diffusion increases among  $FAS-6 < FAS-7 < FAS-4 < FAS-3$  since in the specified sequence the thickness of a film increases.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ (ПАН) ВОЛОКОН

М.В. Захарова \*\*, Ю.Г. Кряжев \*, Т.И. Гуляева \*\*, В.А. Дроздов \*\*, В.Я. Варшавский \*\*\*\*  
\*Омский научный центр СО РАН,

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки  
углеводородов Сибирского отделения РАН (ИППУ СО РАН),

\*\*\*\* ЗАО "ХК "Композит", 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.

E-mail: krieghev@ihpp.oscsbras.ru

Цель данной работы - исследование возможности синтеза нанопористых углеродных сорбентов путем подбора температурного режима термообработки ПАН-волокон, прошедших при производстве лишь первую стадию формирования углеродной структуры – термоокислительную обработку до 250 °С.

Термообработка циклизированного ПАН-волокна проводилась в лабораторной трубчатой печи в токе углекислого газа. Были найдены условия контролируемого развития пористой структуры в углеродном ПАН-волокне на ранних стадиях формирования углеродного скелета с широкой вариацией текстурных характеристик:

- микропористый и ультра-микропористый материал с мономодальным распределением пор по размерам (ПАН-микро);
- материал с развитой микро- и мезопористостью с бимодальным распределением пор по размерам (ПАН- мезо<sup>1</sup>);
- мезопористый материал с мономодальным распределением пор по размерам (ПАН- мезо<sup>2</sup>).

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углеродных ПАН волокон

Образец	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>ме</sub> , см <sup>3</sup> /г	<sup>2</sup> V <sub>mi</sub> (ТОЗМ), см <sup>3</sup> /г	<sup>3</sup> V <sub>mi</sub> (DFT), см <sup>3</sup> /г	<sup>3</sup> V <sub>s</sub> (DFT), см <sup>3</sup> /г
ПАН-микро	1044	0,441	0,031	0,373	0,347	0,367
ПАН-мезо <sup>1</sup>	1493	1,006	0,716	0,402	0,265	0,881
ПАН-мезо <sup>2</sup>	1777	0,887	0,259	0,499	0,452	0,755

Адсорбционные свойства полученных образцов оценивались по величине адсорбции паров бензола. Характеристики пористой структуры рассчитывали по изотермам адсорбции стандартных адсорбтивов азота (при 77 К) и углекислого газа (при 273 К). Кривые распределения пор по размерам (PSD) получали с использованием расчетного общепринятого метода ВЈН (для мезопор) и численного метода нелокальной теории функционала плотности NL DFT (для оценки микро- и мезопор).

Выявленные существенные различия в достигаемых параметрах пористой структуры в зависимости от условий термообработки обуславливаются тем, что в термоокисленном ПАН волокне, являющемся полупродуктом в производстве углеродных волокон конструкционного назначения, еще не достигаются характерные для конечного углеродного материала высокая плотность, регулярность структуры и устойчивость к окислительным средам, что облегчает контролируемый синтез нанопористого волокнистого сорбента.

## POSSIBILITY OF OBTAINING OF CARBON PAN-BASED FIBROUS SORBENTS WITH DIFFERENT TEXTURE PARAMETERS

M.V. Zakharova, Yu.G. Kryazhev\*, V.A. Drozdov, T.I. Gulyaeva, V.Ya. Varshavsky\*\*

\*Omsk Scientific Center, Siberian Branch of RAS

*Institute of Hydrocarbons Processing, Siberian Branch of RAS, Russia, Omsk,*

\*\* CJSC HC "Composite", 644040, Neftezhavodskaya, 54, Omsk, Russia

*E-mail: krieghev@ihpp.oscsbras.ru*

The aim of this work is studying the possibility of synthesis of nanoporous carbon sorbents by selecting the heat treatment terms of PAN-based fibers subjected to thermal oxidative treatment up to 250 °C (the first stage of carbon structure formation).

Heat treatment of cyclized PAN fibers was carried out in a laboratory tube furnace under a carbon dioxide stream. The conditions of controlled development of pore structure in the PAN-based carbon fiber in the early stages of carbon skeleton formation were found. In this case a wide variation of texture characteristics has been demonstrated:

- microporous and ultra-microporous material with a monomodal pore size distribution (PAN-micro);
- micro- and mesoporous material with bimodal pore size distribution (PAN-mezo<sup>1</sup>);
- mesoporous material with a monomodal pore size distribution (PAN-mezo<sup>2</sup>).

Table 1. The parameters of the porous structure of activated carbon fiber PAN

Sample	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{s}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{me}}, \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}} (\text{TVFMP}), \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mi}} (\text{DFT}), \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{s}} (\text{DFT}), \text{cm}^3/\text{g}$
PAN-micro	1044	0,441	0,031	0,373	0,347	0,367
PAN-mezo <sup>1</sup>	1493	1,006	0,716	0,402	0,265	0,881
PAN-mezo <sup>2</sup>	1777	0,887	0,259	0,499	0,452	0,755

The adsorption properties of the samples were evaluated by the adsorption of benzene vapor. The porous structure characteristics were calculated from the adsorption isotherm of standard adsorptives: nitrogen (at 77 K) and carbon dioxide (at 273 K). The curves of pore size distribution (PSD) were obtained using the current conventional method of BJH and the numerical method of nonlocal theory of density functional NLDFT.

Significant differences in the obtained parameters of porous structure depending on heat treatment conditions are caused by the fact that the thermal oxidized of PAN fiber, which is the intermediate product in the production of carbon fibers for constructional purposes, has not yet reached the final characteristic of the carbon material: high density, the regularity of the structure and stability to oxidative environments that facilitates the controlled synthesis of nanoporous fibrous sorbent.

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В ИССЛЕДОВАНИИ АДсорбЦИИ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4.  
e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

В настоящее время возрос интерес к более широкому использованию углеродных материалов, в том числе саж, благодаря разнообразию их свойств, обусловленных структурными и текстурными особенностями и химическим состоянием поверхности. Удельная поверхность различных классов саж изменяется в диапазоне ~ от 10 до 1500 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, можно варьировать химическое состояние поверхности - от графитированной сажи – до окисленной сажи. Это обеспечивает успешное применение этих сорбентов в анализе аминокислот и пептидов методом масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Цель работы состояла в исследовании адсорбции аминокислот и пептидов на поверхности углеродных сорбентов. Объектами исследования были аминокислоты различных классов и пептиды.

При проведении масс-спектрометрического эксперимента использовали графитированные сажи: термическая Sterling MT (ГТС) и печная ПМ-16Э с удельной поверхностью 7.6 и 16 м<sup>2</sup>/г, соответственно; неграфитированные печные сажи: ПМ-75 и Vulcan XC 72R с удельной поверхностью 75 и 265 м<sup>2</sup>/г, соответственно. При разделении исследуемых веществ методом ВЭЖХ использовали колонку с пористым графитированным углеродом Гиперкарбом. Масс-спектрометрический эксперимент выполняли на MALDI-TOF-времяпролетном масс-спектрометре Bruker UltraFlex II, оснащенный лазером с рабочей длиной волны 337 нм. ВЭЖХ анализ аминокислот и пептидов проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, США). Детектирование осуществляли с помощью диодно-матричного детектора при длинах волн 210, 224, 254, 280 нм. Подвижная фаза: смесь 0.04 % трифторуксусной кислоты в воде и 0.04% трифторуксусной кислоты в ацетонитриле.

В работе показали, что характеристики удерживания аминокислот и пептидов на углеродном сорбенте Гиперкарбе, полученные методом ВЭЖХ, могут быть предсказаны на основе термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) этих веществ на ГТС, рассчитанных молекулярно-статистическим методом.

Оценили влияние химии поверхности и удельной поверхности углеродных сорбентов на анализ аминокислот и пептидов методом МАЛДИ. Установили, что увеличение удельной поверхности саж приводит к резкому возрастанию интенсивности регистрируемых пиков протонированных молекулярных ионов и аддуктов с катионами щелочных металлов исследованных аминокислот и пептидов. Для неграфитированных саж ПМ-75 и Vulcan XC 72R наиболее представительны пики ионов аддуктов с катионами щелочных металлов аминокислот и пептидов. Другим важным аспектом является существенное различие химического состояния поверхности графитированных и неграфитированных саж. Наличие кислотных функциональных групп на поверхности неграфитированных саж, прежде всего карбоксильных (-COOH, -COONa, -COOK), способствует более эффективному образованию аддуктов [M+Na]<sup>+</sup> и [M+K]<sup>+</sup> в процессе десорбции/ионизации.

# APPLICATION OF MESOPOROUS CARBON SORBENTS IN THE STUDY OF THE ADSORPTION OF AMINO ACIDS AND PEPTIDES BY CHROMATOGRAPHIC AND MASS-SPECTROMETRIC METHOD

E.S. Kuznetsova and A.K. Buriak

*Russian Academy of Sciences A.N Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, 119991 Moscow, Leninsky Prospect 31, Bldg. 4.  
e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

Currently, interest has grown to more widespread use of carbon materials, including blacks, thanks to the variety of their properties due to structural and textural characteristics and chemical state of the surface. Specific surface area of carbon blacks of different classes varies between  $\sim 10$  to  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ . In addition, you can vary the chemical state of surfaces - from graphitized carbon black - to the oxidized carbon black. This ensures that the successful application of these sorbents in the analysis of amino acids and peptides by mass spectrometry matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) and high-performance liquid chromatography (HPLC).

The purpose of this work was to study the adsorption of amino acids and peptides on the surface of carbon sorbents. The objects of investigation were different classes of amino acids and peptides.

In carrying out mass spectrometry experiments graphitized carbon blacks were used: thermal Sterling MT (GTCB) and kiln oil KO-16E with a specific surface of  $7.6$  and  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively; nongraphitized carbon black KO-75, and Vulcan XC 72R with a specific surface of  $75$  and  $265 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively. In the separation of substances by HPLC a column with a porous graphite carbon Hypercarb was used. Mass spectrometry experiments performed on MALDI-TOF mass spectrometer Bruker UltraFlex II, equipped with a laser operating wavelength of  $337 \text{ nm}$ . HPLC analysis of amino acids and peptides was performed on a liquid chromatograph Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, USA). Detection was performed using a diode-array detector at wavelengths field of  $210$ - $280 \text{ nm}$ . Mobile phase: a mixture of  $0.04\%$  trifluoroacetic acid in water and  $0.04\%$  TFA in acetonitrile.

We have shown that the characteristics of amino acids and peptides retention on the carbon sorbent Hypercarb, obtained by HPLC, can be predicted on the basis of the thermodynamic characteristics of adsorption (TCA) of these substances on the GTCB, calculated molecular-statistical methods.

The effect of surface chemistry and surface area of carbon sorbents for the analysis of amino acids and peptides by MALDI was evaluated. There was determinate that the surface area carbon black increasing leads to increasing of the intensity of the detected peaks of protonated molecular ions and adducts with alkali metal cations of studied amino acids and peptides. The peaks of adducts ions with alkali metal cations of amino acids and peptides are most representative on nongraphitized blacks KO-75, and Vulcan XC 72R. Other important aspect is the significant difference of the chemical state of the surface of graphitized and nongraphitized carbon blacks. The presence of acidic functional groups on the surface nongraphitized blacks, primarily carboxyl ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{COOK}$ ), contributes to more efficient formation of adducts  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  and  $[\text{M} + \text{K}]^+$  in the process of desorption/ ionization.

## АДСОРБЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ БУРОУГОЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

В.А. Домрачева, В.В. Трусова

*ГОУ ВПО НИ Иркутский Государственный Технический Университет 664074 г.  
Иркутск, ул. Лермонтова, 83, E-mail: domra@istu.edu*

Одним из перспективных направлений использования углей не в энергетических целях является их переработка в сорбционные материалы различного назначения. Россия располагает богатейшей сырьевой базой для производства сорбционных материалов, что делает возможным получение сорбентов с оптимальным сочетанием цены и качества. Из литературных источников известно, что бурогольные сорбенты обладают развитой мезопористой структурой и могут быть успешно использованы для очистки сточных вод от различного рода примесей, прежде всего тяжелых металлов и нефтепродуктов. В результате деятельности промышленных предприятий и прежде всего нефтеперерабатывающих, при недостаточно эффективной степени очистки происходит загрязнение водных объектов, а также почвы нефтепродуктами. Применение в качестве сорбентов активных углей, полученных на основе ископаемых углей, представляет большую ценность и практическую значимость для региона Восточной Сибири, т.к. на ее территории находятся большие запасы бурых углей.

Исходным сырьем для получения сорбентов могут служить бурые угли Азейского разреза Тулунского месторождения Иркутского угольного бассейна, добываемые в основном открытым способом. Согласно генетической классификации угли Азейского месторождения являются бурыми гумусовыми и по величине естественной влажности относятся к технической группе Б-3, применяются в основном в энергетических целях. Общие запасы угля на Азейском месторождении составляют в настоящее время около 100 миллионов тонн. В естественном состоянии угли плотные, относительно крепкие, вязкие, влажные, полуматовые и полублестящие. Бурый уголь имеет следующие характеристики: (%)  $W^t - 25,5$ ;  $A^d - 23,4$ ;  $V^{daf} - 48,9$ ;  $C^{daf} - 72,4$ ;  $H^{daf} - 5,2$ ;  $N^{daf} - 1,7$ ;  $S^d - 1,0$ . Получение углеродных сорбентов проводили по упрощенной классической технологии, включающей карбонизацию и активацию. Карбонизацию проводили при температуре  $800^{\circ}C$ , время выдержки 60 минут. Активацию проводили водяным паром (4-5 г водяного пара на 1 г карбонизата) при температуре  $830-850^{\circ}C$  в течение 1,5 часа.

Полученный активный уголь на основе бурого угля имеет следующие физико-химические и сорбционные характеристики: насыпная плотность -  $0,66 \text{ г/см}^3$ , суммарная пористость по водопоглощению -  $0,52 \text{ см}^3/\text{г}$ , активность по йоду -  $43,66\%$ , адсорбционная активность по метиленовому голубому -  $11,65 \text{ мг/г}$ .

Исследована адсорбция нефтепродуктов (дизельного топлива) в статических условиях из модельных растворов. Водные растворы нефтепродуктов получали перемешиванием нефтепродукта с дистиллированной водой с последующим отстаиванием и разделением водной и органической фаз. Процесс адсорбции нефтепродуктов исследован при оценке влияния различных факторов – времени контакта сорбента с раствором, pH среды. Экспериментальными исследованиями установлено, что максимальная сорбционная емкость активного угля по нефтепродуктам наблюдается в области значений  $pH=7,0-7,4$ , оптимальное время сорбции составляет 240 минут. Статическая обменная емкость  $17 \text{ мг/г}$ . Таким образом, предварительные исследования позволяют сделать вывод о возможности использования сорбентов на основе бурого угля Азейского месторождения для очистки сточных вод от нефтепродуктов.



## PETROCHEMICALS ADSORPTION BY LIGNITE SORBENTS

V.A. Domracheva, V.V. Trusova  
*Irkutsk State Technical University, 664047, Russian Federation,  
Irkutsk, Lermontova str., 83, E-mail: domra@istu.edu*

One of the most upcoming trends in non-energetic charcoal using is nowadays its conversion into sorption materials of various applications. Russia possesses the richest raw material base for sorption material production, that give us the possibility to make sorbents with optimum price-quality balance.

It is known from literary sources that lignite sorbents have a developed mesoporous structure and can be successfully used for sewage water purification from different inclusions like heavy metals and oil products. The activity of industrial enterprises, primarily refining ventures, with non-sufficient purification degree causes the pollution of water bodies and soil by petroleum derivatives. The use of activated carbon (derived from mineral coal) as a sorbent is of a great value and practical relevance for Eastern Siberia region since its territory possesses vast stocks of brown coal.

Brown coal of Azeisk mine in Tulun coal field of Irkutsk coal basin, which is usually mined by open-casting method, may serve as a raw feedstock for sorbents producing.

According to genetic classification, Azeisk mine's coal is a brown humic coal and can be referred to the technical group B-3 by the rate of natural humidity. Such kind of brown coal is mostly applied for energetic purposes.

The coal reserves of Azeisk mines estimate nowadays about 100 million tons in total. In its natural condition the brown coal is tough, relatively solid, viscous, semi-dull and semi-bright. It has the following characteristics: (%):  $W^t - 25,5$ ;  $A^d - 23,4$ ;  $V^{daf} - 48,9$ ;  $C^{daf} - 72,4$ ;  $H^{daf} - 5,2$ ;  $N^{daf} - 1,7$ ;  $S^d - 1,0$ .

Carbonic sorbents production was carried out by a simplified classic technology included carbonation and activation processes. Carbonation was done at the temperature of  $800^{\circ}\text{C}$ , holding time is 60 minutes. Activation was performed by steam (4-5 gr. of steam per 1 kg. of carbonated coal) at the temperature of  $830-850^{\circ}\text{C}$  during 1,5 hours.

Active charcoal derived from brown coal has the following product properties and sorption characteristics: bulk weight -  $0,66 \text{ gr/cm}^3$ , ultimate void structure of water absorption -  $0,52 \text{ cm}^3/\text{gr}$ , iodine activity - 43,66%, adsorption activity of methylene blue - 11,65 mg/gr.

Adsorption of petroleum products (diesel fuel) out of synthetic brine was examined in static conditions. Water solution of oil products was obtained by intermixing of an oil product and distilled water succeeded by assertion and division into water and organic phases. Petrochemicals adsorption process was studied together with an impact assessment of various factors – contact time of a sorbent with solution, pH environment. Experimental researches proved that maximum sorption capacity of activated charcoal is observed in the range of values  $\text{pH}=7,0-7,4$ ; optimal sorption time is 240 minutes. Static exchange capacity is 17 mg/gr.

Thus, preliminary researches allow us to make a conclusion about the availability of sorbents on the basis of brown coal of Azeisk coal-mining field to be used for cleaning of sewage water from petrochemicals.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНГОЛЬСКИХ УГЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ

В.А. Домрачева, Шийрав Гандандорж, Е.Н. Вещева  
*НИ Иркутский государственный технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. E-mail: domra@istu.edu*

В настоящее время увеличивается загрязнение окружающей среды, особенно гидросферы в результате индустриализации, добычи и разработки полезных ископаемых. Решение этих проблем находится в центре внимания всего человечества. Одна из важных задач – очистка сточных вод (СВ) прежде всего промышленных от тяжелых металлов.

Большое внимание для очистки СВ уделяется углеродным сорбентам (УС) с высокой удельной поверхностью, высокоразвитой пористой структурой и наличием разнообразных функциональных групп на поверхности сорбента. Сырьем для получения УС, обладающих высокими прочностными свойствами и большим объемом пор могут быть древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, ископаемых угли и тяжелые отходы нефти, а также нетрадиционные материалы, такие как, скорлупа различных видов орехов, фруктовые косточки и др. Получение УС из ископаемых окисленных углей, не используемых в энергетике, имеет большое практическое и экономическое значение.

Настоящая работа посвящена отработке оптимальных условий получения УС из окисленных бурых углей монгольских месторождений Баганур и Шивэ-Ово. Исследуемые бурые угли относятся к малосернистым, с невысоким содержанием золы. По степени углефикации угли относятся к технологической группе 2Б-1Б, 2Б. Получение УС проводили по упрощенной классической технологии, включающей карбонизацию и парогазовую активацию. Исследование поверхности углей и сорбентов на их основе методами ИК-спектроскопии и электромикроскопии показало, что при карбонизации образуются углеродные макроструктуры, после парогазовой активации – пористая структура и новые функциональные группы. В результате исследований были получены следующие характеристики полученных УС:

1. Для *активного угля на основе бурого угля Баганурского месторождения*: насыпная плотность – 0,50 г/см<sup>3</sup>; суммарная пористость по водопоглощению- 0,70 см<sup>3</sup>/г; активность по йоду – 47,6%; адсорбционная активность по метиленовому голубому - 11,66 мг/г.

2. Для *активного угля на основе бурого угля месторождения Шивэ-Ово*: насыпная плотность – 0,52 г/см<sup>3</sup>; суммарная пористость по водопоглощению - 0,80 см<sup>3</sup>/г; активность по йоду – 67,4%; адсорбционная активность по метиленовому голубому - 16,07 мг/г.

Для исследования процесса сорбции были определены оптимальные pH и время сорбции для разных металлов. Оптимальная область pH для сорбции ионов Fe (II, III) и Mo (VI) – слабокислая для ионов Cu (II) – слабощелочная, время сорбции ионов Fe (II, III) и Cu (II) составляет 90-120 мин, для ионов Mo (VI) – 240 мин. В статических условиях были проведены исследования по адсорбции ионов меди (II), железа (II, III) и Mo (VI) на полученных УС в интервале концентраций 10-15 мг/л. Максимальная емкость по Cu<sup>2+</sup> составила 8,7 мг/г, по Fe<sup>2+</sup> - 11,3 мг/г, по Fe<sup>3+</sup> - 8,8 мг/г и по Mo<sup>6+</sup> - 7,1 мг/г.

Таким образом сравнение физико-химических и сорбционных характеристик полученных УС на основе монгольских углей с промышленными активными углями позволяет сделать вывод о возможности использования их для очистки СВ от ионов тяжелых металлов.

## POSSIBILITY USING OF MONGOLIAN COALS FOR OBTAINING SORBENTS

V.A. Domracheva, Shiirav Gandandorj, E.N. Vescheva  
*Irkutsk State Technical University*  
664047, Russian Fedearion,  
*Irkutsk, Lermontova str., 83 [domra@istu.edu](mailto:domra@istu.edu)*

Today, pollution of the environment increases, especially in the hydrosphere as a result of industrialization, mining and exploitation of mineral resources. Solving these problems is the focus of all mankind. One of the important problems – cleaning of sewage waters (SW), primarily industrial waters from heavy metals.

Much attention is paid to clean SW by means of carbon sorbents (CS) with high surface area, highly porous structure and the presence of various functional groups on the surface of the sorbent. Raw material for producing CS, with high strength and large pore volume can be wood (in the form of sawdust), charcoal, peat, peat coke, mining coal and hard oil residues, as well as non-traditional materials such as shells of different types of nuts, fruit seeds and others. Obtaining CS from the fossil oxidized coals that are not used in the energetics is of great practical and economic importance.

This work is devoted to working out the optimum conditions for obtaining CS from oxidized brown coal of Mongolian deposits Baganur and Shiwee-Owo. Investigated brown coals have low-sulfur and low ash content. According to the degree of coalification these coals refer to the technological group 2B-1B, 2B. Coals CS were produced according to the simplified classical technology, including carbonization and steam-gas activation. Investigation of the surface of coal and the sorbents based on it by the infrared spectroscopy and SEM showed that carbonization produced carbon microstructure, after the vapor-gas activation both a porous structure and new functional groups were formed. The studies yielded the following characteristics of the CS coals:

1. For active carbon based on brown coal deposits Baganur: the bulk density - 0.50 g/cm<sup>3</sup>, total porosity for water absorption of 0.70 cm<sup>3</sup>/g; activity for iodine - 47,6%; adsorption activity for methylene blue - 11.66 mg/g.

2. For active carbon based on brown coal deposits Shiwee-Ovo: bulk density - 0.52 g/cm<sup>3</sup>, total porosity for water absorption - 0.80 cm<sup>3</sup>/g; activity for iodine - 67,4%; adsorption activity for methylene blue - 16, 07 mg/g.

To study the sorption process optimum pH and adsorption time for different metals were determined.

The optimal pH range for sorption of Fe (II, III) and Mo (VI) ions is weak acidic, for Cu (II) ions – weakly alkaline, the time of contact of Fe (II, III) and Cu (II) ions is about of 90-120 min, Mo (VI) ions – 240 min. In static conditions, the adsorption of Cu (II), Fe (II, III) and Mo (VI) on the received CS was studied in the concentration range of 10-15 mg/l. Maximum capacity of Cu<sup>2+</sup> was equal to 8.7 mg/g; Fe<sup>2+</sup> – 11,3 mg/g; Fe<sup>3+</sup> – 8,8 mg/g and Mo<sup>6+</sup> – 7.1 mg/g.

Thus, a comparison of physicochemical and sorption characteristics obtained at CS coals based on Mongolian coal with industrial activated carbon allowed to make a conclusion about possibility of using them for cleaning the SC from heavy metal ions.

## АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА И АЗОТА НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ АКТИВИРОВАНИЯ

<sup>1</sup>Б. Берингер, <sup>1</sup>С. Фиштер, <sup>2</sup>А.В. Ларин

<sup>1</sup>Фирма Блюхер, Меттманнер ул., 25, D-40699 Эркат, ФРГ.

E-mail: Bertram.boehringer@bluecher.com

<sup>2</sup>Учреждение Российской Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31,

E-mail: larin@phyche.ac.ru

Активированные угли обладают пористой структурой с широким изменением пор по размерам. М.М. Дубинин классифицирует пористую структуру как содержащую макро-, мезо- и микропоры [1]. Микропористая структура также имеет распределение пор по размерам. Особо можно выделить ультрамикропоры, размеры которых близки размерам тестовых веществ. Путем измерения изотерм адсорбции тестовых веществ рассчитываются параметры микропористой структуры активных углей и оценивается их мезопористая структура. Интерес представляет сравнение рассчитываемых параметров пористой структуры при использовании азота и бензола в качестве тестовых веществ.

Объектом исследования служили активные угли, полученные на основе полимерного сырья, с разными режимами карбонизации и степенью активирования. Угли произведены фирмой Блюхер (Эркат, Германия). Анализировались величины адсорбции тестовых веществ при  $p/p_0 = 1$ : азота при 77 К ( $W_N$ , см<sup>3</sup>/г) и бензола при 293 К ( $W_B$ , см<sup>3</sup>/г). Для всех девяти образцов значения  $W_N$  превосходили по величине значения  $W_B$ .

Проведены аппроксимации разницы величин адсорбции тестовых веществ  $\Delta = W_N - W_B$ . Обнаружено, что линейные зависимости  $\Delta = f(W_B)$  и  $\Delta = f(W_N)$  не являются удовлетворительными. Коэффициенты корреляции для них равны, соответственно, 0,683 и 0,754.

Непосредственное сравнение значений  $W_N$  и  $W_B$  приводит к весьма удовлетворительной линейной зависимости с высоким коэффициентом корреляции

$$W_N = 1,13 \cdot W_B + 0,09 \quad (R^2 = 0,993) \quad (1)$$

Полученная корреляция означает, что пористая структура активных углей, формируемая в процессах карбонизации и активации, имеет собственные закономерности своей трансформации. При этом соотношения между  $W_N$  и  $W_B$  мало изменяются в процессе активации.

Величины значений  $W_N$  и  $W_B$  определяются двумя факторами. Первый из них зависит от наличия ультрамикропор, адсорбция в которых недоступна для более крупных молекул бензола. Если принимать во внимание этот фактор, то, исходя из уравнения (1), можно предположить, что при  $W_B = 0$ , часть пор будет доступна для меньших по размеру молекул азота и  $W_N = 0,09$  см<sup>3</sup>/г.

Кроме того, величины  $W_N$  и  $W_B$  при больших давлениях пара могут зависеть от величины адсорбции в мезопорах, происходящей по механизму капиллярной конденсации. Величина поверхностного натяжения бензола превосходит величину поверхностного натяжения азота. В этом случае следует ожидать, что  $W_B$  при прочих равных условиях будет превышать значения  $W_N$ . Представляется актуальным дальнейшее изучение адсорбируемости азота и бензола с учетом их адсорбции как собственно в микропорах, так и в мезопорах по механизму капиллярной конденсации.

1. М.М. Дубинин. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. 1965. М. ВАНЗ.

## ADSORPTION OF BENZENE AND NITROGEN ON ACTIVATED CARBONS WITH VARIOUS DEGREES OF ACTIVATION

<sup>1</sup>B. Boehringer, <sup>1</sup>S. Fichtner, <sup>2</sup>A.V. Larin

<sup>1</sup>Bluecher GmbH, Mettmanner Str., 25, D-40699 Erkrath, Germany,  
e-mail: Bertram.boehringer@bluecher.com

<sup>2</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, the Russian Federation, 119071 Moscow, Lenin Pr., 31.  
e-mail: larin@phyche.ac.ru

Activated carbons have a porous structure with a wide variation of pore sizes. M.M. Dubinin classifies it as a porous structure containing macro-, meso- and micropores [1]. The microporous structure also has a distribution of pore sizes. Especially it can be distinguished ultramikropory whose dimensions are close to the size of the some test substances. By measuring the adsorption isotherms of test substances it is possible to calculate parameters of microporous structure of activated carbons and to evaluate their mesoporous structure. It is interesting to compare the calculated parameters of porous structure by using nitrogen and benzene as test substances.

The objects of investigation were activated carbons derived from polymer material, with different modes of carbonization and degree of activation. Carbons are made by Bluecher (Erkrath, Germany). We analyzed the magnitude of adsorption of test substances at  $p/p_s = 1$ : nitrogen at 77 K ( $W_N$ , cm<sup>3</sup> / g) and benzene at 293 K ( $W_B$ , cm<sup>3</sup>/g). For all nine samples exceeded the value  $W_N$  was larger than the value of  $W_B$ .

The difference in the adsorption of test substances was calculated as  $\Delta = W_N - W_B$ . It were found that the linear dependences of  $\Delta = f(W_N)$  and  $\Delta = f(W_B)$  are not satisfactory. The correlation coefficients for them are, respectively, 0.683 and 0.754.

A direct comparison of the values  $W_N$  and  $W_B$  leads to a very satisfactory linear relationship with high correlation coefficient

$$W_N = 1.13 \cdot W_B + 0.09 \quad (R^2 = 0.993). \quad (1)$$

The resulting correlation means that the porous structure of active carbons, formed in the processes of carbonization and activation, has its own laws of its transformation. In this case, the relation between  $W_N$  and  $W_B$  is small changed in the course of an activation process. Quantities and values of  $W_N$  and  $W_B$  are determined by two factors. The first of these depends on the availability ultramikropor, adsorption of which is unavailable to larger molecules of benzene. If we take into account this factor, then, on the basis of equation (1), we can assume that  $W_B = 0$ , part of the pores will be available for smaller molecules of nitrogen and  $W_N = 0.09$  cm<sup>3</sup> / g.

In addition, the magnitudes of  $W_N$  and  $W_B$  at high vapor pressures may depend on the magnitude of adsorption in the mesopores, which occurs on the mechanism of capillary condensation. The surface tension of benzene exceeds the surface tension of nitrogen. In this case, it is expected that  $W_B$  will be exceeded the value of  $W_N$ . It seems urgent to further study the adsorption of nitrogen and benzene adsorption as the basis of their own in the micropores and mesopores in the mechanism of capillary condensation.

1. M.M. Dubinin. Porous structure and adsorption properties of active carbons. // In: Chemistry and physics of carbon: A series of advances/Ed. L. Walker. New York: Marcel Dekker, Inc. 1966. V. 2. PP. 51-120.

## ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА МИКРОПОР УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА НА ФЕНОЛЬНОЕ ЧИСЛО

А.О. Шевченко, А.А. Фомкин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, строение 4, Москва, 119071, Россия,  
fomkina@mail.ru*

Проблема полной очистки производственных стоков от растворенных в воде органических веществ, в частности фенолов, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Адсорбция является универсальным методом, позволяющим практически полностью извлекать примеси из жидкой фазы. Адсорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций растворенной примеси, однако ее преимущества проявляются наиболее полно, по сравнению с другими методами очистки, при низких концентрациях загрязнений. Принципы подбора активированных углей для адсорбционной очистки до сих пор не выработаны. Считается, что для удаления из сточной воды низкомолекулярных веществ, активированные угли должны обладать развитой микропористой структурой.

В работе исследовано влияние степени развития объема микропор в процессе прогрессивной парогазовой активации древесного активного угля (БАУ) на адсорбционную способность по поглощению фенола, растворенного в воде. Показателем, характеризующим активный уголь, было выбрано фенольное число. Это показатель соответствует числу миллиграммов активного порошкообразного угля, требуемого для снижения концентрации фенола в 1 л воды с 0.1 до 0.01 мг. Адсорбционное равновесие водного раствора фенола с адсорбентом создавали путем перемешивания раствора в течение 1 ч. Установлено, что величина фенольного числа проходит через минимум при сравнительно небольшой величине общего объема микропор адсорбента, составляющего  $W_0 = 0.14 \text{ см}^3/\text{г}$ . Такое поведение может объясняться увеличением среднего радиуса микропор по мере увеличения степени обгара при парогазовой активации и, соответственно, снижением адсорбционной способности активного угля. Полученные результаты представлены в таблице.

№	Степень обгара, %	Удельный объем микропор, $W_0, \text{ см}^3/\text{г}$	Фенольное число, мг
1	6	0.08	92
2	14	0.14	13
3	32	0.23	26
4	48	0.31	62

Из таблицы следует, что при выборе адсорбентов для глубокой очистки воды от фенола целесообразно использовать активированные угли с относительно малыми обгарами, составляющим около 10-15%.

## INFLUENCE OF SPECIFIC VOLUME OF MICROPOROUS CARBON ADSORBENT ON PHENOLIC NUMBER

A.O. Shevchenko, A.A. Fomkin

*A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry RAS, Leninsky prospect,  
31/4, Moscow, 119071, Russia  
fomkinaa@mail.ru*

The problem of full clearing of industrial wastes from the organic substances dissolved in water, in particular phenols, is one of the most important and simultaneously difficultly for solving. Despite of huge number of the domestic and foreign developments, this problem can't be considered as being solved. Adsorption is the universal method allowing completely removing an impurity from a liquid phase. Adsorption clearing is effective in all range of concentration of the dissolved impurity; however, its advantages are obvious most full, in comparison with other methods of clearing, at low concentration of pollution. Principles of selection of the activated coals for adsorption clearing till now are not developed. It is considered, that for removal from sewage of the low-molecular substances, the activated coals should possess the developed microporous structure.

In the work the influence of a degree of development of micropores volume during the progressive vapor-gas activation of wood active coal on adsorption ability of the phenol dissolved in water is investigated. Phenolic number had been chosen as a parameter describing active coal. This parameter corresponds to a number of milligrams of active powdered coal demanded for decrease of phenol concentration in 1l of water from 0.1 up to 0.01 mg. Adsorption balance of a water solution of phenol with the adsorbent was created by hashing of a solution during 1 hour. It was established that the size of phenolic number passes through a minimum at rather small size of total amount of micropores adsorbent, making  $W_o = 0.14$  cm<sup>3</sup>/g. Likely such behavior can be explained by an increase of the average radius of micropores in the process of increasing the burn-of degree at vapor-gas activation and, accordingly, the decrease adsorption abilities of active coal. The received results are presented in the table.

№	Degree of burn-of, %	Specific volume of micropores, $W_o$ , cm <sup>3</sup> /g	Phenolic number, mg
1	6	0.08	92
2	14	0.14	13
3	32	0.23	26
4	48	0.31	62

It follows from the table, that when choosing the adsorbents for deep water treating from phenol it is necessary to use the activated coals with rather small burn-of degrees of about 10-15 %.

## АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА НА АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЯХ

А.Г. Дмитриенкова, А.В. Ларин

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, E-mail: larin@phychе.ac.ru.*

Содержание в воде органических веществ, в том числе, фенолов постоянно возрастает. Спуск в водоемы и водотоки фенольных вод резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). В результате хлорирования воды, содержащей фенолы, образуются устойчивые соединения хлорфенолов, малейшие следы которых ( $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ ) придают воде характерный привкус. Активные угли являются широко известными и высокоэффективными адсорбентами для решения экологических проблем водного бассейна.

В работе экспериментально исследована адсорбция фенола на трех микропористых активированных полимерных углях, полученных пиролизом полимерного прекурсора. Активные угли на полимерной основе предоставлены Блюхер GmbH (Эркат, Германия). Структурные параметры активных углях, рассчитанные из изотерм стандартного пара бензола при 293 К (объем микропор  $W_0$ , характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  и эффективная полуширина микропор  $x_0$ ) представлены ниже: G-W ( $0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $19,3 \text{ кДж/моль}$ ,  $0,52 \text{ нм}$ ); G-C ( $0,53 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $19,8 \text{ кДж/моль}$ ,  $0,52 \text{ нм}$ ); E-F ( $0,49 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $17,7 \text{ кДж/моль}$ ,  $0,56 \text{ нм}$ ).

Адсорбция фенола изучалась в статических условиях, в широкой области изменения концентраций исходного вещества в воде: 10 - 250 ммоль/л при трех различных температурах: 275, 298, 313 К. При анализе экспериментальных данных проведены аппроксимации полученных изотерм с использованием различных адсорбционных моделей. Для исследуемых модельных систем рассмотрены условия соблюдения теории объемного заполнения микропор с различными показателями степени  $n$ .

Коэффициенты корреляции для изотерм в координатах Дубинина-Радужкевича изменяются от 0,995 до 0,998, что говорит о хорошей линейности изотерм в области исследуемых концентраций. Для Фрейндлиха коэффициенты корреляции изменяются от 0,977 до 0,984. По уравнению Дубинина-Астахова-Стекли с показателем степени  $n=4$  получены предельные величины адсорбции, а также степени заполнения адсорбционного пространства в процентах. Наибольшей адсорбционной емкостью по фенолу обладает уголь G-C, адсорбция на котором равна  $5,55 \text{ ммоль/г}$ , при степени заполнения его адсорбционного пространства, равного 95,7%. Для образца G-W адсорбция фенола равна  $4,62 \text{ ммоль/г}$  при 79,6% заполнения объема микропор.

При общем несоблюдении температурной инвариантности характеристических кривых, которые имели линейный характер, полученные изотермы адсорбции хорошо аппроксимируются уравнением Дубинина-Радужкевича при адсорбции фенола из водных растворов. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов на активных углях отличаются от адсорбции других адсорбтивов, например, нитрофенола, и позволяют рекомендовать фенол как тестовый адсорбтив для систематизации экспериментальных данных при выборе активированных углях для поглощения экотоксикантов из сточных вод.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-01083а).*



## ADSORPTION OF PHENOL ON ACTIVATED POLYMER CARBONS

A.G. Dmitrienkova, A.V. Larin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, the Russian Federation, 119071 Moscow, Lenin Pr., 31.*

*E-mail: larin@phyche.ac.ru*

The content of water-soluble organic substances, including phenols is constantly increasing. Descent in ponds and watercourses of phenolic water sharply worsens their overall health condition, affecting living organisms not only for its toxicity, but also a significant change in the regime of nutrients and dissolved gases (oxygen, carbon dioxide). As a result of chlorination of water containing phenols, chlorophenols form stable compounds, the slightest traces of which ( $0,1 \text{ mkg/dm}^3$ ) give the water a characteristic flavor. Activated carbons are widely known and highly effective adsorbents for solving environmental problems in the water pool.

We experimentally studied the adsorption of phenol on the three polymeric microporous activated carbons obtained by pyrolysis of a polymeric precursor. Polymer-based activated carbons were provided by Blucher GmbH (Erkrath, Germany). The structural parameters of activated carbons, calculated from the standard isotherms of benzene vapor at 293 K (the volume of micropores  $W_0$ , the characteristic adsorption energy  $E_0$ , and the effective width of the micropores  $x_0$ ) are as follows: G-W ( $0,51 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $19,3 \text{ kJ} / \text{mol}$ ,  $0,52 \text{ nm}$ ); G-C ( $0,53 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $19,8 \text{ kJ} / \text{mol}$ ,  $0,52 \text{ nm}$ ); E-F ( $0,49 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ,  $17,7 \text{ kJ} / \text{mol}$ ,  $0,56 \text{ nm}$ ). Adsorption of phenol was studied by batch method in a wide range of concentrations of phenol in water: 10 - 250 mmol / l at three different temperatures: 275, 298, and 313 K. Experimental data have been analyzed by the approximation of isotherms using different adsorption models. Investigated model systems are considered as a subject to the theory of volume filling of micropores with different exponent  $n$ .

The correlation coefficients for the isotherms in the coordinates of Dubinin-Radushkevich equation vary from 0.995 to 0.998, indicating good linearity of the isotherms in the studied concentration range. For Freundlich correlation coefficients vary from 0.977 to 0.984. By equation of Dubinin-Astakhov with an exponent  $n = 4$  we obtain the limit value of adsorption, as well as filling the adsorption space in percentages. Highest adsorption capacity for phenol has a carbon G-C, the adsorption of which is equal to  $5,55 \text{ mmol} / \text{g}$ , the filling of its adsorption space, equal to 95.7%. For sample G-W adsorption of phenol is equal to  $4,62 \text{ mmol} / \text{g}$  at 79.6% volume filling of micropores.

For a general failure to comply with the temperature invariance of characteristic curves that were linear in nature, obtained adsorption isotherms are well approximated by the equation of Dubinin-Radushkevich adsorption of phenol from aqueous solutions. Adsorption isotherms of phenol from aqueous solutions on active carbons are different from the adsorption of other adsorbents, such as nitrophenol, and phenol can be recommended as a test adsorbate to systematize the experimental data when selecting the activated carbon to absorb toxicants from wastewater.

*This work is supported by RFBR (Grant11-08-01083a).*

## СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ АДсорбЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Т.А. Кулькова, А.В. Ларин

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. E-mail: [larin@phycbe.ac.ru](mailto:larin@phycbe.ac.ru)*

Поглощение и удаление из сточных вод фенольных соединений является актуальной задачей. Цель работы – исследование статистики и динамики адсорбции фенола из водных растворов на активном угле.

Объектом исследования выбрана модельная система фронтальной динамики адсорбции фенола из водного раствора на активированном угле сернисто-калиевой активации СКТ-6А. Выходные кривые измерены для фракции активированного угля зернением 1,0-1,25 мм. Отдельно измерены изотермы фенола на активированном угле СКТ – 6А, которые отвечают уравнению изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича и уравнению Фрейндлиха. В проведенных ранее исследованиях было показано, что при адсорбции *n*-нитрофенола из водных растворов на активированных углях изотермы адсорбции не соответствуют уравнению Дубинина-Радушкевича.

Структурные параметры активного угля, рассчитанные из изотерм стандартного пара азота при 77 К, составляют: объем микропор  $W_0 = 0,68 \text{ см}^3/\text{г}$ , характеристическая энергия адсорбции  $E_0 = 19,8 \text{ кДж/моль}$ , эффективная полуширина микропор  $x_0 = 0,65 \text{ нм}$  и площадь поверхности, рассчитанная по БЭТ,  $S_{\text{ВЭТ}} = 2070 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Проведено моделирование динамики адсорбции в широком интервале изменения выходных концентраций на примере адсорбции фенола из водных растворов на микропористом углеродном адсорбенте. Показано, что выходные кривые, определяющие характер нарастания концентрации растворов адсорбируемых веществ за слоем адсорбента во времени, имеют известную сигмаидальную форму, а в области малых концентраций обнаружено экспоненциальное нарастание концентрации адсорбтива от времени.

В области малых концентраций, где  $C/C_0$  изменяются от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ , впервые для динамики адсорбции из растворов обнаружено экспоненциальное нарастание концентрации адсорбируемого вещества от времени. Обнаруженное свойство выходной кривой динамики адсорбции из растворов позволяет определять время выхода малых концентраций адсорбируемого вещества путем экстраполяции экспоненциальной части выходной кривой.

Экспериментальное исследование динамического процесса адсорбции показало, что время выхода концентрации органического вещества зависит от размера частиц активированного угля; для фракции с меньшими размерами гранул величина динамической емкости увеличивается. Рассчитанные по выходным кривым динамики адсорбции величины статической емкости удовлетворительно совпадают с величиной адсорбции, рассчитанной по изотермам адсорбции фенола с использованием констант уравнений Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха.

Анализ экспериментальных данных показал возможность применения предлагаемой модельной системы для практических расчетов по определению времени появления концентрации за слоем адсорбента в широком интервале изменения концентраций.

## COMPARISING EXPERIMENTAL AND THEORETICAL OUTPUT CURVES OF ADSORPTION OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTION ON ACTIVATED CARBON

T.A. Kulkova, A.V. Larin

*Institution of Russian Academy of Sciences*

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS*

*31 Leninsky prospect, Moscow, 119991.*

*E-mail: larin@phyche.ac.ru*

Adsorption and removal of phenolic compounds from wastewater is an urgent task. A purpose of the work was to study the static and dynamics of adsorption of phenol from aqueous solutions on active carbon.

The object of study was a model system of the frontal dynamics of adsorption of phenol from aqueous solution on activated carbon SKT-6A. A breakthrough curves were measured for the fraction of activated charcoal grained 1.0-1.25 mm. Separately were measured the isotherms of phenol on activated carbon SKT - 6A, which are the same for all fractions of the adsorbent. The experimental adsorption isotherms correspond to Dubinin-Radushkevich's equation and to Freundlich's equation. Early it was defined that adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solutions are not corresponded to Dubinin-Radushkevich's equation.

The structural parameters of activated carbon, calculated from the standard isotherms of nitrogen vapor at 77 K are the next: the volume of micropores  $W_0 = 0.68 \text{ cm}^3 / \text{g}$ , the characteristic adsorption energy  $E_0 = 19.8 \text{ kJ} / \text{mol}$ , the effective width of the micropores  $x_0 = 0.65 \text{ nm}$ , and BET surface area  $S_{\text{BET}} = 2070 \text{ m}^2 / \text{g}$ .

A breakthrough curve defines the character of increasing the solution concentration of adsorbed substance in the adsorbent bed in time. It was performed a simulation of the dynamics of adsorption in a wide range of concentrations. Theoretical breakthrough curves were compared with experimental breakthrough curves of phenol adsorption from aqueous solutions on microporous carbon adsorbent.

It is shown that the breakthrough curves have a known sigmoid form. At low concentrations, which vary from  $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  for the first time for the dynamics of adsorption from solutions it have been found exponential increasing the concentration of the adsorbed matter in time. This property of the breakthrough curve of the dynamics of adsorption from solutions allows us to determine the time of output of small concentrations of adsorbed substances by extrapolating the exponential part of the breakthrough curve.

Experimental study of the dynamic process of adsorption is showed that the time of output of concentration of solute depends on the particle size of activated carbon. It was revealed that for a fraction of smaller grain the dynamic capacity increases. It was calculated from breakthrough curves the values of static adsorption phenol on sorbents. The values obtained are in a good accordance with the magnitude of adsorption, calculated from adsorption isotherms of phenol using the constants of the Dubinin-Radushkevich's equation and to Freundlich's equation. The calculated and experimental data are coincided each with other.

Analysis of results obtained data shows the possibility of applying the proposed model system for practical calculations and determining the time of appearance of the concentration on the adsorbent bed in a wide range of concentrations.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВЫХ ВОД

И.В. Глазунова\*, М.В. Веретина\*, Ю.Я. Филоненко\*,  
Г.А. Петухова\*\*, В.Ю. Филоненко\*\*\*

\**Липецкий государственный технический университет*

*398600, г. Липецк, ул. Московская, 30, E-mail: glazunova-iv@yandex.ru*

\*\**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*  
*119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31*

\*\*\**Липецкий эколого-гуманитарный институт,*  
*398002, г. Липецк, ул. Нижняя Логовая, 2*

Успешное решение практических задач определяется подбором адсорбентов с наиболее оптимальными для конкретной задачи пористой структурой и адсорбционными свойствами. Целью данной работы являлось исследование эффективности применения углеминеральных адсорбентов в процессах очистки питьевой воды. Углеминеральные адсорбенты получали совместной карбонизацией торфа и алюмосиликата со связующим при 700 °С и активированные парами воды и диоксидом углерода. Полученные адсорбенты обладают развитой пористой структурой, высокой удельной поверхностью и катионообменными свойствами, не уступают промышленным активным углям по величине адсорбционной активности по модельным адсорбатам (краситель метиленовый голубой и йод), рассматриваемым как «молекулярные щупы».

В качестве объектов исследования использовались питьевые воды из скважин и водопроводных кранов, поступающих населению Липецкой области. Качество питьевых вод оценивали по следующим показателям: водородный показатель, аммиак, нитриты, нитраты, жесткость, хлориды, сульфаты, железо, фториды, щелочность, марганец, бор, перманганатная окисляемость. Как показали результаты исследований, применение адсорбентов в процессах подготовки питьевой воды позволяет улучшить качество воды по таким показателям как общая жесткость, щелочность, нитраты, железо, перманганатная окисляемость. Жесткость питьевых вод снижается на 6-10 %, щелочность – на 10-30 %. Содержание железа в пробах воды, превышающих ПДК (0,3 мг/л) в 4-6 раз, снижается на 100 %. Установлено снижение нитратов в среднем на 20 %. Перманганатная окисляемость, характеризующая общее загрязнение воды органическими веществами, после применения адсорбентов снижается в 2-7 раз в зависимости от вида адсорбента. В отношении бора наблюдается тенденция снижения его содержания в воде в среднем на 27 %.

Установлена корреляция между эффективностью адсорбционной очистки питьевых вод и свойствами углеминеральных адсорбентов. Эффективность очистки находится в прямолинейной функциональной зависимости от адсорбционно–структурных свойств адсорбентов. При этом в большей степени эффективность очистки по органическим веществам связана с объемом микропор адсорбентов (коэффициент корреляции 0,995). Снижение нитратов в воде обратнопропорционально катионообменной емкости образцов (коэффициент корреляции - 0,991). Определены термодинамические и кинетические закономерности процесса очистки питьевой воды. Выбраны оптимальные условия проведения адсорбции, позволяющие комплексно снижать содержание веществ, превышающих по ПДК показателям.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования сорбентов в процессах водоподготовки, при расширении исследований, как по диапазону извлекаемых веществ, так и при увеличении концентрации загрязнителей питьевых вод.

## RESEARCH OF PROPERTIES COALMINERAL ADSORBENTS IN PROCESSES OF PREPARATION OF DRINKING WATER

I.V. Glazunova\*, M.V. Veretina\*, Yu.Ya Filonenko\*,  
G.A. Petukhova\*\*, V.Yu. Filonenko\*\*\*

*\*Lipetsk state technical university*

*398600, Lipetsk, street Moscow, 30, E-mail: glazunova-iv@yandex.ru*

*\*\* Institute of physical chemistry and electrochemistry*

*of A.N.Frumkina of the Russian Academy of Sciences*

*119991, Moscow, Leninsky prospect, 31*

*\*\*\* Lipetsk ekologo-humanitarian institute*

*398002, Lipetsk, street Bottom Logovaja, 2*

The successful decision of practical problems is defined by selection of adsorbents with the optimal for a specific target porous structure and adsorptions properties. The purpose of the given work was research of efficiency of application coalminerals adsorbents in processes of clearing of potable water. Uglemineralnye adsorbents received joint by carbonization of peat and aluminosilicate with binding at 700 °C and the waters activated in steams and a carbon dioxide. The received adsorbents possess the developed porous structure, a high specific surface and cationexchange properties, don't concede to industrial active coals on size adsorptions activity on modeling adsorbates (dye methylene blue and iodine), considered as «molecular testers».

As objects of research potable water from chinks and the water cranes, arriving to the population of the Lipetsk region was used. Quality drinkvyh of waters estimated on following indicators: a hydrogen indicator, ammonia, nitry, nitrates, rigidity, chlorides, sulfates, iron, fluorides, alkalinity, marganets, a pine forest, permanganate oxidability. As have shown results of researches, application of adsorbents in processes of preparation of potable water allows to improve quality of water on such indicators as the general rigidity, alkalinity, nitrates, iron, permanganate oxidability. Rigidity of potable water decreases on 6-10 %, alkalinity – on 10-30 %. The iron maintenance in the tests of water exceeding maximum concentration limits (0,3 mg/l) in 4-6 times, decreases on 100 %. Decrease in nitrates on the average on 20 % is established. The permanganatnaja oxidability characterizing the general pollution of water by organic substances, after application of adsorbents decreases in 2-7 times depending on an adsorbent kind. Concerning a pine forest the tendency of decrease in its maintenance in water on the average on 27 % is observed.

Correlation between efficiency adsorptions clearings drinkvyh of waters and properties coalminerals adsorbents is established. Efficiency of clearing is in rectilinear functional dependence on adsorbtsionno-structural properties of adsorbents. Thus in a greater degree efficiency of clearing on organic substances is connected with volume of micropores of adsorbents (factor of correlation 0,995). Decrease in nitrates in water backproportional by cationexchange capacities of samples (correlation factor - 0,991). Thermodynamic and kinetic laws of process of clearing of potable water are defined. Optimum conditions of carrying out the adsorptions allowing in a complex to reduce the maintenance of substances, exceeding on maximum concentration limit to indicators are chosen.

Thus, the received results testify to perspectivity of is-using of adsorbents in water preparation processes, at expansion of researches, both on a range of taken substances, and at concentration increase pollute-telej potable water.

## ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДР И ДС К ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ ТОЛУОЛА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фrumкина, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Изучение процесса поглощения углеводородов и их производных из водной среды представляет не только теоретический интерес, но имеет и важное практическое значение для решения задачи водоподготовки, в частности, для разработки сорбционной технологии очистки промышленных стоков и получения чистой воды.

Активированные угли широко используются для поглощения паров органических веществ из воздуха и из водных сред. Первые публикации М.М.Дубинина были посвящены результатам экспериментального изучения адсорбции растворенных веществ активированными углями [1, 2]. В этих работах подчеркнута основное отличие адсорбции из растворов, заключающееся в конкуренции между молекулами адсорбтива и растворителя за обладание адсорбционными центрами адсорбента, что усложняет процесс и замедляет диффузию молекул из объемной фазы в адсорбционную.

В настоящей работе проведена математическая обработка в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) результатов экспериментального исследования адсорбции толуола из разбавленных водных растворов активированными углями. Были использованы уравнения Дубинина-Радушкевича (ДР) [3] и Дубинина-Стекли (ДС) [4] для вычисления констант адсорбционного равновесия в изученных системах и проведена оценка влияния параметров пористой структуры изученных сорбентов на значения этих констант. Получено удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментально найденных параметров адсорбции.

Показана возможность использования уравнений ТОЗМ для описания изотерм адсорбции органических веществ из бинарных растворов различными микропористыми адсорбентами [5, 6].

### ЛИТЕРАТУРА

1. М.М.Дубинин. // ЖРФХО 1926. Т. 58. С. 623; 1927. Т. 59. С. 1043.
2. М.М.Дубинин, Е.Д.Заверина. // Ж. физ. химии. 1933. Т. 4. С. 308.
3. М.М.Дубинин, Л.В.Радушкевич. // ДАН СССР 1947. Т. 55. С. 331.
4. М.М.Dubinин, H.F.Stoeckli. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
5. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков. // Ж. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 700.
6. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков. // Ж. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 97.

## APPLICATION OF DR AND DS EQUATIONS TO ADSORPTION ISOTHERMS OF TOLUENE BY ACTIVATED CARBONS

N.A. Eltekova, Yu.A. Eltekov

*Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Leninsky prospect 31, Russia*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

The study of hydrocarbons and related compounds adsorption has been carried out not only for the sake of theoretical interest but also for the important solution of water treatment problems and for the development of processes of purification of waste water and the production of pure water.

Active carbons are applied widely for uptaking of organic substances containing in air and water media. First Dubinin publications have been devoted to experimental study of organic compounds adsorption from water solutions by active carbon [1, 2]. As a main conclusion made in [1, 2] the competition between the molecules of adsorptive and solvent for the possession of active centers of adsorbent surface and the microporosity are main origin of the selectivity adsorption process and slow diffusion into sorbent pores.

Here we have represented the results of the investigation of toluene adsorption from water solutions by carbon sorbents at 298 K. The experimental adsorption isotherms were described by DR and DS equations of the theory of volume filling of micropores (TVFM) [3, 4]. The values of equilibrium adsorption constants and limited volume of adsorption space were compared for two samples of commercial active carbons. It was shown that both (DR and DS) equations of TVFM have been applied satisfactory for the description of toluene adsorption from water media on these active carbons. This work indicates the possibility to apply TVFM equations for the description of processes in which nonpolar organic substances and related mixtures are removed from water media using active carbons as the sorbents [5, 6].

### REFERENCE

7. M.M.Dubinin // Zhurn. Russ. Phys. Chem. Soc. 1926. V. 58. P. 623; 1927. V. 59. P. 1043.
8. M.M.Dubinin, E.D.Zaverina // Russ. J. Phys. Chem. 1933. V. 4. P. 308.
9. M.M.Dubinin, L.V.Radushkevich // DAS USSR 1947. V. 55. P. 331.
10. M.M.Dubinin, H.F.Stoeckli. // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
11. N.A.Eltekova, Yu.A.Eltekov // Russ. J. Phys. Chem. 2000. T. 74. C. 700.
12. N.A.Eltekova, Yu.A.Eltekov // Russ. J. Phys. Chem. 2001. T. 75. C. 97.

## АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА ПОЛИМЕРНЫХ АДСОРБЕНТАХ.

А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова, В.А. Даванков,\* М.П. Цюрупа\*  
*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия  
E-mail: pribylov\_34@mail.ru*

*\*\*Учреждение Российской академии наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова 28 Факс: (495) 135 65 49. E-mail: davank@ineos.ac.ru*

Проведено исследование по адсорбции метана на полимерных адсорбентах MN-200, MN-270 и активном угле D4609, полученным путем пиролиза полимерного адсорбента, в интервале давлений 0.1- 40 МПа при температурах 303, 323, 343, 373К. Указанные адсорбенты произведены фирмой Putolite International Ltd. (Великобритания). Для этих адсорбционных систем были определены адсорбционные объемы и рассчитаны изостерические теплоты адсорбции. Для аналитического описания избыточных изотерм адсорбции, рассчитанных по экспериментальным данным, полученным в широком интервале давлений, а также для интерполяции и экстраполяции измеренных изотерм в область более высоких давлений, мы выбрали следующую функцию (1), по форме подобную той, которую предложили М.М.Дубинин и Л.В.Радушкевич:

$$\Gamma = K_0 \exp\{-[\ln(K_1/P)/[K_2 - K_3P/(1 + K_4P)]]\}^2 \quad (1)$$

Здесь  $K_0$  – величина адсорбции в максимуме изотермы избыточной адсорбции,  $K_1$  – значение давления, соответствующее величине адсорбции в максимуме,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  – коэффициенты, соответствующие наилучшему описанию функцией вида (1) экспериментальных данных, которые легко подбираются, например, методом Ньютона. На рис.1 представлены рассчитанные из экспериментальных данных изотермы избыточной адсорбции метана на полимерных адсорбентах MN-270, MN-200, на угле D4609 до давления 40 МПа при 303К вместе с их аппроксимацией по уравнению (1) (показана сплошной линией), а также изотерма избыточной адсорбции метана на микропористом угле CMS швейцарского производства до давлений 150 МПа и  $T=313$ К. Как видно, уравнение вида (1) хорошо описывает изотерму избыточной адсорбции метана на микропористом угле CMS во всем измеренном интервале давлений и изотермы избыточной адсорбции метана, измеренные до давлений 40 МПа на угле D4609 и на полимерных адсорбентах MN-200 и MN-270. Следует отметить, что даже столь далекая экстраполяция изотерм избыточной адсорбции по этому уравнению до ~150 МПа не противоречит поведению изотермы избыточной адсорбции метана на микропористом угле CMS. Изотерма избыточной адсорбции метана на угле D4609 имеет более резко выраженный максимум, чем на полимерных адсорбентах MN-270, MN-200. Возможно, это связано с более жесткой структурой этого адсорбента. На базе проведенных исследований рассмотрены вопросы возможности хранения метана в адсорбированном состоянии в емкостях с адсорбентом и вопросы об эффективности этого способа по сравнению с хранением газа в емкостях без адсорбента. Кроме того, даны рекомендации по выбору адсорбента для цели хранения метана и указан один из возможных путей увеличения запасаемого газа.



## ADSORPTION OF METHANE ON POLYMER SORBENTS.

A.A. Pribilov, I.A. Kalinnikova, L.G. Shekhovtsova, V.D. Davankov,\* M.P. Tzurupa\*  
*Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry Russian Academy of Sciences,*  
*119991 Moscow, Leninsky prospect 31, Russia*

*E-mail: pribylov\_34@mail.ru*

*\*Nesmeyanov Institute of elementalorganic compounds, RAS, 119991, Moscow, Vavilov str., 28, E-mail: davank@ineos.ac.ru*

Methane adsorption on polymer adsorbents MN-200, MN-270, as well as on active carbon D4609 resulted from pyrolyse of polymer adsorbent, has been studied in the interval of pressures of 0.1- 40 MPa at temperatures 303, 323, 343, 373K. The adsorbents were produced by Putolite International Lid. (United Kingdom). The adsorption volumes and isosteric heats of adsorption have been defined for the systems under study. In order to describe the exceeding adsorption isotherms calculated on the basis of experimental data obtained in a wide range of pressures, as well the interpolation and extrapolation of the experimental data to the range of higher pressures, we have chosen a function (1) with a shape similar to that proposed by M.M. Dubinin and L.V. Radushkevich:

$$\Gamma = K_0 \exp\{-[\ln(K_1/P)/\{K_2 - K_3P/(1 + K_4P)\}]\}^2 \quad (1)$$

Here  $K_0$  – the adsorption value at maximum of the isotherm of exceeding adsorption,  $K_1$  – the pressure corresponding to the maximum adsorption,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  – the coefficients of the function (1), describing the experimental data, which are fitted for example, by means of Newton method. Figure 1 shows the calculated isotherms of exceeding adsorption of methane on polymer adsorbents MN-270, MN-200, and carbon D4609 up to 40 MPa at 303 K with their approximations according with function (1) shown by solid curve, as well as the isotherm of exceeding adsorption of methane on microporous carbon CMS (Switzerland) up to the pressures of 150 MPa and  $T=313$  K. It is obvious that the function describes the isotherms of exceeding adsorption of methane on carbon CMS in the whole range of pressures as well as the isotherm of exceeding adsorption of methane on carbon D4609 measured up to 40 MPa and polymer sorbents MN-200 and MN-270. It should be noted that even long-range extrapolation of the isotherm of exceeding adsorption up to ~ 150 MPa with this function does not contradict the behaviours of the isotherms of exceeding adsorption of methane on microporous carbon CMS. The isotherm of exceeding adsorption of methane on the carbon D4609 has more pronounced maximum compared with that for polymer adsorbents MN-270, MN-200. Likely it is caused by more rigid structure of this adsorbent. Basing these investigations, the problems of methane storage in the adsorbed state in container with adsorbent are discussed and the efficiency of this method in comparison with gas storage in container without adsorbent. In addition the recommendations on choosing the adsorbent for the purpose of storage of methane are given with indication of one of the possible ways of increasing the storing gas volume.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ КАРБЕНИЗАТОВ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕКИСЛОТОЙ

М.Н. Старков\*, И.В. Глазунова\*, Ю.Я. Филоненко\*,  
Г.А. Петухова\*\*, В.Ю. Филоненко\*\*\*

\**Липецкий государственный технический университет*

398600, г. Липецк, ул. Московская, 30, E-mail: glazunova-iv@yandex.ru

\*\**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31

\*\*\**Липецкий эколого-гуманитарный институт,*  
398002, г. Липецк, ул. Нижняя Логовая, 2

Одним из альтернативных методов получения эффективных адсорбентов, обладающих высокой адсорбционной активностью, является термическая переработка бурого угля. Целью данной работы являлось нахождение оптимальных условий активации карбонизатов на основе углеминеральной шихты. Углеминеральные карбонизаты получали совместным спеканием бурого угля и каолинита со связующим (каменный уголь марки ГЖ) при 700 °С и активировали диоксидом углерода. Полученные адсорбенты обладают развитой микропористой структурой, высокой удельной поверхностью и ионообменными свойствами.

Объектом исследований являлся активный уголь полученный из карбонизата на основе бурого угля технологической марки Б2 Подмосковского угольного бассейна ( $W^a$  - 5,79%;  $A^d$  - 22,5%;  $V^{daf}$  - 45%;  $S_t$  - 0,4%). Спексающий агент – каменный уголь марки ГЖ ОФ «АНТОНОВСКАЯ» ( $W^a$  - 0,97%;  $A^d$  - 9,1%;  $V^{daf}$  - 37,4%;  $S_t$  - 0,4%) добавлялся в количестве 20% масс. Добавка каолинита Михайловского месторождения Липецкой области (химический состав:  $SiO_2$  – 71,91,  $Al_2O_3$  – 10,37,  $CaO$  – 0,61,  $Fe_2O_3$  – 3,77,  $MgO$  – 0,71,  $H_2O$  – 6,41,  $(K, Na)_2O$  – 1,90) составляла 5% масс. Активация проводилась при температуре 700 – 900 °С и её продолжительность составляла 3-25 мин.

Установлено, что максимальный объём микропор (0,125 – 0,138 см<sup>3</sup>/г) достигается при температуре  $T = 750$  °С и продолжительности активации  $\tau = 10$  мин. Объёмы макро – и мезопор растут при увеличении параметров процесса. Суммарный объём пор активированных образцов в 1,5 раза превышает объём пор карбонизата.

Методом жидкофазной адсорбции из бинарных углеводородных растворов определена удельная поверхность по бензолу, толуолу, ацетону, которая в среднем варьировалась в пределах 445 - 580 м<sup>2</sup>/г для активированного сорбента CO<sub>2</sub>.

Ионообменные свойства полученных адсорбентов возрастали с увеличением температуры и продолжительности процесса активации. Это объясняется увеличением минеральной части готового продукта.

Установлена зависимость свойств получаемых углеминеральных адсорбентов от температуры и продолжительности процесса активации. Удельная поверхность и объём пор описываются полиномом второй степени в зависимости от условий активации. Определены и кинетические закономерности процесса активации углеминерального карбонизата. Выбраны оптимальные условия получения адсорбентов на основе бурого угля.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности получения адсорбентов из бурого угля и возможности их применения для очистки сточных вод загрязненных органическими растворителями и в процессе подготовки питьевых вод.

## ADSORPTION PROPERTIES OF COAL-MINERAL CARBONATES ACTIVATED BY CARBONIC DIOXIDE.

M.N. Starkov\*, I.V. Glazunova\*, Yu.Ya Filonenko\*,  
G.A. Petukhova\*\*, V.Yu. Filonenko\*\*\*

\*Lipetsk state technical university

398600, Lipetsk, street Moscow, 30, E-mail: glazunova-iv@yandex.ru

\*\* Institute of physical chemistry and electrochemistry

of A.N.Frumkina of the Russian Academy of Sciences

119991, Moscow, Leninsky prospect, 31

\*\*\* Lipetsk ekologo-humanitarian institute

398002, Lipetsk, street Bottom Logovaja, 2

One of alternative methods of reception of the effective adsorbents possessing high adsorptions activity is a thermal processing of brown coal. The purpose of the work was to find the optimal conditions of activation of the carbonates based on coal-mineral mixture. The coal-mineral carbonates received by joint sintering of brown coal and aluminosilicate with binding (coal of mark GF) at 700 °C and activated by carbon dioxide. The final adsorbents possess by developed microporous structure, a high specific surface and ion exchange properties.

Object of researches was an active coal received from carbonates based on brown coal of technological mark B2 from the Moscow Region coal field ( $W^a$  - 5,79%;  $A^d$  - 22,5%;  $V^{daf}$  - 45%;  $S_t$  - 0,4%). The caking agent – coal of mark of GF CF "ANTONOVSKY" ( $W^a$  - 0,97%;  $A^d$  - 9,1%;  $V^{daf}$  - 37,4%;  $S_t$  - 0,4%) was added in amount of 20 % of weight. An additive aluminosilicate from the Mihajlovsky deposit of the Lipetsk region (a chemical compound:  $SiO_2$  – 71,91,  $Al_2O_3$  – 10,37,  $CaO$  – 0,61,  $Fe_2O_3$  – 3,77,  $MgO$  – 0,71,  $H_2O$  – 6,41, (K, Na) $_2O$  – 1,90) was of 5 % of weights. Activation was performed at temperature 700 – 900 °C and its duration was of 3-25 minutes.

It was established that the maximum volume of micropores (0,125 – 0,138  $sm^3/g$ ) was achieved at  $T = 750$  °C and durations of activation equal to  $\tau = 10$  minutes. Volumes of macro- and mesopores grow with increasing parameters of the process. The total pore volume of activated samples in 1,5 times exceeds that of carbonates.

Method of the liquid adsorptions from binary hydrocarbonic solutions defined a specific surface on benzene, toluene, acetone which on the average varied within 445 - 580  $m^2/g$  for activated sorbent  $CO_2$ .

Ion exchange properties of the received adsorbents enhanced with the increase in temperature and duration of process of activation. This fact can be explained by the increase in a mineral part of final product.

Dependence of the properties of the received coal-mineral adsorbents on the temperature and duration of the activation process is established. The specific surface and pore volume are described by a polynom of the second degree depending on activation conditions. Kinetic laws of activation process of coal-mineral adsorbents were also defined. Optimum conditions of reception of adsorbents on the basis of brown coal have been defined.

Thus, the results obtained testify the availability of producing the adsorbents from brown coal and possibility of their application for sewage treatment polluted by organic solvents and in the course of preparation of potable water.

## ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗНОГО СОСТАВА, ИХ СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

С.С. Ставицкая<sup>1</sup>, С.И. Трофименко<sup>1</sup>, В.М. Викарчук<sup>1</sup>, Н.В. Сыч<sup>1</sup>, Н.Н. Цыба<sup>1</sup>,  
Т.П. Петренко<sup>1</sup>, Х. Буждакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13,  
Киев 03164, Украина; E-mail: stav@ispe.ldc.net

<sup>2</sup>Университет Коменюса, Млынська долина В-2, Братислава, Словакия.  
E-mail: bujdakova@fns.uniba.sk

Основная цель исследования состояла в разработке новых аппликационных сорбционных материалов на основе дешевого и доступного природного сырья – минеральных донных осадков (ДО) Черного моря и специально модифицированных углей различного происхождения.

Синтезированы экспериментальные образцы новых гибридных сорбентов разного состава на основе донных осадков (ДО) Черного моря с низким содержанием (1-4%) углей различного происхождения и химической природы поверхности (из дробленной фруктовой косточки КАУ и кокосового ореха марки Chemviron<sub>акт</sub> и Chemviron<sub>окисл</sub>) с варьированием состава и соотношения составляющих для регулирования конечных свойств полученных материалов. Изучены структурные характеристики как исходных, так и комбинированных сорбентов; получены величины удельной поверхности по БЭТ, объемы и поверхности микро- и мезопор, общий объем пор по бензолу, размеры радиусов пор исследуемых сорбентов. Найдено, что исходные компоненты гибридных материалов были микропористыми (ДО, КАУ) и мезопористыми (специально обработанный уголь Chemviron<sub>мезо</sub>). За счет наличия в гибридных сорбентах углеродной составляющей улучшались их структурные показатели: с увеличением количества угля в композитах увеличивалась удельная поверхность синтезированных КС с 40 до 100 м<sup>2</sup>/г. Найдено влияние состава гибридных материалов на величины сорбции метиленового голубого, йода и энергии активации адсорбции. Адсорбция метиленового голубого А<sub>МГ</sub> изменялась со 130 до 315 мг/г, возрастала и адсорбция йода А<sub>Й</sub> с 74 до 88%.

На основании построенных изотерм адсорбции азота были рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей  $D$  исследуемых образцов. Найдено, что образцы проявляют поверхностную фрактальность, а величины  $D$  изменяются в пределах 2,09 – 2,74 и мало чем отличаются от  $D$  природных глинистых минералов. Определены величины энергий активации ( $E_{акт}$ ) адсорбции азота на исследуемых гибридных сорбентах. Показано, что с увеличением объема микропор в углеродных составляющих от 0,293 до 0,469 см<sup>3</sup>/г  $E_{акт}$  уменьшается с 23 до ~13 кДж/моль, а адсорбционная способность к N<sub>2</sub> возрастает. Низкая величина  $E_{акт}$  (11 кДж/моль) отмечалась и для исходного микропористого донного осадка.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госкоминформнауки Украины, договор № М/75-2010.*

## СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

С.С. Ставицкая, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко, Н.В. Сыч, В.М. Викарчук,  
В.В. Стрелко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13,  
Киев 03164, Украина; e-mail: stav@ispe.ldc.net*

В ИСПЭ НАН Украины разработаны теоретические основы, дано научное обоснование созданию и получены новые эффективные композиционные сорбенты (КС); в лабораторных условиях отработаны основные элементы технологий синтеза комбинированных энтеросорбентов, в которых успешно сочетаются свойства двух и более компонентов, взаимно дополняющих друг друга. Дан краткий обзор данных по синтезу и исследованию полученных комбинированных сорбентов различной природы. Изучены структурные характеристики, сорбционная способность к веществам-маркерам, ионам тяжелых металлов (Cd, Co, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb) и радионуклидам (РН) композитов на основе специально модифицированной волокнистой углеродной составляющей (АУВ-М) и палыгорскита (Ультрасорб); модифицированного угля из дробленной фруктовой косточки КАУ<sub>м</sub> и эламина (Карбоксикам), а также КАУ<sub>м</sub> и биокомплексов природного происхождения (Карбодон). Они проявляют высокую селективность сорбции по <sup>137</sup>Cs (коэффициент распределения -  $K_d \sim 30\ 000$ ), высокую поглотительную способность по <sup>90</sup>Sr ( $K_d \sim 600$ , Ультрасорб), увеличивают ~ на 20% естественную элиминацию инкорпорированных РН (Ультрасорб), обладают антиоксидантными свойствами Карбоксикам) и биологической активностью (Ультрасорб, Карбодон), эффективно сорбируют ионы тяжелых металлов, прежде всего, свинца, кадмия, железа и меди.

Получен ряд сорбируемости ионов тяжелых металлов ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) на синтезированных КС (Ультрасорб и Карбодон) и на их составляющих. Установлено, что глинистая компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов, характерную для обычных окисленных углеродных сорбентов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов до физиологических норм в организме с помощью комбинированных материалов на углеродной и неорганической основе. Найдены количественные характеристики (коэффициенты распределения по каждому из ионов,  $K_d$ ), демонстрирующие избирательность сорбции композиционными сорбентами ионов тяжелых металлов и радиоцезия. Эти данные необходимы для объективной оценки свойств исследуемых сорбентов, являющихся лекарственной субстанцией, при сравнении с известными аналогами, а также для обоснования правильной дозировки их приема в дальнейшем как лекарственного средства.

Предложены пути возможного применения исследуемых КС.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госкоминформнауки Украины, договор № М/75-2010.*

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИОНОВ МЕТАЛЛА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ

Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева  
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, г. Омск, проспект Мира, 55 А  
E-mail: [kovalenko\\_85@list.ru](mailto:kovalenko_85@list.ru)

Сточные воды промышленных предприятий, как правило, включают в себя многочисленные и различные по природе виды загрязнений: тяжелые металлы, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, красители. Поэтому актуальным является создание углеродминеральных сорбентов, способных извлекать из водных растворов как полярные, так и неполярные вещества [1]. Ранее была исследована сорбционная способность углеродминерального сорбента из сапропеля по отношению к ионам металлов и органическим веществам, и показана эффективность сорбции как тех, так и других веществ из индивидуальных растворов [2].

Представляет интерес изучение адсорбционной способности углеродминерального сапропелевого сорбента по отношению к ионам металла и органическому веществу при их сорбции из раствора, одновременно содержащего оба указанных компонента. Для изучения был выбран углеродминеральный сорбент, содержащий 88 % масс. минеральных веществ и полученный карбонизацией при 700°C сапропеля кремнеземистого типа [1]. Одновременная сорбционная способность изучалась по отношению к ионам меди и одному из органических веществ (АПАВ – додецилсульфату натрия, нефтепродуктам, метиленовому голубому, фенолу).

Концентрация ионов меди во всех растворах была постоянна и составляла 0,5 ммоль/л. Были приготовлены растворы ионов меди (II) с каждым из органических веществ с соотношением молярных концентраций 1:1, 1:2, 1:3 и определены величины сорбции каждого компонента на углеродминеральном сорбенте. Полученные результаты сравнивали с величинами сорбции из индивидуальных растворов.

Величины сорбции органических веществ и ионов меди (II) из смешанных растворов свидетельствуют о преимущественной сорбции органических веществ в случае смесей с АПАВ и нефтепродуктов, ионов меди – в случае смесей с метиленовым голубым. Величины сорбции как фенола, так и ионов меди (II) при совместной их сорбции уменьшаются по сравнению с величинами сорбции из индивидуальных растворов. Проведенное исследование показало, что углеродминеральный сорбент обладает бифункциональными свойствами, т.е. одновременно способен извлекать из водных растворов, как ионы металлов, так и органические вещества. Однако одновременная сорбция органического вещества и ионов металла из водного раствора углеродминеральным сорбентом из сапропеля носит неаддитивный характер. Благодаря углеродминеральному составу механизм сорбции веществ на углеродминеральном сорбенте будет более сложным, чем в случае, например, углеродных сорбентов. ИК-спектроскопией доказано наличие дополнительного взаимодействия адсорбированных органических веществ с минеральной составляющей сорбента.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 2414430 РФ, 2011. Способ комплексной очистки сточных вод углеродминеральным сорбентом из сапропеля / Л.Н. Адеева, Т.А. Коваленко. Заявка № 2009144870/05. Опубликовано: 20.03.2011. Бюл. 8.
2. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. – № 2. – С. 189 – 195.

## **SORPTION OF MIXES OF ORGANIC SUBSTANCES AND METAL IONS ON CARBON-MINERAL SORBENT**

T.A. Kovalenko, L.N. Adeeva

*F.M. Dostoevsky Omsk State University, Russia, Omsk, 644077, 55a prosp. Mira*

*E-mail: [kovalenko\\_85@list.ru](mailto:kovalenko_85@list.ru)*

Waste waters of the industrial enterprises, as a rule, include numerous and various by the nature kinds of pollution: heavy metals, oil products, surface-active substances, dyes. Therefore creation carbon-mineral sorbents, capable to take from water solutions both polar, and unpolar substances is actual [1]. Earlier has been investigated sorptive ability the carbon-mineral sorbent from sapropel in relation to ions of metals and organic substances, and efficiency of sorption as that, and other substances from individual solutions is shown [2].

Studying of sorption abilities of carbon-mineral sapropelic sorbent in relation to ions of metal and organic substance is of interest at them sorption from the solution simultaneously containing both specified components. For studying has been chosen carbon-mineral sorbent containing 88 % of mass mineral substances and received by carbonization at 700°C of siliceous type of sapropel [1]. Simultaneous sorptive ability was studied in relation to ions of copper and one of organic substances (to anion-active surfactant – sodium dodecyl sulfate, to oil products, to methylene-blue, to phenol). Concentration of ions of copper in all solutions was constant and made 0,5 mmol/l. Solutions of ions of copper (II) with each of organic substances with a parity molar concentration 1:1, 1:2 and 1:3 have been prepared, quantity of sorption each component on carbon-mineral sorbent are defined. The received results compared to quantity of sorption from individual solutions.

Sorption quantity of organic substances and copper ions of the mixed solutions testify about primary sorption of organic substances in case of mixes with sodium dodecyl sulfate and oil products, copper ions – in case of mixes with methylene-blue. Sorption quantity both phenol, and ions of copper (II) at joint them sorption decrease in comparison with sorption quantity from individual solutions. The conducted research has shown that carbon-mineral sorbent possesses bifunctional properties, i.e. is simultaneously capable to take from water solutions, both ions of metals, and organic substances. However simultaneous sorption of organic substance and ions of metal from a water solution on carbon-mineral sorbent from sapropel has not additive character. Thanking carbon-mineral composition the sorption mechanism of substances on carbon-mineral sorbent will be more difficult, than in case of, for example, carbon sorbents. The IR-spectroscopy proves presence of additional interaction of the adsorbed organic substances from a mineral component of sorbent.

### REFERENCES

1. Patent № 2414430 Russian Federations, 2011. A way of complex sewage treatment by carbon-mineral sorbent from sapropel / L.N.Adeeva, T.A.Kovalenko. The demand № 2009144870.05. It is published: 20.032011. Bull. 8.
2. Kovalenko T.A., Adeeva L.N. Carbon-mineral sorbent from sapropel for complex sewage treatment // Chemistry for sustainable development. – 2010. – V. 18. – № 2. – P. 189 – 195.

## АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

С.А. Кубышкин<sup>1,2</sup>, С.Ф. Гребенников<sup>1</sup>, В.В. Гурьянов<sup>3</sup>,  
Р.И. Ибрагимова<sup>1,2</sup>, Н.В. Воробьев-Десятовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. 191186 г.

Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18. E-mail: sergkub@inbox.ru

<sup>2</sup> - ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», 198216, Санкт-Петербург, пр. Народного ополчения д.2

<sup>3</sup> - ОАО НПО «Неорганика», 144001, г. Электросталь, Московская обл.

Для улавливания ионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  из низкоконцентрированных растворов использовали активные угли типа ФАС с прогрессирующим развитием объема микропор и косточковые угли. Измерение сорбционной емкости сорбентов проводили методом переменных навесок. Кинетику сорбции изучали в соответствии с методикой [1]. Изотермы адсорбции ионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  имели вид, характерный для Лэнгмюровской адсорбции. Анализ констант уравнения Лэнгмюра показал, что угли имели высокие величины предельной адсорбции дицианоауратного(I) аниона (60-90 мг/г); константа равновесия (k) достаточно сильно зависит от развития пористой структуры угля. Так при увеличении удельной поверхности от ~ 420 до 1000 м<sup>2</sup>/г k возрастает от ~ 22 до 49. Рост значений k влечет за собой сильное увеличение активности адсорбентов при низких концентрациях  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . При концентрации золота (I) в растворе 20 мг/л, емкость адсорбента выросла от 14 до 41 мг/г симбатно росту их удельной поверхности.

Для частиц сферической формы предложена методология измерения коэффициента внутренней диффузии из раствора переменного состава методом моментов:

$M_1 = (1-\gamma)R^2/15De$ , где  $M_1$ (час) - первый момент кинетической кривой (площадь над кинетической кривой в координатах  $\gamma(\tau)$  от  $\gamma = 0$  до  $\gamma = 1$ ),  $R$ (м) – радиус сферической гранулы,  $De$ (м<sup>2</sup>/с) – эффективный коэффициент внутренней диффузии.

$\gamma = (C_0 - C_\infty) / C_0$ ,

$\gamma = (C_0 - C) / (C_0 - C_\infty)$ ;  $De = D / (K_r + 1)$ ,

где  $c_0$ ,  $c_\infty$ ,  $c$  (г/л) – концентрации адсорбтива в моменты времени  $\tau = 0, \infty, \tau$ ;  $K_r$ - константа Генри;  $\gamma$  - относительная величина сорбции,

$K_r = a_x/c_\infty$ , где  $a_x$  (мг/г)- равновесная величина адсорбции.

Момент  $M_1$  рассчитывали, используя уравнение кинетической кривой

$$\gamma = 1 - \exp(-\delta\tau^n) \quad (1),$$

из которого следует аналитическое выражение для  $M_1$

$$M_1 = \delta^{-1/n} \cdot \Gamma(1+1/n),$$

где  $\delta$ ;  $n$  – константы;  $D$  (м<sup>2</sup>/с) – коэффициент внутренней диффузии;  $\Gamma(x)$  – гамма функция [3].

Для определения констант  $\delta$  и  $n$  проводили двойное логарифмирование уравнения (1):

$$\ln(-\ln(1-\gamma)) = \ln \delta + n \ln \tau.$$

Проанализировано влияние пористой структуры активных углей на коэффициенты внутренней диффузии.

### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Avraamides J. Selection and testing of activated carbon for gold recovery. // In: Proc. Randol Perth Internat. Gold Conf. Golden: Randol Int.Ltd.1988. P.261-263.

Корн Г. Корн Т. // Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука., 1970. с.720.



## ADSORPTION OF $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ IONS FROM WATER SOLUTIONS BY ACTIVE CARBONS

S.A. Kubishkin<sup>1,2</sup>, S.F. Grebennikov<sup>1</sup>, V.V. Gur'yanov<sup>3</sup>,  
R.I. Ibragimova<sup>1,2</sup>, N.V. Vorobyev-Desyatovsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Saint-Petersburg State University of Technology and Design 18, st. Bolshaya Morskaya, St.-Petersburg, Russian Federation, 191186 E-mail: sergkub@inbox.ru*

<sup>2</sup> – *CC "Polymermetall Engineering", 198216, Saint-Petersburg, pr. Narodnogo Opolcheniya, 2, Russian Federation*

*JSC "Neorganika", 144001 Electrostal, Moscow Region*

The active carbons of FAS grade with progressive development of micropore volume as well as the stone coals were used for catching  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ions from low concentration solutions. Measurements of sorption volume of the sorbents were performed by the method of varying samples. Sorption kinetics was studied in accordance with the routine [19]. The adsorption isotherm of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ions had the shape typical for Langmuir adsorption. The analysis of the constants of Langmuir equation showed the high values of ultimate adsorption of dicyanoaurate (I) anion (60-90 mg/g) by carbons; the equilibrium constant (k) was strongly dependent on development of carbon porous structure. Thus k increased from ~ 22 up to 49 with increasing of surface area from ~ 420 to 1000 m<sup>2</sup>/g. The rise of k values causes the strong enhancement of adsorbent activity at low concentrations of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . At concentration of gold (I) equal to 20 mg/l in solution the adsorbent volume increased from 14 to 41 mg/g simultaneously with the rise of their specific surface.

For the spherical particles the methodology of measuring the coefficient of internal diffusion from solution of varying content based on the method of moments:

$M_1 = (1-\gamma)R^2/15De$ , where  $M_1$ (hour) – the first order moment of kinetic curve (square above the kinetic curve in coordinates  $\gamma(\tau)$  vis  $\gamma = 0$  to  $\gamma = 1$ ),  $R$ (m) is a radius of the spherical granule,  $De$ (m<sup>2</sup>/s) is the effective coefficient of internal diffusion.

$$\gamma = (C_0 - C_\infty) / C_0;$$

$$\gamma = (C_0 - C) / (C_0 - C_\infty); De = D / (K_r + 1),$$

where  $c_0, c_\infty, c$  (g/l) is adsorptive concentration at the moments of time  $\tau = 0, \infty, \tau$ ;  $K_r$  is the Henry constant;  $\gamma$  – the relative value of adsorption,

$K_r = a_\infty / c_\infty$ , where  $a_\infty$  (mg/g) is the equilibrium adsorption value.

The moment  $M_1$  was calculated using the equation of kinetic curve

$$\gamma = 1 - \exp(-\delta\tau^n) \quad (1),$$

from which the analytical expression for  $M_1$  follows

$$M_1 = \delta^{-1/n} \cdot \Gamma(1+1/n),$$

where  $\delta$ ;  $n$  are the constants;  $D$  (m<sup>2</sup>/s) is the coefficient of internal diffusion;  $\Gamma(x)$  – gamma function [2].

For determining the constants  $\delta$  and  $n$  double logarithmic transformation of equation (1):

$$\ln(-\ln(1-\gamma)) = \ln \delta + n \ln \tau, \text{ was applied}$$

The influence of the porous system of active carbons on the coefficients of internal diffusion was analyzed.

### REFERENCE

<sup>ii</sup>Avraamides J. Selection and testing of activated carbon for gold recovery. // In: Proc. Randol Perth Internat. Gold Conf. Golden: Randol Int.Ltd.1988. P.261-263.

Korn G., Korn T. // Mathematics hand book for scientific workers and engineers. M.:Nauka, 1970. p.720.

# ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗНЫХ ВИДОВ МОДИФИКАЦИЙ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОЛИВИНИЛОВОМУ СПИРТУ

О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки  
углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54  
E-mail: [rgi@ihpp.oscsbras.ru](mailto:rgi@ihpp.oscsbras.ru)*

Дисперсный углерод является перспективным наполнителем при создании композиций материалов на основе различных полимеров. Одним из направлений его использования являются дисперсно наполненные гидрогели на основе поливинилового спирта (ПВС).

В данном исследовании методом статической адсорбции изучена совместимость перспективного в качестве наполнителя дисперсного углерода марки П514 и ПВС путем оценки его предельных величин адсорбции по отношению к ПВС марки Сандиол 1399м с молекулярной массой 57200 г/моль, который широко используется в производстве гидрогелей.

Адсорбцию из водных растворов ПВС на дисперсном углероде проводили в статических условиях при температуре  $21 \pm 1$  °С. С целью создания гидрофильно-гидрофобной мозаичности поверхности исходный (1) образец дисперсного углерода марки П514 предварительно модифицировали путем окисления водным раствором перекиси водорода (2) и пропиткой водным раствором п-хинона (3).

Сравнивали химически однородные образцы (2) и (3), количество хинонных групп в которых, установленное окислительно-восстановительным методом [1], составляло 0,5 мг-экв/г. Концентрацию ПВС в водном растворе до и после адсорбции определяли с помощью интерферометра ИТР-2 с погрешностью 0,5%.

Изотермы адсорбции-десорбции ПВС дисперсным углеродом имели насыщенный вид и подчинялись уравнению Лэнгмюра, что свидетельствует об энергетически однородной поверхности адсорбентов. Величины предельной адсорбции ( $a_{\infty}$ ) и константы ( $k$ ) адсорбционного равновесия находили из линейных графиков в координатах  $C_i/C_s = f(C_i/C_s / (a_i(1 - C_i/C_s)))$ , где  $C_s$  определяли как величину, обратную характеристической вязкости ПВС.

Значения предельной адсорбции  $a_{\infty}$  соотносились как 1(1):9(2):3(3), а адсорбционный коэффициент  $k$  у образца 2 оказался в четыре раза ниже, чем у остальных, что указывает на сильное взаимодействие ПВС с модифицированной п-хиноном поверхностью дисперсного углерода благодаря образованию водородных связей между гидроксильными ПВС и кислородом хинонных групп адсорбента и большей доступности для макромолекул ПВС групп п-хинона на поверхности адсорбента.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Губен - Вейль Методы органической химии./ М.: Химия, 1967, С. 480–481.

# ABOUT EFFICIENCY OF MODIFICATION DIFFERENT KINDS OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK FOR THE INCREASE PURPOSE OF ITS ADSORPTION ACTIVITY IN RELATION TO THE POLYVINYL ALCOHOL

O.A. Kokhanovskaya, G.I. Razdiakonova  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*  
*E-mail: [rgi@ihpp.oscsbras.ru](mailto:rgi@ihpp.oscsbras.ru)*

The carbon black is perspective filler at materials compositions creation on the basis of various polymers. One of directions of its use is filled hydrogels on the basis of the polyvinyl alcohol (PVA).

In the given research by a static adsorption method the perspective filler compatibility as the carbon black P514 and PVA is studied by an estimation of its limiting adsorption value in relation to the PVA of the Sandiol 1399M marks with molecular weight 57200 g/mole which is widely used in the hydrogels manufacture.

The adsorption from PVA water solutions on the carbon black was spent in the static conditions at the temperature  $21 \pm 1$  °C. For the purpose of the creation hydrophobed-hydrophiled mosaic surfaces the initial (1) sample of the P514 carbon black preliminary modified by the water solution oxidation of the hydrogen peroxide (2) and the impregnation by the p-quinon water solution (3).

Chemically homogeneous samples (2) and (3) compared, the quantity quinonic groups in which, established by an oxidation-reduction method [1] made 0,5 mg-ekv/g. The PVA concentration in a water solution before adsorption defined by means of an interferometer ITR-2 with a margin error 0,5 %.

PVA adsorption-desorption isotherms on the carbon black had the sated appearance and submitted to the Langmuir equation that testifies to energetically homogeneous of the adsorbents surface. Limiting adsorption values ( $a_{\infty}$ ) and adsorption balance constants (k) found from linear graphic in

$$C_i/C_s = f(C_i/C_s / (a_i(1 - C_i/C_s))),$$

where  $C_s$  defined as value, return PVA characteristic viscosity.

Limiting adsorption values ( $a_{\infty}$ ) corresponded as 1(1):9(2):3(3), and the sample 2 adsorption factor (k) has appeared four times more low, than at the others that indicates on the PVA strong interaction with modified p-quinon carbon black surface thanks to the hydrogen communications formation between PVA hydroxyl groups and oxygen quinonic groups of the adsorbent and because of the biggest availability of quinonic groups on the adsorbent surface for PVA macromolecules.

## REFERENCE

1. Houben – Weyl. Methoden der Organischen chemie. Band II. Analytische methoden / M: Chemistry, 1967, P. 480–481.

## **МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ЕГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В ГИДРОГЕЛЯХ**

О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54  
E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

В настоящее время нефтедобывающая промышленность нуждается в новых химических технологиях и материалах для повышения нефтеотдачи пластов, интенсификации разработки и снижения обводненности продукции. Например, для создания водоизолирующего экрана при добыче нефти, могут быть использованы прочные дисперснонаполненные гелевые материалы с повышенной гидрофобностью на основе поливинилового спирта (ПВС) или метилцеллюлозы (МЦ). В качестве гидрофобного наполнителя таких систем весьма эффективен дисперсный углерод, который обладает однородностью геометрических, физических и химических характеристик и кроме упрочения придаёт гидрогелям гидрофобные свойства. Но использование его в сухом виде при получении дисперсно наполненных гидрогелей технически затруднено и требует его предварительного диспергирования в водной среде. Для этого требуется гидрофизация поверхности дисперсного углерода. Одним из эффективных приёмов гидрофизации дисперсного углерода является его окисление с накоплением функциональных групп на его поверхности или поверхностная модификация соединениями с функциональными группами [ 1 ], другим - адсорбция ПАВ, например, высокомолекулярного матричного полимера. Их эффективность оценивали по скорости диспергирования дисперсного углерода в водной суспензии в бисерном измельчителе.

Средний размер частиц в суспензии снижается пропорционально величине сорбированного полимера. Еще более заметный эффект достигается от присутствия функциональных кислородсодержащих групп на поверхности дисперсного углерода, являющимися центрами адсорбции воды. В этой связи самым эффективным модификатором поверхности дисперсного углерода является пара-хинон,  $\pi$ -сопряженная структура которого с полиареновыми слоями образуют прочные, не смываемые водой комплексы, а хиноидные группы, соответственно, увеличивают гидрофильность углеродной поверхности.

Выявлено, что диспергирование гидрофизированного пара-хиноном дисперсного углерода происходит в 2 раза быстрее, чем с ПВС, что обусловлено стремлением конформации ВМС к образованию гидрофобного клубка. Выявленный эффект модификации п-хиноном предпочтительнее для технологии приготовления суспензии дисперсного углерода непосредственно на месте, чем использование высокомолекулярных ПАВ.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Корнев, Ю.В. и др. // Каучук и резина. - 2006. - № 5. - С. 13-16.

## **MODIFICATION OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK SURFACE FOR DISPERGATION ACCELERATION IN HYDROGELS**

O.A. Kokhanovskaya, G.I. Razdiakonova  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*  
*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

Now the oil-extracting industry needs new chemical technologies and materials for a layers petroreturn increase, a high efficiency and production water cut decrease. For example, for the water isolating screen creation at an oil recovery can be used strong filled gel materials with the raised hydrophobicity based on the polyvinyl alcohol (PVA) or metilcellulose (MC). The carbon black is effective as the hydrophobic filler this systems, because it possesses a homogeneous geometrical, physical and chemical characteristics and it gives the high force and the hydrophobicity to the hydrogels. But for its use in a dry kind at reception of the filled hydrogels it is necessary its preliminary dispergation in the water environment. For this purpose are hydrophilized the carbon black surface. One of the effective receptions of the carbon black hydrophilization is its oxidation or the surface modification by substances with functional groups [1], another – the surfactant adsorption, for example, high-molecular matrix polymers. Their efficiency estimated on the carbon black dispergation speed in the water suspension in the beaded grinder.

The particles average size in the suspension decreases proportionally adsorbed polymer concentration. Even more appreciable effect is reached from presence functional oxygen containing groups on the carbon black surface, being water adsorption centers. Thereupon the most effective carbon black surface modifier is the quinon, its  $\pi$  - interfaced structure forms strong complexes not washed off by water with polyaren layers, and the quinonic groups increase the carbon surface hydrophilicity.

It is revealed that dispergation of the modified p-quinon carbon black occurs in 2 times faster, than with PVA that is caused by aspiration PVA conformation to the hydrophobic ball formation. The revealed effect of the p-quinon modification is more preferable to the carbon black suspension preparation technology on a place, than use of the high-molecular surfactant.

### REFERENCE

1. Kornev Yu. V. et al.// J. Rubber Chemistry and Technology - 2006. – No 5. - P. 13-16.

## РОЛЬ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В УПРОЧЕНИИ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54  
E-mail: rgi@ihpp.oscsbras.ru*

При контакте с водой водорастворимые полимеры, к которым относится поливиниловый спирт (ПВС), образуют объёмные гели. Для увеличения их жёсткости на практике в гели вводят наполнители, которые создают вторую структурную сетку в геле, что приводит к дополнительному упрочению структурной сетки полимерной матрицы. От прочности структурной сетки наполнителя и адгезионной совместимости сеток наполнителя и матрицы зависят механическая прочность и долговечность композиционного полимерного материала (КПМ). В данной работе проведено описание прочности дисперсной системы наполнителя в смеси ингредиентов КПМ, где в качестве наполнителя выступает дисперсный углерод, отличающийся поверхностными и объёмными характеристиками (удельной поверхностью и абсорбционным объёмом, заполняемым дибutilфталатом ( $A_{\text{дбф}}$ )- показателем структурности дисперсного углерода.

Показатель структурности дисперсного углерода  $A_{\text{дбф}}$  испытываемых образцов варьировался в диапазоне 40 - 220  $\text{см}^3/100\text{г}$ . Чем выше  $A_{\text{дбф}}$ , тем более разветвлен в пространстве первичный агрегат дисперсного углерода, тем сложнее его морфология. Смеси КПМ готовили из водных растворов ПВС и суспензий дисперсного углерода в воде. Испытуемые сравниваемые смеси содержали 5% ПВС, 1 %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и разную объёмную долю дисперсного углерода. Исследование реологических свойств приготовленных смесей проводили при 20°C с помощью ротационного вискозиметра Реотест – 2. Прочность структурной сетки наполнителя в композите оценивали по разности произведений вязкости наполненных и ненаполненных смесей на квадрат усилия сдвига. На прямолинейных участках линейных зависимостей прироста сдвиговой прочности сетки наполнителя в смеси от разной объёмной доли наполнителя угловые коэффициенты ( $K$ , Дж·с/см<sup>3</sup>) отражают энергию контактов ансамбля частиц наполнителя. Как было установлено в данном исследовании, коэффициент  $K$  главным образом связан с показателем структурности дисперсного углерода и в значительно меньшей степени - с его удельной поверхностью. Так в изученном диапазоне  $A_{\text{дбф}}$  образцов дисперсного углерода  $K = 2,8 \cdot (A_{\text{дбф}}) + 184$  с коэффициентом аппроксимации 0,96. Полученное уравнение позволяет прогнозировать эффективность наноглобулярного дисперсного углерода, как усиливающего наполнителя гидрогелей ПВС, по значениям абсорбционного объема его первичных агрегатов.

## THE PARTICLES MORPHOLOGY ROLE OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK IN CONSOLIDATION OF POLYVINYL ALCOHOL HYDROGELS

O.A. Kokhanovskaya, G.I. Razdiakonova  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*  
*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

At the contact to water water-soluble polymers which polyvinyl alcohol (PVA) concerns, form volume gels. For increase in their force in practice into gels enter fillers which create the second structural grid in gel that leads to additional consolidation of a polymeric matrix structural grid. The mechanical force and composite polymeric material (CPM) durability depend on the filler structural grid force and the adhesive compatibility of the grids of the filler and matrix. In the given work the description of the filler disperse system force in the components CPM where as carbon black represents itself as a filler, different by superficial and volume characteristics (a specific surface and the absorbing volume filled dibutyltlatat) - an carbon black structuring indicator.

The carbon black structuring indicator  $A_{DBF}$  of the samples varied in a range 40 - 220  $\text{sm}^3/100\text{g}$ . The above  $A_{DBF}$ , the carbon black aggregate is branched out, the more difficult its morphology. CPM mixes prepared from PVA water solutions and the carbon black suspensions in the water. Examined and compared mixtures contained 5 % PVA, 1 %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and the different volume fraction of the carbon black.

The rheological properties research of the prepared mixes was spent at 20°C by means of the Reotest – 2 rotational viscosimetr. The force of the filler structural grid in a composite estimated on a viscosity creation difference of the filled and unfilled mixes on a shift effort square.

On the rectilinear sites of the linear dependences of the shift force gain of the filler grid in a mix from a different volume portion of a filler the angular factors ( $K$ ,  $\text{J}^*\text{s}/\text{sm}^3$ ) reflect a contacts energy of the filler particles ensemble. As it has been established in the given research, the factor  $K$  is mainly connected with the carbon black structuring indicator and in much smaller degree - with its specific surface. So in studied range  $A_{DBF}$  of the carbon black samples

$$K = 2,8 \cdot (A_{DBF}) + 184$$

with approximation factor equal to 0,96.

The received equation allows predicting the efficiency of the nanoglobular carbon black, as strengthening filler of the PVA hydrogels, on values of the absorbing volume of its aggregates.

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЧАСТИЦ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ИХ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Е.А. Киселева, Г.И. Раздьяконова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Россия, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54,*

*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

Развитие ряда технологий по получению дисперсного углерода с различными функциональными свойствами, обусловлено возросшим в последние годы интересом к электропроводным его разновидностям, обладающими структурными особенностями, а именно, высокой удельной поверхностью, увеличенной структурностью и объёмом пор внутри частиц. Установлено, что адсорбционная селективность различных фракций полимеров также определяется структурными особенностями адсорбента. Формируя структуру частиц наполнителя в процессе их газофазного окисления, можно предопределять его электропроводность и свойства композиционных материалов с ним. Цель работы – выявить влияние строения частиц на изменения в пористой структуре и электропроводности технического углерода

С целью получения образцов дисперсного углерода с разной текстурой, разными размерами микро- и супермикропор на его поверхности для последующего изучения изменения удельной поверхности, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР или кристаллитов) методом РФА, а также степени упорядоченности элементов структуры D и G фаз по рамановским спектрам образцов, электросопротивления порошка и сорбции каучуков проведено окисление дисперсного углерода марки П 245 в разные промежутки времени на воздухе при 573 К с последующим термическим вакуумированием при 1273 К.

Показано, что при окислении полидисперсность ОКР увеличивается, изменяется в сторону снижения их размеров и возрастает расстояние между соседними кристаллитами. На рамановских спектрах с увеличением времени окисления образца отчетливо наблюдается смещение D полосы в область упорядоченных структур, уширение пика D и снижение его интенсивности. При этом РФА фиксирует кажущееся увеличение размеров оставшихся ОКР.

Обнаружена взаимосвязь между удельным электросопротивлением  $\rho_v$  (Ом·м) порошка технического углерода и удельной поверхностью NSA ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) квадратичного вида  $\rho_v = 2 \cdot 10^{-8} \cdot \text{NSA}^2 - 4,6 \cdot 10^{-6} \cdot \text{NSA} + 0,0024$  ( $R^2 = 0,87$ ), показывающая рост электросопротивления порошка при окислении образца технического углерода. На спектрах КРС при увеличении продолжительности окисления образца наблюдается рост доли микрокристаллической фазы на фоне снижения доли кристаллической G фазы углерода в частицах. Выявлена линейная зависимость  $\rho_v$  от ширины пор, рассчитанной из адсорбционных данных по уравнению Дубинина-Радushкевича.



## CHANGE OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK SURFACE IN THE COURSE OF THEIR GAS OXIDATIONS

E.A. Kiseleva, G.I. Razdiakonova  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*  
*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

Development of some technologies on the carbon black reception with various functional properties is caused by the interest which has increased in last years to its conducting versions, possessing structural features, namely, the high specific surface increased structuring and the pores volume in particles. It is established that the adsorbed selectivity of various fractions polymers also is defined by adsorbent structural properties. Forming filler particles structure in the course of them gas oxidations, it is possible to predetermine it electric conductivity and properties of composite materials with it. The work purpose to reveal particles structure influence on changes in the porous structure and the electric conductivity carbon black.

For the purpose of the carbon black samples reception with the different structure, micro- and supermicropores different sizes on its surface for the subsequent studying of the specific surface change, coherent dispersion areas sizes (ACD or crystallite) X-ray method, and also structure elements orderliness degrees of D and G phases on samples Raman spectra, the powder electric resistance and the rubbers adsorption spends carbon black oxidation of the mark P 245 to the different time on the air at 573 K with the subsequent thermal pumping out at 1273 K.

It is shown that at oxidation the ACD polydispersion increases changes towards decreasing in their sizes and the distance between the next crystallite increases. On Raman spectra with increase in time of the sample oxidation the D strip displacement in the ordered structures area, the D peak expanding and its intensity decreasing is distinctly observed. Thus X-ray analysis fixes the seeming increasing of the remained ACD sizes.

The interrelation between specific electrical resistance  $\rho_v$  (Om·m) of the carbon black powder and the specific surface NSA ( $m^2/g$ ) a square-law kind

$$\rho_v = 2 \cdot 10^{-8} \cdot NSA^2 - 4,6 \cdot 10^{-6} \cdot NSA + 0,0024 \quad (R^2 = 0,87),$$

showing growth of the powder electrical resistance at the carbon black sample oxidation is found out.

On CD spectra at the sample oxidation duration increasing the microcrystalline phase share growth is observed against share decreasing of the carbon G crystal phase in particles. The linear dependence  $\rho_v$  from the pore width calculated from adsorbed dates on the Dubinin-Radushkevich equation is revealed.

## ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА СОРБЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ ЭЛАСТОМЕРОВ

Е.А.Киселева, Г.И. Раздьяконова

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54  
E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

В наших ранних исследованиях рассчитанные из изотерм Дубинина-Радужкевича размеры пор дисперсного углерода, участвующие в адсорбции эластомеров, составили 2-3 нм, что характерно для пор между глобулярными частицами[1], но не согласуется с вычислениями критических размеров пор[2]. Целью данной работы является экспериментальная оценка критического размера пор на поверхности глобулярных частиц дисперсного углерода для адсорбции высокомолекулярных фракций ряда каучуков.

В данной работе изучено влияние размера пор на поверхности дисперсного углерода на сорбционную активность изопренового и метилстирольного каучуков. Высокоактивный углерод технический П 245 имеет среднеарифметический диаметр глобулярных частиц 25 нм, удельную поверхность (NSA) 130 м<sup>2</sup>/г. Поверхность частицы дисперсного углерода П 245 составлена из изогнутых графеновых слёв протяженностью в среднем 1,6 нм, которые находятся на расстоянии друг от друга порядка 0,3-0,6 нм. В окисленных воздухом при 573К его образцах до 10 % обгара преимущественно возростала поверхность микропор, от 10 до 68% обгара - поверхность супермикропор.

При выгорании неорганизованной части углеродного материала полуширина пор на поверхности менялась от 0,8 нм до 1,36 нм.

Изучали динамику адсорбции эластомеров (изопренового и метилстирольного каучуков) из толуольных растворов их полимолекулярных смесей и значения характеристических вязкостей полимеров в равновесных растворах после адсорбции. Обнаружено, что углеродная поверхность с порами шириной 0,9 нм на 20% более адсорбционноактивная по отношению к эластомерам, что, по-видимому, связано с началом проникновения макромолекул в пористое пространство между слоями в частице дисперсного углерода. С ростом ширины пор на поверхности технического углерода более 1,3 нм адсорбция высокомолекулярных фракций эластомеров становится предпочтительной.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1]Раздьяконов Ю.В., Жовнер Н.А., Раздьяконова Г.И. //ВМС, 2004, сер.Б., №1.  
[2]Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. //ВМС, 1978, А, №4.

## INFLUENCE OF THE CARBON BLACK SURFACE STRUCTURE ON THE ELASTOMERS MACROMOLECULES ADSORPTION

E.A. Kiseleva, G.I. Razdiakonova  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*  
*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

In our early researches calculated of Dubinin-Radushkevich isotherms pores sizes of the carbon black, participating in the elastomers adsorption, have made 2-3 nm that is characteristic for pores between globular particles [1], but won't be coordinated with calculations of pores critical sizes [2]. The purpose of the given work is the experimental estimation of the pores critical size on a globular particles surface of the carbon black for the high-molecular fractions adsorption of some rubbers.

In the given work the pores size influence on the carbon black surface on the isoprene and methylstyrene rubbers adsorbed activity is studied. Highly active carbon black P 245 has arithmetic-mean diameter of globular particles of 25 nm, a specific surface (NSA) 130 m<sup>2</sup>/g. The carbon black P 245 particle surface is made from bent graphen layers in the extent on the average 1,6 nm which settle down on distance of 0,3-0,6 nm. In oxidized samples by air at 573K to 10 % burning the micropores surface mainly increased, from 10 to 68 % burning the supermicropores surface increased.

At burning out of the carbon material unorganized part the semiwidth pores on the surface changed from 0,8 nm to 1,36 nm.

We studied the elastomers adsorption dynamics (isoprene and methylstyrene rubbers) from toluene solutions of their polymolecular mixes and the polymers characteristic viscosity value in equilibrium solutions after adsorption.

It is revealed that a carbon surface with width pores of 0,9 nm on 20 % is more adsorbed activated in relation to elastomers that, apparently, is connected with the beginning of the macromolecules penetration in the porous space between layers in the carbon black particle. The high-molecular fractions adsorption of elastomers becomes preferable at growth of the pores width on the carbon black surface more than 1,3 nm.

### REFERENCES

- [1] Razdiakonov Yu.V., Zhovner N.A., Razdiakonova G.I // Polymer Science, 2004, Series B, № 1. P.116-119
- [2] Starlings A.M., Gorbunof A.A, Zhulina E.B., Birshtein T. M. // Polymer Science, 1978, Series A, №4.

## ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ КАУЧУКА НА ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В РЕЗИНЕ

Е.А. Киселёва, Г.И. Раздьяконова, Т.Ю. Цибулько

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов  
Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54  
E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

Получение информации о строении межфазных слоёв каучуков на частицах дисперсного углерода, их молекулярном составе и протяжённости, как меры «дальнодействия» поверхности, в целом, является актуальной научной задачей, так как относится к объяснению явления усиления каучука дисперсными частицами, и отвечает решению задачи рационального использования материальных ресурсов в химико-технологическом процессе. По современным представлениям межфазный слой в резиновой смеси состоит из «стекловидной» фазы, толщина которого определяется конформацией макромолекул адсорбатов и их молекулярной массой, и промежуточной между «стекловидным» и матричным полимером, так называемой «вязкой» фазы, соотношение между которыми изучено слабо.

В данной работе с целью выявления влияния гидрофильности технического углерода на толщину «стекловидного» слоя в резине изменяли функциональный состав поверхности путем окисления технического углерода перекисью водорода в разных условиях. Используя значения гидрофильных эффектов[1] карбоксильных, хинонных и фенольных групп рассчитывали относительную гидрофильность образцов по отношению к К 354.

Толщину адсорбированного слоя оценивали по разности среднеарифметических диаметров частиц со «стекловидным» слоем каучука из данных АСМ в резине и данных ПЭМ частиц порошка технического углерода. Установлено, что при увеличении концентрации окислителя общее содержание протоногенных групп технического углерода возрастает, а их общая гидрофильность снижается. Было обнаружено, что наличие кислорода в техническом углероде приводит к затруднённой диффузии высокомолекулярных фракций изопренового каучука к его поверхности, в результате этого толщина «стеклообразного» слоя каучука в резине снижалась с увеличением общей гидрофильности поверхности наполнителя. Поскольку наличие «стеклообразного» слоя каучука на частицах наполнителя увеличивает объёмную долю наполнителя в резине, регулирование гидрофильности поверхности частиц наполнителя резин является полезным для рационального использования в них дорогостоящего каучука.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Moriguctii J. [et all] Van der Waals volume and the related parameters for hy-drophobicity in structure-activity studies/Chem. Pharm. Bull. -1976. -V.24. - №8. -P. 1799

## THE THICKNESS ESTIMATION OF THE RUBBER ADSORBED LAYERS ON THE HYDROPHILIC AND THE HYDROPHOBIC SURFACE OF THE CARBON BLACK IN THE RUBBER

E.A. Kiseleva, G.I. Razdiakonova, T.Yu. Tsubulko  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*  
*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

The information reception on a rubbers interphase layers structure on carbon black particles, their molecular structure and the extent as surface "long-range action" measures, as a whole, is an actual scientific problem because concerns an phenomenon explanation of the disperse particles rubber strengthening, and answers the rational use problem decision of the material resources in the chemistry-technological process. On modern representations the interphase layer in a rubber mix consists from the «glass» phase which thickness is defined the adsorbates macromolecules conformation of and their molecular weight, and intermediate between «glass» and matrix polymer, a so-called "viscous" phase, relation between which is studied poorly.

In the given work for the purpose of carbon black hydrophilicity influence revealing for the «glass» layer thickness in the rubber changed surface functional structure by the carbon black oxidation by the hydrogen peroxide in different conditions. Using hydrophilic effects values [1] of carboxyl, quinonic and phenolic groups counted samples relative hydrophilicity in relation to K 354.

The adsorbed layer thickness estimated from a particle arithmetic-mean diameter difference with the rubber «glass» layer from AFM data in the rubber and AEM data of the carbon black powder particles. It is established that at oxidizer concentration increase the general maintenance of carbon black functional groups increases, and their general hydrophilicity decreases.

It was revealed that oxygen presence in the carbon black leads to the complicated diffusion of isoprene rubber high-molecular fractions to its surface, as a result the rubber «glass» layer thickness in the rubber decreased with increase in the general hydrophilicity of the filler surfaces. As presence of the rubber «glass» layer on filler particles increases the filler volume fraction in the rubber, the surfaces hydrophilicity regulation of rubbers filler particles is useful to the rational using in them of the expensive rubber.

### REFERENCES

1. Moriguctii J. [et all] Van der Waals volume and the related parameters for hy-drophobicity in structure-activity studies/Chem. Pharm. Bull. -1976. - V.24. - № 8. - P. 1799

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ РЕЗИН С НИМ

Раздьяконова Г.И., \*Стрижак Е.А., Цибулько Т.Ю., Киселёва Е.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54*

*\*Филиал Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Российского заочного института текстильной и легкой промышленности" в г. Омске, г. Омск, Пушкина, 63*

*E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

Для сцепления протектора высокоскоростных шин с мокрым и сухим полотном дорожного покрытия и тем самым сокращения тормозного пути автомобиля желательно использование в протекторной резине шин наполнителей, разных по фильности. Наполнитель с гидрофобной поверхностью увеличит дисперсионную составляющую свободной поверхностной энергии резины, а с гидрофильной – полярную. Цель исследования состояла в оценке влияния технического углерода на полную свободную энергию  $\gamma_s$  резин. Объекты исследования – стандартные резины на основе натурального каучука, наполненные техническим углеродом N121 с разной степенью его окисленности.

Значения  $\gamma_s$  рассчитывали из углов смачивания поверхности вулканизатов каплями жидкостей (методом «лежачей» капли) [1]. Относительную гидрофильность кислородсодержащих групп рассчитывали с учётом их групповых вкладов [2], а в качестве эталона сравнения приняли гидрофильность групп канального технического углерода К 354, как наибольшую из испытуемого ряда окисленных образцов технического углерода.

Выявлено, что преобладающей во всех образцах резин является дисперсионная компонента  $\gamma_s$ , что обусловлено гидрофобным характером молекул каучука и большей части поверхности технического углерода.

Зависимость  $\gamma_s$  резины от свободной энергии технического углерода  $\gamma_s$  (ТУ) в её составе имеет линейный вид  $\gamma_s = 0,14 \cdot \gamma_s$  (ТУ) + 31 и демонстрирует сильную зависимость от  $\gamma_s$  наполнителя, которое по разным источникам составляет от 70 до 110 мДж/м<sup>2</sup>.

Однако, как выявлено в данной работе, между поверхностной энергией резин и другими свойствами её наполнителей и каучука – довольно сложная взаимосвязь, поскольку с одной стороны  $\gamma_s$  возрастает с увеличением гидрофильности наполнителя за счет роста полярной составляющей, с другой – снижается из-за низкого поверхностного натяжения не адсорбированного низкомолекулярного каучука из его полидисперсной смеси.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ.: под ред. А.Я. Малкина. - М.: Химия, 1976. – 416 с.
2. Morigucitii J. [et all] Van der Waals volume and the related parameters for hydrophobicity in structure- activity studies / Chem. Pharm. Bull. -1976. - V.24. - № 8. - P. 1799-1806.

## ABOUT INTERELLATION OF THE CARBON BLACK HYDROPHILICITY AND THE SURFACE ENERGY OF RUBBERS WITH IT

G.I. Razdiakonova,\* E.A. Strizhak, T.Yu. Tsibulko, E.A. Kiseleva  
*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk*

*\*Branch the State educational institution of the highest vocational training "the Russian correspondence institute the textile and light industry" in Omsk  
E-mail rgi@ihpp.oscsbras.ru*

For cohesion of the high-speed tires protector with the wet and dry road and by that reduction of a car brake way is necessary to use different philicity fillers in tires rubber protector. The hydrophobic surface filler will increase a dispersive component of the free surface energy of the rubber, and with hydrophilic surface filler – polar component. The research objective consisted in an estimation of a carbon black influence on the full free energy  $\gamma_s$  of rubbers. Research objects - standard rubbers on the basis of the natural rubber, filled carbon black N121 with its different oxidation degree.

Values  $\gamma_s$  counted from cured stocks surface wetting angles of liquids drops (a "recumbent" drop method) [1]. The relative hydrophilicity of oxygen-containing groups counted with the account of their group holding [2], and as the comparison standard has taken groups hydrophilicity of the channel carbon black K 354, as greatest from the research row of oxidized samples of carbon black.

It is revealed that prevailing in all rubbers samples is a dispersion component  $\gamma_s$  that is caused by hydrophobic character of rubber molecules and biggest parts of the carbon black surface.

The rubber  $\gamma_s$  dependence from a free energy of the carbon black  $\gamma_s(\text{CB})$  in its composition has the linear appearance  $\gamma_s = 0,14 \cdot \gamma_s(\text{CB}) + 31$  and shows the strong dependence from  $\gamma_s$  filler, which on different sources makes from 70 to 110 mJ/m<sup>2</sup>.

However, as it is revealed in the given work, between a rubbers surface energy and other properties of fillers and a rubber – difficult enough interrelation because on the one hand  $\gamma_s$  increases with the filler hydrophilicity increasing because of the polar component growth, with another – decreases because of a low surface tension of the not adsorbed low-molecular rubber from its polydispersed mix.

### REFERENCES

1. Van Krevelen D.V. Properties and a chemical structure of polymers - M: Chemistry, 1976. – 416 p.
2. Moriguctii J. [et all] Van der Waals volume and the related parametres for hydrophilicity in structure- activity studies / Chem. Pharm. Bull.-1976. - V.24. - № 8. - P. 1799-1806.

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЯМИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА АДОРБЦИЮ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

О.В. Беляева, Т.А. Краснова

*Кемеровский технологический институт пищевой промышленности*

*650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47*

*E-mail: ecolog1528@yandex.ru*

Среди методов очистки малоконцентрированных сточных вод, содержащих органические соединения, наиболее перспективными являются сорбционные, позволяющие также извлечь ценные компоненты, содержащиеся в стоках. При этом активные угли (АУ) до сих пор остаются универсальным адсорбентом.

Для повышения сорбционной ёмкости АУ по отношению к азотсодержащим органическим соединениям можно использовать окислительное модифицирование поверхности. При окислении углеродной поверхности параллельно могут протекать процессы разрушения органической массы угля и образования поверхностных соединений кислорода. Использование в качестве модификатора соединений кислорода обладает рядом преимуществ: процесс окисления достаточно легко контролируется, эффективен и отличается отсутствием токсичных побочных продуктов.

На примере анилина и пиридина было изучено влияние состояния поверхности активных углей на адсорбцию азотсодержащих соединений из водных растворов. Наличие атома азота с неподелённой парой электронов обуславливает сходство адсорбционного поведения исследуемых веществ. Это проявляется в возможности образования с кислородсодержащими поверхностными группами (КФГ) кислотного типа АУ водородной связи различной силы вплоть до полного перехода иона водорода молекуле адсорбата и ионизации связи.

В качестве адсорбента использовался промышленный АУ марки АГ-ОВ-1 и его модифицированные образцы. Модифицирующими агентами являлись кислород воздуха при повышенной температуре, пероксид водорода и озон. Для модифицирования были выбраны условия, при которых процесс накопления поверхностных групп кислорода преобладал над процессом деструкции адсорбента. Изменение состояния поверхности модифицированных образцов отслеживалось по данным элементного анализа и потенциометрического титрования по Бёму.

Исследования адсорбции проводились в статических условиях. Равновесная концентрация веществ определялась методом спектрофотометрии. Анализ полученных изотерм адсорбции проводился с помощью теории объёмного заполнения пор по уравнению Дубинина – Радушкевича.

Увеличение содержания на поверхности адсорбента соединений кислорода как кислотного типа, так и групп, относимых к "неактивным", приводит к резкому росту адсорбции пиридина.

Рост предельной адсорбции анилина в большей степени зависит от функционального состава поверхностных кислородных групп и соотношения количества "активного" и "неактивного" кислорода. Большое содержание поверхностных групп кислорода снижает его предельную адсорбцию (в пересчёте на суммарную площадь поверхности адсорбента), что может быть связано с увеличением адсорбции растворителя (воды).



## **EFFECT OF THE SURFACE CONDITION OF THE ACTIVATED CARBONS MODIFIED BY OXIDIZERS ON ADSORPTION ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING NITROGEN**

O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova

*Kemerovo Technological Institute of Food Industry 650056, Kemerovo, b. Stroiteley, 47*

*E-mail: [ecolog1528@yandex.ru](mailto:ecolog1528@yandex.ru)*

Among numerous cleaning methods of little concentrated waste water, containing organic compounds, adsorption methods are the most perspective, which can also extract the valuable components containing in wastes. Thus activated carbons (AC) are an universal adsorbent till now.

For increasing of adsorption capacity AC in relation to the organic compounds containing nitrogen the oxidative modification of the surface can be used. In the oxidation of a carbon surface processes of destruction of organic weight of carbon and formation of superficial connections of oxygen can proceed in parallel. The use of oxygen compounds as a modifier has a number of advantages: the process of oxidation is enough easily controlled, effective and differs by the absence of toxic by-products.

On an aniline and pyridine example the influence of a surface condition of activated carbons on adsorption connections containing nitrogen from water solutions has been studied. The presence of the nitrogen atom with the undivided pair of electrons determines the similarity of the adsorption behavior of the investigated substances. It is due to the formation possibility with superficial groups (OSG) containing oxygen of acid type AC of hydrogen bonding of different force up to full transfer of a hydrogen ion to an adsorbate molecule and ionization of connection.

As an adsorbent industrial AC of AG-OV-1 grade and its modified samples were used. Modifying agents were air oxygen at the raised temperature, a hydrogen peroxide and ozone. For modifying the conditions at which process of superficial groups accumulation of oxygen prevailed over destruction process of an adsorbent were chosen. The changing of the surface condition of the modified samples was defined according to the date of elementary analysis and Boehm's potentiometric titration.

The researches of adsorption were carried out in statical conditions. Equilibrium concentration of substances was defined by a spectrometry method. The analysis of the received isotherms was carried out by means of the theory of volumetric filling of pores on Dubinin-Radushkevich's equation.

The increase of the content on the surface of the adsorbent of oxygen compounds both acid type groups and the groups, referred to "inactive", leads to a sharp growth of pyridine adsorption.

The growth of aniline limiting adsorption in the greater degree depends on functional composition of superficial oxygen groups and the ratio of the number of "active" and "inactive" oxygen. The large content of superficial groups of oxygen reduces its maximum adsorption (in terms on the total surface area of the adsorbent) that it may be associated with an increasing in adsorption of solvent (water).

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТОВ ГОРЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ

А.В. Бервено, В.П. Бервено

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово, РФ*  
*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, РФ*  
*650003, ООО «Сорбенты Кузбасса», г. Кемерово, РФ*  
*E-mail: Bav53@list.ru, sorbkuz@mail.ru*

Углеродные микропористые молекулярные сита (УМС) используются для анализа и выделения газов ( $O_2$ ,  $N_2$  из воздуха;  $H_2$ ,  $CO$  из синтез-газа, концентрирования метана). Также УМС применяется для создания ионисторов, суперконденсаторов и топливных элементах, а также в аккумуляторах различного типа. В России производства УМС нет. В ИХТТМ СО РАН ведётся разработка методики получения УМС из углей Кузбасса, в частности из антрацитов и жирных углей. Данные материалы характеризуются упорядоченной молекулярной структурой и текстурой, арены в них расположены в виде ассоциатов, в которых сгруппированы по 3-5 и 5-7 макромолекул, длина таких аренов составляет от 1 до 3 нм.

*Цель работы:* Для определения условий получения УМС из каменного угля изучить текстуру, сорбционно-кинетические свойства, распределение микропор по размеру, площадь поверхности УМС.

*Объект исследования:* образцы сорбентов из углей Кузнецкого бассейна.

*Методика работы:*

Состав функциональных групп изучали по ИК-спектрам. Текстуру и элементный состав сорбентов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного спектрометра. Для изучения пористости использовали сорбцию в сорбенты бензола, воды, метанола. Анализ распределения пор по размерам и площади поверхности проводили по данным термодесорбметрии азота и углекислого газа.

*Результаты работы:*

Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных активацией антрацита. Установлено, что сорбционная ёмкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6%. При обгаре около 10-15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм): суммарная поверхность полученного адсорбента по сорбции водорода -  $S_{ВЕТ}=408,4 \text{ м}^2/\text{г}$ , поверхность мезопор  $S_{ме}=52,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем микропор  $V_{ми}=0,154 \text{ см}^3/\text{г}$  (по методу БЭТ).

По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наивысшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 7 %. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода ( $Kp=22-30$ ) достигнут в образцах с обгаром около 10-12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм.

Таблица 1. Данные термодесорбметрии полученных сорбентов по углекислому газу.

Степень обгара%	$S_{ВЕТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{ме}$ по Т-кривой, $\text{ м}^2/\text{г}$	$V_{ми}$ по $ТОЗМ, \text{ мл}/\text{г}$	$V_{ми}$ по $ТОЗМ, \text{ см}^3/\text{г}$	Размер пор, нм
6,5	122	182	44	0,066	1,2
8,6	185	268,4	55	0,083	1,15
13,3	193	241	73	0,074	1,4

Таким образом, получены образцы ультрамикропористых сорбентов, которые требуют исследования в режиме короткоциклового безнагревной адсорбции.

**FEASIBILITY STUDY OF PRODUCTION OF CARBON MOLECULAR SIEVES FROM ANTHRACITES OF GORLOVSKOYE FIELD AND THEIR PROPERTIES ACCORDING TO GAS CHROMATOGRAPHY AND THERMAL DESORPTION DATA**

A. Berveno, V. Berveno

*Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials SB RAS, Kemerovo, RF*  
*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, RF*  
 650003, LLC "Sorbents of Kuzbass", Kemerovo, RF  
 E-mail: Bav53@list.ru, sorbkuz@mail.ru

Carbon microporous molecular sieves (CMS) are used for analysis and gassing (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> of air; H<sub>2</sub>, CO of syngas, methane concentration). Besides, the CMS are used for production of ionistors, supercondensers and fuel cells, and also in accumulators of different types. There is no production of CMS in Russia.

ISSCM SB RAS develops methods of obtaining CMS out of Kuzbass coals, particularly of anthracites and fat coals. These materials are characterized by ordered molecular structure and texture, their arenes are positioned as associates, in which macromolecules are grouped in 3-5 and 5-7, the length of such arenes is from 1 to 3 nm.

*Work objective:* To study the texture, sorption-kinetic properties, distribution of micropores in size, surface square of CMS for defining the production conditions of CMS out of hardcoal.

*Subject of research:* samples of sorbents of coal from Kuzbass basin.

*Working procedure:*

Composition of functional groups was studied by IR-spectrums. The texture and elemental composition of the sorbents were studied using electronic scanning microscope and energy-dispersive spectrometer. Sorption into sorbents of benzol, water and methanol was used for study of porosity. Analysis of pores distribution in size and square was performed basing on the data of nitrogen and carbon dioxide thermal desorption metering.

*Results of work:*

Sorption-kinetic properties of sorbents produced by activation of anthracite were studied. It is established that the sorptive capacity of adsorbents increases up to scum of 36.6%. At scum of 10-15% production of CMS with rather narrow distribution of micropores in size (0.65 and 0.8 nm): summary square of produced adsorbent over hydrogen sorption -  $S_{BET}=408,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , square of mesopores  $S_{me}=52,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume of micropores  $V_{mi}=0,154 \text{ cm}^3/\text{g}$  (by BET method).

Retained volumes and gas separation factor are defined according to chromatographic data. The biggest volumes are typical for samples with scum from 5.6 to 7%. The highest separation coefficient of hydrogen and carbon monoxide ( $C_s=22-30$ ) is achieved in samples with scum of 10-12% and fraction size 0.1-0.3 mm.

Table 1. Thermal desorption metering data of produced sorbents in carbon dioxide.

Level of scum%	$S_{BET}, \text{m}^2/\text{g}$	$S_{me}$ by T-curve, $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{mi}$ by TVFM, $\text{ml}/\text{g}$	$V_{mi}$ by TVFM, $\text{cm}^3/\text{g}$	Volume of pores, nm
6,5	122	182	44	0,066	1,2
8,6	185	268,4	55	0,083	1,15
13,3	193	241	73	0,074	1,4

Thus the samples of ultramicroporous sorbents which require research in the short cycle heat-less absorption mode were produced.

# ADSORPTION EQUILIBRIUM AND KINETICS OF BENZENE AND CYCLOHEXANE ON A POLYVINYLIDENE CHLORIDE-BASED CARBON MOLECULAR SIEVE IN LIQUID PHASE

Georgina C. Laredo\*, Jesús O. Marroquín and Jesús Castillo

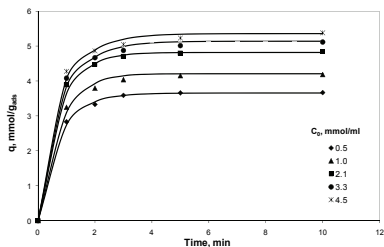
*Programa de Investigación en Procesos de Transformación. Instituto Mexicano del Petróleo  
Lázaro Cárdenas 152. 07730, México, D.F. MEXICO*

*\*E-mail: [glaredo@imp.mx](mailto:glaredo@imp.mx), [jmarroq@imp.mx](mailto:jmarroq@imp.mx), [jcastill@imp.mx](mailto:jcastill@imp.mx)*

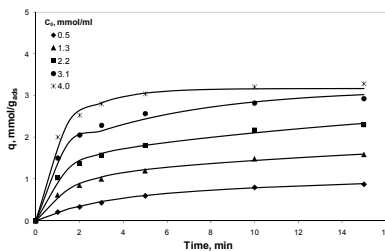
Adsorption equilibrium and kinetics of benzene (Bz) and cyclohexane (CH) were studied in a carbon molecular sieve obtained from the pyrolysis of a poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride) (PVDC-PVC; Saran, Dow. Co) material. Liquid phase experimental adsorption curves were performed in a stirred tank using different amounts of benzene or cyclohexane in iso-octane as a non-adsorbing solvent at 30 °C. Adsorption capacities for benzene and cyclohexane were in the range of 3.7-5.4 and 1.8-3.8 mmol/g<sub>Ads</sub> respectively.

The tests performed with several benzene/cyclohexane mixtures in similar experimental set ups showed that adsorption capacities of benzene and cyclohexane were from 1.9 to 5.4 mmol/g and 0.2 to 3.8 respectively, for a total amount in the range of 3.8 to 5.4 mmol/g.

The combined results were adjusted to a dual site Langmuir kinetic model where two consecutive adsorption processes were considered: non-selective adsorption of molecules in meso-supermicropores followed by the movement of such adsorbed molecules to the small pores through the pore mouth barriers. In these cases, the non-selective part of adsorption seemed to be the more important for attaining the observed kinetic separation. The model describes the observed behavior satisfactorily.



Benzene: Real vs. experimental data



Cyclohexane: Real vs. experimental data

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АНТРАЦИТА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ЕГО АКТИВИРОВАНИЯ ВОДЯНЫМ ПАРОМ.

Н. Сыч<sup>а\*</sup>, А. Пузий<sup>а</sup>, М. Ковтун<sup>а</sup>, Р. Ксюб<sup>б</sup>, Ф. Ли<sup>б</sup>, Н. Цыба<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина; E-mail: N.Sych@mail.ru

<sup>б</sup>Тонгжи Университет, ул. Сипинг роуд, 1239, Шанхай, 200092, Китай, E-mail: carol.xuran@tongji.edu.cn

Целью настоящих исследований являлось изучение влияния термохимической обработки донецкого антрацита, заключающейся в активировании водяным паром при температуре 900°C до обгара 30%, последующем окислении воздухом при температуре 270-300°C, пропитке раствором химического активатора, на процесс формирования пористой структуры в процессе его активирования водяным паром.

Было установлено, что термохимическая обработка способствует перераспределению соотношения объемов микро- и мезопор в сторону последних. Наглядно это представляет рис.1, где приведена диаграмма соотношения пор всех типов в образцах антрацита, подвергнутых прямому активированию и активированию с термохимической обработкой. Объем сорбционных пор при термохимической обработке увеличивается на 20-25% по сравнению с прямым физическим активированием. Удельная поверхность таких адсорбентов по оценкам методом тепловой десорбции аргона достигает 1000 м<sup>2</sup>/г и более, тогда как при прямом активировании эта величина не превышает 800 м<sup>2</sup>/г.

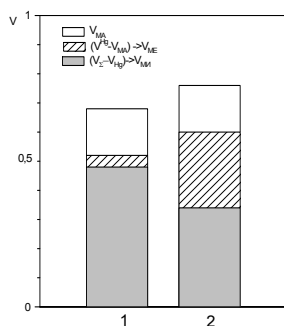


Рис. 1. Диаграмма соотношения микро-, мезо- и макропор в образцах активированного антрацита: 1 – прямое активирование; 2 – активирование с предварительной термохимической обработкой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госкоминформнауки Украины.*

## СОПОСТАВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АЗОТА ПРИ 77 К, С РЕНТГЕНОВСКИМИ ДАННЫМИ

С.Д. Артамонова, А.М. Волошук, Т.П. Пуряева, А.А. Ширяев  
*Учреждение РАН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фrumкина РАН*

*119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4, E-mail: avoloshchuk@rambler.ru*

В настоящее время основным методом определения параметров пористой структуры нанопористых адсорбентов, в том числе углеродных, является анализ изотерм адсорбции (ИА) паров различных веществ (в основном паров азота при 77 К).

Анализ ИА проводится с применением уравнений теории объемного заполнения микропор Дубинина, уравнения Хорвата–Кавазое, До и До, различных сравнительных методов (в частности,  $t$ -, MP-,  $\alpha_s$ -,  $\gamma/F$ -методов). Для активных углей (АУ) с пренебрежимо малым содержанием мезопор иногда определяют средний размер микропор по БЭТ ( $X_{БЭТ}$ ), рассчитываемый как отношение суммарного объема пор при насыщении к удельной поверхности по БЭТ. В последнее время широкое применение начинает получать метод, основанный на теории нелокального функционала плотности. При этом следует отметить, что этот метод в определенном смысле можно также отнести к сравнительным, поскольку для описания экспериментальных ИА необходимо знать ИА паров азота на поверхности некоторого «опорного» (эталонного) образца непористого углеродного адсорбента.

Из числа физических методов, используемых для анализа пористой структуры нанопористых адсорбентов, следует назвать, прежде всего, методы рассеивания рентгеновских лучей на малых и широких углах, дифракции рентгеновских лучей, а также методы аннигиляции позитронов и импульсного ЯМР.

Очевидно, что сопоставление результатов, полученных различными методами, позволяет глубже проанализировать пористую структуру реальных нанопористых углеродных адсорбентов.

В настоящей работе такое сопоставительное исследование проведено на примере сферических активных углей (АУ) на основе фурфурола (ФАС), некоторых других АУ на полимерной основе, активированных углеродных тканей (АУТ) на основе вискозы и активированного углеродного войлока (АУВ) на основе гидратцеллюлозы.

Кривые рассеяния позволяют выделить группу адсорбентов, которую можно классифицировать как иерархические системы, т.е. отчетливо выделяются две подсистемы неоднородностей существенно различных размеров – субнанометровые и первые десятки нанометров. При этом концентрация субнанометровых пор, которые и определяют адсорбционные свойства углеродных материалов, достаточно высока.

Показано, что при изучении карбонизованных или слабоактивированных углеродных материалов корреляция между параметрами пористой структуры, определенными адсорбционными методами, и данными метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей практически отсутствует. Однако для АУ с относительно широкими порами наблюдается корреляция между размерами микропор, определенными из адсорбционных данных и радиусами инерции, определяемыми из данных по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, так же как и между размерами микропор и размерами графитоподобных кристаллитов, определяемых методом рентгеноструктурного анализа на широких углах (РСТА).

## COMPARISON OF PARAMETERS OF POROUS STRUCTURE OF CARBON ADSORBENTS DETERMINED FROM ADSORPTION ISOTHERMS OF NITROGEN VAPOURS AT 77 K AND X-RAY DATA

S.D. Artamonova, A.M. Voloshchuk, T.P. Puryaeva, A.A. Shiryayev  
*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
of Russian Academy of Sciences (IPCE RAN), 119071 Moscow, Leninsky prospect, 31  
E-mail: avoloshchuk@rambler.ru*

Now the basic method of determination of parameters of porous structure of nanoporous adsorbents, including carbon adsorbents, is the analysis of adsorption isotherms of vapors of various substances (mainly nitrogen vapours at 77 K).

The analysis is carried out with use of the equations of the Dubinin's theory for the volume filling of micropores, the equation of the Horvath-Kawazoe, Do and Do, various comparative methods (in particular,  $t$ -MP-,  $\alpha_s$ -,  $\gamma$ /F-methods). For active carbons (AC) with small content of mesopores an average size of micropores ( $X_{\text{BET}}$ ), can be counted as the relation of the net volume of pores at saturation to specific BET surface. Recently wide application starts to gain a method based on nonlocal density functional theory. Thus it is necessary to note that this method in a sense can be also attributed to comparative methods as for the description of experimental adsorption isotherms it is necessary to know the adsorption isotherm of nitrogen vapors on a surface of some "basic" ("reference") sample of nonporous carbon adsorbent.

From among the physical methods used for the analysis of a porous structure of nanoporous adsorbents, it is necessary to term, first of all, methods of dispersion of a X-ray at small and wide angles, X-ray diffraction, and also methods of positron annihilation and pulsed NMR.

It is obvious that comparison of the results gained by various methods, allows us to analyze more profoundly a porous structure of real nanoporous carbon adsorbents.

In the present study such comparative investigation is carried out on an instance of spherical ACs on the base furfural (FAC) and some other ACs on polymeric base, activated carbon cloths on the base of viscose and activated carbon felt on the base of hydrated cellulose.

The X-ray data allow us to mark out group of carbon adsorbents which can be classified as hierarchical systems, i.e. two subsystems of inhomogeneities of essentially various sizes – the subnanometers and the first tens of nanometers – are distinctly observed. The concentration of subnanometer pores which determines the adsorption properties of the carbon materials, is high enough.

It is shown that for carbonized or activated carbon materials with small burn-off correlation between parameters of porous structure determined from adsorption and small angle X-ray scattering data practically misses. At the same time for the ACs with rather wide pores correlation between the micropore sizes determined from the adsorption data and the inertia radiuses, obtained from the small angle X-ray scattering, as well as between micropore sizes and sizes of graphitic-like crystallites spotted by a XRD method are observed.

## АТОМНО-ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПО ДАННЫМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4  
E-mail: bardyshev@phychе.ac.ru*

Позитрон-электронная аннигиляционная спектроскопия - высокочувствительный ядерно-физический метод, основанный на измерении характеристик аннигиляции валентных электронов с инжектируемыми в исследуемое вещество позитронами (АП). В данной работе методом АП проведено исследование атомно-электронной структуры углеродных нановолокон в сравнении с поликристаллическим графитом. Измерены экспериментальные кривые угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) в модификации 1D-геометрии, представляющие собой распределения по углам разлета пар жестких (511 кэВ) гамма-квантов, испускаемых при аннигиляции позитронов в изучаемом образце  $S(\Theta)$ . Для исследованных материалов на основании кривых УКАИ получены распределения по импульсам валентных электронов  $N(p)$ :

$$N(p) = 4\pi p^2 \rho(p); \rho(p) = \Theta^{-1} dC(\Theta)/d\Theta; \Theta = p/mc$$

Форма кривой  $S(\Theta)$  определяется волновой функцией аннигилирующих электронов  $\psi(r)$ :

$$\rho(p) = \left| \int \psi(r) \psi^*(r) e^{-ikr} dr \right|^2; k = 2\pi p/h$$

Исследованы порошкообразные образцы углеродных нановолокон, как исходные, так и поверхностно-модифицированные окислением в азотной кислоте при 150°C (в автоклаве), либо отжигом в вакууме при 700°C. Исходные образцы представляют собой волокна диаметром 40–60 нм (без внутреннего канала). Обнаружено, что импульсные распределения  $N(p)$  для углеродных нановолокон существенно отличаются таковых для поликристаллического графита. При совпадении по форме в области малых импульсов  $p \leq 5$  (в единицах  $10^{-3}$  мс) и одинаковом положении максимумов  $p = 6$  наблюдается существенное различие в области импульсов  $p > 9$ , выражающееся в превышении  $N(p)$  для углеродных нановолокон по сравнению с графитом.

Наблюдаемое различие  $N(p)$  в углеродных нановолокнах по сравнению с графитом однозначно указывает на увеличение среднего импульса аннигилирующих электронов, что, в свою очередь, связано с увеличением степени локализации электронов (в соответствии с принципом неопределенности  $\Delta x \Delta p = \hbar$ ). Это можно объяснить тем, что углерод-углеродные связи в нановолокнах находятся в напряженном состоянии вследствие искривления графитоподобных плоскостей.



## THE ATOMIC-ELECTRON STRUCTURE OF THE MODIFIED CARBON NANOFIBRES SURFACE BY POSITRON ANNIHILATION

I.I. Bardyshev, A.D. Mokrushin, V.A. Koteney, A.Yu. Tsivadze

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr., building 4, Moscow, 119071 Russia*

*E-mail: bardyshev&phyche.ac.ru*

Positron-electron annihilation spectroscopy (PAS) is a high sensitive nuclear-physical method on based on the measurement of the annihilation characteristics of valence electrons with positrons injected into material under study. This study is devoted to investigation of the atomic-electron structure of carbon nanofibres in comparison with polycrystalline graphite. The experimental angular correlation of annihilation radiation (ACAR) curves in 1-D geometry modification are the angular distribution  $C(\Theta)$  of hard (511keV) gamma-quanta pairs emitted when positron annihilation in the material under study occur. On the base of experimental ACAR curves the momentum distributions  $N(p)$  have been obtained :

$$N(p)=4\pi p^2 \rho(p); \rho(p)= \Theta^{-1}dC(\Theta)/d\Theta; \Theta=p/mc$$

The ACAR curve shape determined by the wave function of the annihilating electrons  $\psi(r)$ :

$$\rho(p)= \left| \int \psi(r) \psi^*(r) e^{-ikr} dr \right|^2; k=2\pi p/h$$

The powder samples of carbon nanofibres as initial as surface modified by oxidation in nitric acid (150°C in avtoclave) or vacuum annealing (700°C). The initial samples are the fibres of 40-60 nm diameter (without an inner duct). It have been discovered the the momentum distributions  $N(p)$  for carbon nanofibres considerable differ from the same for the polycrystalline graphite.

When the distribution shape near the area of small electrons momentum  $p \leq 5$  (in  $10^{-3}mc$  units) coincides with the polycrystalline graphite and there are the same maximums positions  $p=6$  it is considerable difference in  $p > 9$  momentum area manifested as  $N(p)$  exceeding for carbon nanofibres in comparison with polycrystalline graphite.

The observed difference  $N(p)$  for carbon nanofibres indicates undoubtedly the increase of average annihilating electrons momentum. This fact, in its turn, connected with an increase of the electrons localization degree (in indeterminacy  $\Delta x \Delta p \sim h$ ). It may be explained the carbon-carbon bonds in nanofibres are in strained state as a result of graphite like planes bend.

## ФРАКТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ

<sup>1</sup> Н.И. Богданович, <sup>2</sup> Н.А.Макаревич, <sup>3</sup>Г.В. Добеле

<sup>1</sup>Северный (арктический) федеральный университет, г. Архангельск. Россия.  
E-mail: [lesochim@agtu.ru](mailto:lesochim@agtu.ru)

<sup>2</sup>Учреждение образования. Военная академия РБ, г. Минск. E-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

<sup>3</sup>Латвийский государственный институт химии древесины, г. Рига. Латвия.  
E-mail: [ligno@edi.lv](mailto:ligno@edi.lv)

Основные компоненты древесины (целлюлоза, лигнин, экстрагируемые вещества) представляет исключительный интерес для создания новых материалов и технологий нового поколения – «biorefinery».

В качестве примера, в настоящей работе авторы предлагают адсорбенты, синтезированные из лигно-целлюлозных материалов. Методом термохимической активацией сульфатной белой целлюлозы\* и опилок березы\*\* с предварительной обработкой раствором 2-6 %-ной  $H_3PO_4$  при (400 - 450<sup>0</sup>C) в течение 3-5 час. и последующей химической (NaOH) в течение 1,5 час. обработкой и пиролизом при 600-650<sup>0</sup>C получены образцы адсорбентов со смешанной микропористой и мезопористой структурой. Синтезирован класс сорбентов из компонентов древесины, свойства которых выгодно отличаются от свойств активных промышленных углей России (Табл).

Табл. Характеристика сорбентов с различными молекулярными тестами:  $N_2$ ,  $J_2$ , метиленовым голубым,  $C_6H_6$ .

$H_3PO_4$ , %	$V_{\Sigma}/V_{\mu}$ mm <sup>3</sup> /g	$S_p$ m <sup>2</sup> /g			
		$N_2$ $\omega=0.162nm^2$	$J_2$ $\omega=0.303nm^2$	Methyl blue $\omega=0.57nm^2$	Hexan $\omega=0.49nm^2$
*0	1159.1/ 645.5	2399	1382	769.7	2159.4
*2	1174.6/ 726.0	2444	1469	898.3	1889.8
*4	961.6/ 570.3	2024	1294	582.6	1641.7
**6	1141.5/ 932.9	2556	1348	937.6	...

\*pretreatment-400<sup>0</sup>C, 180min, pyrolysis- 600<sup>0</sup>C, 90min; \*\* pretreatment -450<sup>0</sup>C, 300 min; pyrolysis -650<sup>0</sup>C, 90 min;  $a_m$  - величина предельной адсорбции;  $S_p$ -удельная поверхность угля, доступная молекулам  $N_2$ ,  $J_2$ , метиленового голубого и гексана с «посадочными площадками» -  $\omega$ .

При температуре жидкого азота на Sorptometer KELVIN 1042 сняты изотермы адсорбции - десорбции  $N_2$  и определены удельные поверхности по БЭТ и по Лэнгмюру, суммарный объем  $V_{\Sigma}$  и объем микропор  $V_{\mu}$  (~0.7 от  $V_{\Sigma}$ ). Удельные поверхности адсорбентов по БЭТ составили около 2500 м<sup>2</sup>/г), с размерами пор преимущественно 1-15нм и 80-100нм). Для серии из 15 образцов на целлюлозной основе установлены корреляции:  $V_{\Sigma} = 0,708S + 402$  и  $V_{\mu} = 0,235S + 125$ . Синтезированные адсорбенты обладают nano размерными свойствами. Определена фрактальная размерность  $d_f$  по  $S$  и  $\omega$  для различных адсорбатов посадочными площадкам 0,2-0,8нм, которая составила:  $d_f = 2.16$ .

## FRACTAL DIMENSIONS OF SOME WOOD COMPONENTS

<sup>1</sup> N.I. Bogdanovich, <sup>2</sup> N.A. Makarevich, <sup>3</sup> G.V. Dobele

<sup>1</sup>The North (Arctic) federal university, Arkhangelsk. Russia. E-mail: [lesochim@agtu.ru](mailto:lesochim@agtu.ru)

<sup>2</sup>National academy of Sciences of Republic Belarus, Minsk. Belarus. E-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

<sup>3</sup>The state institute of wood chemistry, Riga. Latvia. E-mail: [ligno@edi.lv](mailto:ligno@edi.lv)

The basic components of wood (cellulose, lignin, extractives) for building of new stuffs and technologies of new generation – «biorefinery» represent exclusive interest. It is known that biopolymers have a fractal dimensions. Ability of components of wood itself to be organized and form nanostructures it is possible to track on an example polyelectrolytes complexes and adsorbent coals.

As an example, in the present work authors offer adsorbents from lingo - cellulose stuffs. A method thermochemical activation by a cellulose sulphate \* and wood sawdust \*\* with pretreatment by solution of 2-6 % by th  $H_3PO_4$  at (400 - 450<sup>0</sup>C) within 3-5 hour. And the subsequent chemical (NaOH) within 1.5 hour. Processing and pyrolysis at 600-650<sup>0</sup>C receive samples of adsorbents with mixed microporous and a mesoporous structures. The class of sorbents from components of the wood which properties expediently differs from properties of awake industrial coals of Russia (Table 1) is synthesized.

Table 1. The Characteristic of sorbents with various molecular tests: N<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, methylene blue, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

$H_3PO_4$ , %	$V_{\Sigma}/V_{\mu}$ mm <sup>3</sup> /g	$S, m^2/g$			
		N <sub>2</sub> $\omega=0.162nm^2$	J <sub>2</sub> $\omega=0.303nm^2$	Methyl blue $\omega=0.57nm^2$	Hexan $\omega=0.49nm^2$
*0	1159.1/ 645.5	2399	1382	769.7	2159.4
*2	1174.6/ 726.0	2444	1469	898.3	1889.8
*4	961.6/ 570.3	2024	1294	582.6	1641.7
**6	1141.5/ 932.9	2556	1348	937.6	...

\*pretreatment-400<sup>0</sup>C, 180min, pyrolysis - 600<sup>0</sup>C, 90min; \*\* pretreatment-450<sup>0</sup>C, 300 min; pyrolysis-650<sup>0</sup>C, 90 min;  $a_m$  - size of limiting adsorption; a  $S$ -specific surface of coal, accessible to molecules N<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, methylene blue and hexane with "fields" -  $\omega$ .

At temperature of liquid nitrogen on Sorptometer KELVIN 1042 adsorption isotherms - desorptions N<sub>2</sub> are removed and specific surfaces on BET and on Langmur, bulk volume  $V_{\Sigma}$  and volume of micropores  $V_{\mu}$  (~0.7 from  $V_{\Sigma}$ ) are defined. Specific surfaces of adsorbents on BET have compounded about 2500 m<sup>2</sup>/G, with pore sizes mainly 1-15nm and 80-100nm). For a series from 15 samples on a cellulose basis correlation are positioned:  $V_{\Sigma}=0.708S+402$  and  $V_{\mu}=0.235S+125$ . That synthesized sorbents belong to stuffs with nanodimensional properties, results of an assessment fractal dimensions two methods testify: a method of molecular tests and a thermodynamic method. It is defined fractal dimension  $d_f$  on  $S$  and  $\omega$  for four specified adsorbates in the range of scales 0,2-0,8nm which has compounded:  $d_f=2.16$ .

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

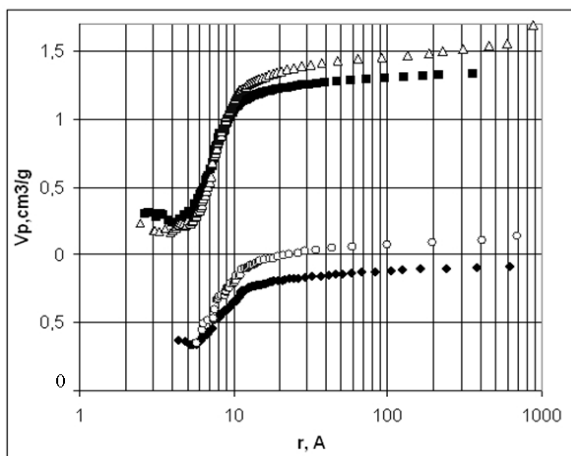
Д.Е. Виткина<sup>1</sup>, Е.И. Школьников<sup>1</sup>, А. Вольперт<sup>2</sup>, Г.В. Добеле<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г.Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2, Vitkina-Darya@yandex.ru

<sup>2</sup>Латвийский государственный институт химии древесины

В работе исследовались образцы активированных углей, полученные методом термохимической активации лигноцеллюлозных материалов в зависимости от технологических параметров синтеза. Были изучены влияние скорости карбонизации, содержания фосфорной кислоты на стадии карбонизации, количества химического активатора NaOH. Основной метод исследования - метод Лимитированного Испарения. С его помощью получены изотермы десорбции, а затем рассчитаны распределения пор по размерам, построены дифференциальные и интегральные кривые.

Показано, что структура угля чувствительна к количеству активатора. Увеличение процентного содержания щелочи приводит к заметному росту объемов микро и мезопор, а следовательно и суммарного объема пор. Увеличение скорости карбонизации приводит к повышению объема пор в диапазоне радиусов 5-15 А. Фосфорная кислота негативно влияет на пористую структуру. Чем меньше содержание фосфорной кислоты, тем больше объем активных пор, а следовательно и суммарный объем пор.



Влияние скорости карбонизации  $\Delta$ -A100\*,  $\blacksquare$ -L100,  $\circ$ - A50,  $\blacklozenge$ -L50\*.

A – скорость нагрева при карбонизации 4°C/мин;

L- скорость нагрева при карбонизации 1°C/мин;

\*100 и 50 условное количество щелочи

## STUDIES OF THE WASTEWATER ADSORPTION ON ZEOLITE STRUCTURES SYNTHESIZED FROM WASTER FLY ASH

M. Visa<sup>1</sup>, L. Isac

Transilvania University of Brasov, Dept. Renewable Energy Systems and Recycling, Eroilor  
29, 500036 Brasov, Romania, E-mail: [maria.visa@unitbv.ro](mailto:maria.visa@unitbv.ro)

Zeolites are aluminosilicates with the generic chemical formula  $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot yH_2O$  and a microporosity that is determined by the crystalline structure. The crystalline structures of zeolites, including sodium, potassium, calcium or magnesium aluminosilicates with three-dimensional network supports their applications in pollutants removal from wastewater.

Class "F" fly ash (FA), collected from CHP Brasov (Romania), with oxides composition  $SiO_2 / Al_2O_3$  over 2.4 proved good adsorbent properties, and was further used for obtaining zeolite type structures. Firstly, the new adsorbent was characterized by AFM, XRD and FTIR. The AFM and XRD suggested that the new type of zeolite is predominant crystalline. This paper presents the results obtained when using this new material for removal the  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  cations from their mixture solutions. The results show high efficiency efficiency for  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ .

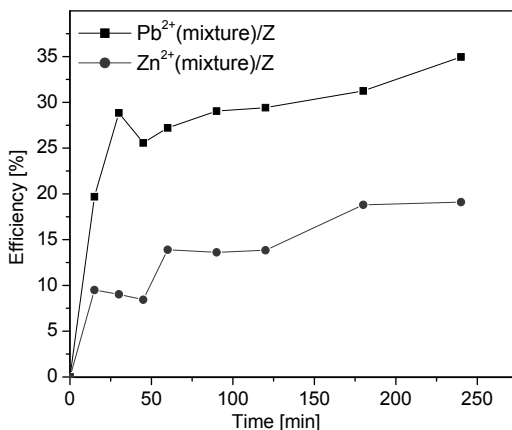


Fig. 1. Influence of contact time of adsorption on zeolite

The optimized adsorption parameters were further used in modelling the thermodynamic and kinetic adsorption processes. The Langmuir model could well apply indicating a possible ion exchange between the hydrated cations and the substrate, at the working pH.

The pseudo-second order kinetics could well model all the processes, indicating an amount of adsorption sites with the same order of magnitude as the cation concentrations.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА.**

В.В. Самонин, А.В. Чечевичкин

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
Тел./факс: (812)315-5114, E-mail: samonin@lti-gti.ru*

Получение новых сорбционно-каталитических материалов обладающих улучшенными характеристиками является актуальной задачей. Природные цеолиты (ПЦ) – разнообразные каркасные алюмосиликаты, находят все более возрастающее применение в различных отраслях народного хозяйства по причине их доступности, дешевизны и высокой эффективности работы. Являясь сорбентами с регулярной пористой структурой элементарных ячеек, ПЦ проявляют разнообразные свойства (ионообменные, ситовые, каталитические и т.д.), изучение которых в настоящее время далеко не завершено.

Особый интерес представляют модифицированные формы ПЦ и в первую очередь металлоксидные, по причине их уникальных сорбционно-каталитических свойств. Осаждение  $MnO_2$ -фазы на алюмосиликатной поверхности ПЦ из водных растворов – сложный гетерогенный процесс, основными составляющими которого являются процессы диффузии и адсорбции компонентов в пористой структуре ПЦ с размером пор и транспортных каналов нанометровых размеров.

Для синтеза  $MnO_2$ -фазы на поверхности клиноптилолита применяли технологию окисления сорбированного ПЦ иона  $Mn^{2+}$  перманганат ионом [1].

Получены образцы ПЦ различных месторождений России модифицированные  $MnO_2$ . Установлено, что одним из основных факторов образования  $MnO_2$ -фазы является сорбционная способность по иону  $Mn^{2+}$ , которая зависит от содержания клиноптилолита в породе. На механическую прочность  $MnO_2$ -покрытий на поверхности частиц ПЦ влияет содержание пластинчато-слоистых материалов (монтмориллонит, биотит и др.).

Поверхностная  $MnO_2$ -фаза, формируемая на сорбционно-активных местах локализации катионов внутри крупных полостей алюмосиликатного каркаса ПЦ имеет небольшую толщину вглубь зерна вследствие диффузионных затруднений транспорта иона  $Mn^{2+}$  и особенно иона  $MnO_4^-$ .

Изучено влияние температуры на процесс окисления сорбированного клиноптилолитом иона  $Mn^{2+}$  перманганат ионом, которое носит сложный характер, определяемый сорбционно-десорбционным равновесием иона  $Mn^{2+}$  с каркасом ПЦ при различных температурах.

### ЛИТЕРАТУРА:

[1] Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванов З.Г. Получение и свойства клиноптилолита модифицированного диоксидом марганца. Химия и технология воды, 2008, т. 30 № 2 с. 159-169.

## PREPARATION OF HIGHLY EFFETIVE SORPTION-CATALYTIC MATERIALS BASED ON NATURAL ZEOLITES MODIFIED BY MANGANESE DIOXIDE

V.V. Samonin, A.V. Chechevichkin,

*Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovsky prospect,  
26, Saint Petersburg 190013, tel./fax: (812)315-5114, E-mail: samonin@lti-gti.ru*

Preparation of novel sorption-catalytic materials which possess the improved properties represents currently a challenging task. Natural zeolites, i.e. various cage-like aluminosilicates, are gaining a growing application in various parts of industry and national economy, as they are available, cheap, and effective. Being absorbents with regular porous structure of unit cells, natural zeolites can perform a wide set of functions (ion-exchange, sieve, catalytic, and etc.) which are not yet completely studied.

Modified types of natural zeolites are of a special interest, mostly metal oxide modified due to their unique sorption-catalytic properties. A precipitation of  $MnO_2$ -phase from aqueous solutions on the aluminosilicates surface of natural zeolites is a complex heterogeneous process. Its main stages are diffusion and adsorption of components into a porous structure of a natural zeolite with pore- and transport channel sizes of a nanometer scale.

$MnO_2$ -Phase on a clinoptilolite surface was synthesized according to a technology, in which a  $Mn^{2+}$  ion sorbed by natural zeolite was oxidized by a permanganate-ion [1].

Natural zeolite samples, modified by  $MnO_2$ , were obtained from various Russian mine-fields. It was found out that one of the major factors of  $MnO_2$ -phase formation is a sorption capacity to  $Mn^{2+}$  ion, which depends on the amount of clinoptilolite in a mine rock. Mechanical resistance of  $MnO_2$ -coatings on natural zeolite particles surface is influenced by the content of laminar solids (montmorillonite, biotite (black mica), and etc.).

A surface  $MnO_2$ -phase, formed on sorption active spots of cations localization inside th large vesicles of aluminosilicates skeleton frame of a natural zeolite, has a small in-depth flake thickness due to diffusion constraints of  $Mn^{2+}$  ion transport and especially  $MnO_4^-$  ion.

We have studied temperature influence on an oxidation process by a permanganate ion of a  $Mn^{2+}$  ion sorbed on a clinoptilolite. This process is a complex one and is determined by sorption-desorption equilibrium between  $Mn^{2+}$  ion and skeleton frame of a natural zeolite at various temperatures.

### REFERENCES:

[1] Tarasevich, U.I., Polyakov, V.E., Ivanov, Z.G. Preparation and properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide // Chemistry and Technology of Water (Khimia i tehnologia vodi), 2008, vol.30, 2, pp.159-169.

## ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ $H_2S$ НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ А И Х БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, Б.И. Кутепов, А.Б. Бодрый  
*Институт нефтехимии и катализа РАН;*  
450075, РБ, г.Уфа, Пр.Октября, 141, E-mail: ink@anrb.ru

Проведены исследования направленные на создание высокоэффективных перспективных для промышленного внедрения адсорбентов на основе гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ (А-БС, Х-БС) в процессах сероочистки природного газа.

Цеолиты NaA-БС и NaX-БС диаметром 1,6мм синтезировали по разработанным в лаборатории приготовления катализаторов ИНК РАН методикам. По данным РФА степень кристалличности образцов близка к 95,0 %.

Адсорбционные емкости по  $H_2S$  ( $D$ , мг/см<sup>3</sup>) синтезированных образцов исследовали в динамическом режиме на пилотной установке при давлении адсорбции 40атм, температуре 22÷25<sup>0</sup>С, объеме загруженного адсорбента 184 см<sup>3</sup>, линейной скорости газового потока 0,2 м/с, концентрации сероводорода 0,8÷1,1 г/м<sup>3</sup>. Состав модельной газовой смеси (метан- 91,4 %; этан- 3,8 %; пропан- 0,7%; суммарный бутан- 0,2%; CO<sub>2</sub>- 3,0%; N<sub>2</sub>-0,8%; H<sub>2</sub>S- 0,8÷1,1г/м<sup>3</sup>; H<sub>2</sub>O- 0,12г/м<sup>3</sup>).

Газовую смесь после адсорбера анализировали на содержание сероводорода. Эксперимент прекращали при достижении концентрации H<sub>2</sub>S в очищенном газе 0,007 г/м<sup>3</sup>.

Для каждого адсорбента в работе были получены свои ряды значений адсорбционных емкостей по H<sub>2</sub>S в зависимости от природы и содержания обменного катиона.

( $D$ , мг/см<sup>3</sup>): HNaA-БС=KNaA-БС< NaA-БС< MgNaA-БС< CaNaA-БС (0; 0; 1; 6; 7 соответственно);

( $D$ , мг/см<sup>3</sup>): HNaX-БС<CaNaX-БС<MgNaX-БС<KNaX-БС< NaX-БС (3; 9; 10; 23; 27; соответственно).

Таким образом, в результате проведенных исследований, была показана возможность очистки газов от сероводорода гранулированными цеолитами А и Х без связующих веществ в различных катионо-обменных формах.



## **CLEARING OF NATURAL GAS FROM H<sub>2</sub>S ON GRANULATED ZEOLITES A AND X BENDER FREE**

I.N. Pavlova, R.S. Ilibaev, B.I. Kutepov, A.B. Bodryj

*- Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Science;  
450075, RB, Ufa, pr. October, 141, ink@anrb.ru*

The investigations directed on creation of highly effective perspective adsorbents for industrial introduction on the basis of the granulated zeolites A and X bender free (A-BF, X-BF) in processes desulfurization natural gas have been carried out.

Zeolites NaA-BF and NaX-BF with diameter 1,6 mm were synthesized by means of the techniques developed in the laboratory of preparation of catalysts INK of Russian Academy of Science. According to XRD the degree of a crystallinity of samples is close to 95,0 %.

Adsorption capacities on H<sub>2</sub>S (D, mg/sm<sup>3</sup>) of the synthesized samples were investigated in a dynamic mode on a pilot equipment at pressure of adsorption of 40 atm, temperature of 22÷25<sup>0</sup>C, volume loaded adsorbent was equal to 184 sm<sup>3</sup>, the linear speed of a gas stream was of 0,2 m/s, concentration of hydrogen sulphide was in a range of 0,8÷1,1 g/m<sup>3</sup>. Model gas mixture consisted of CH<sub>4</sub> -91,4 %; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-3,8 %; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-0,7 %; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-0,2 %; CO<sub>2</sub>-3,0 %; N<sub>2</sub>-0,8 %; H<sub>2</sub>S - 0,8÷1,1 g/m<sup>3</sup>; H<sub>2</sub>O-0,12 g/m<sup>3</sup>).

Gas mixture after adsorber was analyzed in order to find hydrogen sulphide. Experiment was stopped when concentration of H<sub>2</sub>S in the cleared gas reached the value of 0,007 g/m<sup>3</sup>.

For each adsorbent in work the series of values of adsorption capacities for H<sub>2</sub>S depending on the nature and the contents of exchange cation have been received.

(D, mg/sm<sup>3</sup>): HNaA-BF=KNaA-BF< NaA-BF< MgNaA-BF< CaNaA-BF (0; 0; 1; 6; 7 accordingly);

(D, mg/sm<sup>3</sup>): HNaX-BF<CaNaX-BF<MgNaX-BF<KNaX-BF< NaX-BF (3; 9; 10; 23; 27; accordingly).

Thus, as a result of the investigations performed, the opportunity of clearing the gases from hydrogen sulphide by the granulated zeolites A and X bender free in various ion-exchange forms has been shown.

## КАТИОНООБМЕННЫЕ ФОРМЫ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ А И Х БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ - СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Б.И. Кутепов\*, И.Н. Павлова\*, О.С. Травкина\*, Р.С. Илибаев\*, В.А. Дроздов\*\*

\*- *Институт нефтехимии и катализа РАН  
450075, РБ, г. Уфа, Пр. Октября, 41, ink@anrb.ru*

\*\*- *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск,  
ул. Нефтезаводская, 54.*

Адсорбционная емкость, а также стабильность при эксплуатации в циклах адсорбция-десорбция цеолитсодержащих адсорбентов определяются, в первую очередь, типом (А или Х), фазовой чистотой и степенью кристалличности содержащегося в них цеолита, природой и содержанием обменных катионов в полостях цеолита, а также параметрами их вторичной пористой структуры.

Ранее [1] нами опубликованы сведения о новых синтезах адсорбентов, которые представляют собой единые сростки кристаллов цеолитов А (А-БС) или Х (Х-БС) в Na-форме. Данная работа является развитием этих исследований и посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств цеолитов А-БС и Х-БС с различными степенями обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы,  $\text{K}^+$   $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$ ,  $\text{Li}^+$   $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ ,  $\text{H}^+$   $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$   $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$  и  $\text{La}^{3+}$   $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$ , информация о получении которых и их свойствах в литературе, практически, отсутствуют.

Установлено, что максимальные степени обмена указанных выше катионов достигаются в результате трех обменных обработок в следующих условиях: 70-90<sup>0</sup>С, исходная концентрация соли в растворе 70-80 г/л и избыток второго обменного катиона.

Обнаружено, что в цеолитах А-БС и Х-БС максимальные значения  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$  и  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$  различны и составляют для цеолита А-БС 0,63; 0,53; 0,59; 0,72; 0,45 и 0,50, а для цеолита Х-БС 0,72; 0,61; 0,62; 0,81; 0,50 и 0,87, соответственно. Указанные величины на 10,0-15,0% ниже, чем при обмене в высокодисперсных образцах из-за недоступности части внутрикристаллического пространства в гранулах, которые представляют собой единые сростки кристаллов.

Показано, что в цеолитах NaА-БС и NaХ-БС даже при максимальных  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})}$ ,  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})}$  и  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{La})}$  сохраняются высокие степени кристалличности, а также параметры вторичной пористой структуры гранул.

Установлено, что при получении HNa-формы цеолита А-БС со степенью обмена более 0,50 термообработкой  $\text{NH}_4\text{NaA}$  - формы происходит значительная аморфизация его кристаллической решетки. HNa-форма цеолита Х-БС при тех же значениях  $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{H})}$  более устойчивая.

На полученных образцах изучена адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  в статическом и динамическом режимах. Установлены зависимости количества адсорбированного вещества на Li, Na, K, H, Ca, Mg и La-формах цеолитов А-БС и Х-БС.

Установлено, что у цеолитов А-БС и Х-БС в различных катионообменных формах предельные адсорбционные емкости по указанным выше адсорбатам, на 10,0-15,0% меньше, чем у высокодисперсных образцов из-за недоступности части внутрикристаллического объема в гранулах.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Материалы 14 Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» 26-30 апреля 2010г. Москва-Клязма, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов, С.96.

## EXCHANGE FORMS OF GRANULATED ZEOLITE A AND X THE BINDER-FREE (BF)- SYNTHESSES AND PROPERTIES

B.I. Kutepov\*, I.N. Pavlova\*, R.S. Ilibaev\*, O.S. Travkina\*, V.A. Drozdov\*\*

\*-*Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS;  
450075, RB, Ufa, Pr. October, 141*

\*\*\*-*Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS  
644040, Omsk, Neftzavodskaya street, 54*

Adsorptive capacity, and also stability at operation in cycles as adsorption-desorption for the adsorbents containing zeolites are defined, first of all, by a type (A or X), phase purity and degree of crystallinity of zeolite, the nature and the maintenance of exchange cations in zeolite cavities, and also parameters of their secondary cellular structure.

Earlier [1] we published the data of new synthesis of adsorbents which represent uniform crystalline aggregates of zeolites A (A-BF) or X (X-BF) in the Na-form. The work presented developed these studies and was devoted to the synthesis and investigations of physical and chemical properties of zeolites A-BF and X-BF with various extents of exchange cations Na<sup>+</sup> to cations, K<sup>+</sup>  $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$ , Li<sup>+</sup>  $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ , H<sup>+</sup>  $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ , Ca<sup>2+</sup>  $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$ , Mg<sup>2+</sup>  $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$  and La<sup>3+</sup>  $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$ , the information about these adsorbents and their properties is poor.

It has been established that the maximum extents of exchange of the cations pointed above are reached as a result of three exchange treatments in following conditions: 70-90<sup>0</sup>C, initial concentration of salt in solution is about 70-80 g/l and excess of the second exchange cation.

It was revealed that in zeolites A-BF and X-BF the maximum values  $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$  and  $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$  are various, so that for zeolite A-BF: 0,63; 0,53; 0,59; 0,72; 0,45 and 0,50, and for zeolite X-BF: 0,72; 0,61; 0,62; 0,81; 0,50 and 0,87, accordingly. Indicated values on 10,0-15,0 % are lower, than that at exchange in highly dispersed samples because of inaccessibility of a part of intracrystalline volume in granules which represent a united crystalline aggregate.

It was demonstrated that in zeolites NaA-BF and NaX-BF even at maximum  $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$ ,  $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$  and  $\alpha_{(Na \rightarrow La)}$  the high degrees of crystallinity, and also parameters of the secondary cellular structure of pellets were conserved.

It was established, that at reception of the HNa-form of zeolite A-BF with a degree of exchange more than 0,50 heat treatment NH<sub>4</sub>NaA - forms a significant amorphization of its crystal lattice occurred. The HNa-form of zeolite X-BF at same values  $\alpha_{(Na \rightarrow H)}$  was found to be steadier.

On the received samples the adsorption of molecules as H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, n-C<sub>7</sub>N<sub>16</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in static and dynamic modes was studied. Dependences of quantity of adsorbate on Li, Na, K, H, Ca, Mg and La-forms of zeolites A-BF and X-BF were found.

It was established that zeolites A-BF and X-BF in various exchange forms the limiting adsorptive capacity for the adsorbates pointed above, on 10,0-15,0 % are less, than in highly dispersed samples because of inaccessibility of a part of intracrystalline volume of granules.

### REFERENCES

- [1]- Materials 14 All-Russian symposiums with involvement of foreign scientists. «Actual problems of the theory of adsorption, porosity and the adsorptive selectivity» on April, 26-30th 2010r. Moscow-KIJazma, I.N.Pavlova, R.S.Ilibaev, B.I.Kutepov, C.96.

## АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА X ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

М.Б. Алехина, С.Л. Ахназарова, И.Ю. Антонова, Т.В. Конькова  
*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
125047, Москва, Миусская пл., дом 9; mbalekhina@yandex.ru*

При адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадрупольей азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита. В отличие от азота молекула кислорода обладает существенно меньшим квадрупольным моментом, и поэтому вклад специфической составляющей при адсорбции кислорода на цеолите в несколько раз ниже.

Среди факторов, влияющих на адсорбционную активность цеолитов по азоту, в первую очередь, следует назвать количество катионов в цеолите и их доступность для молекул адсорбата. Доступность катионов для адсорбции зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, а также от содержания цеолитной воды. Присутствие воды в воздухе, поступающем на разделение, отрицательно сказывается на адсорбционной емкости и селективности адсорбентов по азоту. Однако, в литературе имеются сведения, что молекулы воды, введенные извне в дегидратированный цеолит X, влияют на адсорбцию  $N_2$  менее существенно, чем остаточные после дегидратации молекулы воды, из-за гетерогенности адсорбционных центров и диффузии воды в цеолите. Кроме того, во время дегидратации цеолита катионы могут смещаться из тех положений, в которых они были окружены молекулами воды, в положения вблизи кислорода решетки, недоступные для молекул азота, в частности, в кубооктаэдри и шестигранные призмы. Поэтому адсорбционные свойства цеолитов по азоту очень сильно зависят от условий предварительной подготовки (активации) адсорбентов, которая должна проводиться особенно тщательно перед загрузкой адсорбентов в установку разделения воздуха.

Целью активации является приведение цеолита в состояние, при котором он проявляет достаточно высокую активность по азоту, минимальную активность по кислороду и при этом коэффициент разделения смеси азот-кислород имеет наибольшую величину. Поиск оптимальных условий активации осуществлялся с использованием метода планирования эксперимента. Для оценки влияния на процесс разделения смеси азот-кислород таких факторов как температура, скорость и продолжительность нагревания, состав продувочного газа, использован сложный план – полный факторный эксперимент  $2^4$ , совмещенный с одним латинским квадратом.

Полученные по плану результаты были использованы для исследования параметрической чувствительности выбранных технологических показателей (влагодержание, ёмкость по азоту, ёмкость по кислороду, коэффициент разделения) к изменению пяти факторов, и определения комбинации значений факторов, обеспечивающих оптимум показателя в исследованном диапазоне. В связи с противоречивым влиянием факторов на исследованные показатели в работе в качестве обобщённых критериев для определения оптимальных условий использованы скалярный критерий Гермейера и расстояние до так называемой утопической (идеальной) точки — точки в пространстве критериев, в которой все частные критерии имеют наилучшие значения. В представленной работе определены ошибки выбранных обобщённых критериев, и проведён факторный анализ по этим критериям, позволяющий определить оптимальные условия процесса активации цеолитов.

## ACTIVATION OF TYPE X ZEOLITES FOR AIR SEPARATION

M.B. Alekhina, S.L. Ahnazarova, I.J. Antonova, T.B. Konkova  
*D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*  
*Miusskaya sq. 9, Moscow, Russia, 125047; mbalekhina@yandex.ru*

Distinctions in adsorption abilities of nitrogen and oxygen at adsorption on the zeolites are caused by the additional contribution of specific interaction of  $N_2$  and  $O_2$  quadrupoles with the zeolite extraframework cations is shown. Unlike a molecule of nitrogen the oxygen molecule possesses essentially smaller quadrupole moment, and consequently the contribution of specific component at oxygen adsorption on zeolite is several times lower.

Among the factors influencing on adsorption activity of zeolites for  $N_2$ , first of all, it is necessary to name the number of cations in zeolite and their availability to adsorbate molecules. Availability of cations to adsorption depends on features of crystal structure of zeolite, and also on the maintenance of zeolite water. Presence of water at air arriving on separation negatively affects on adsorption capacity and selectivity of adsorbents for nitrogen. However, in the literature there are data that the molecules of water entered from the outside in dehydrated zeolite X, influence adsorption for  $N_2$  less essentially, than residual water molecules in zeolite after its dehydration. It is caused by heterogeneity of the adsorption centers and water diffusion in zeolite. Besides, during dehydration of zeolite cations can be displaced from those positions in which they have been surrounded by water molecules, in positions near to the lattices inaccessible to  $N_2$  molecules, in particular, in cuboctahedrons and hexagonal prisms. Therefore the adsorption properties of zeolites for nitrogen depend very strongly on conditions of their preliminary preparation (activation) which should be spent especially carefully before loading of adsorbents to air-separation installation.

The activation purpose is zeolite reduction in a condition at which it shows enough high activity for nitrogen and the minimum activity for oxygen, thus the factor of nitrogen-oxygen mix separation has the greatest size. Search of optimum activation conditions carried out from use of experiment planning method. For an estimation of influence of such factors as temperature, speed and duration of heating, structure of blowing-off gas on process of separation, is used a complicated plan – the full factorial experiment  $2^4$  combined with one Latin square.

The results received according to plan have been used for research of parametrical sensitivity of the chosen technological indicators (a moisture content, capacity on nitrogen, capacity on oxygen, separation factor) to change of five factors, and definitions of a combination of values of the factors providing an optimum of an indicator in the investigated range. In connection with inconsistent influence of factors on the investigated indicators in work as the generalized criteria for definition of optimum conditions the scalar criterion of Germejera and distance to a so-called utopian (ideal) point (points in space of criteria in which all private criteria have the best values) are used. In the presented work errors of the chosen generalized criteria are defined, and the factorial analysis by these criteria is carried out, allowing defining optimum conditions of zeolites activation process.

## ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ НА ЦЕОЛИТЕ СаА

Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фrumкина, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия  
E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Изучению взаимодействия таких простых газов как водород и гелий с поверхностью твердых тел посвящено большое количество работ. За многие годы теоретических и экспериментальных исследований этой проблемы были найдены многие важные закономерности поведения молекул и атомов этих газов на межфазной границе.

В последние годы хроматография нашла широкое применение как метод быстрого и надежного анализа сложных смесей, включая анализ атмосферы планет и биологических жидкостей – гидролизатов генома человека, а также как метод изучения межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела фаз.

Большие успехи достигнуты в определении  $K_H$  - констант уравнения Генри, используемых для описания физической адсорбции молекул в области малых заполнений однородной поверхности углеродных и кремнеземных адсорбентов. В отличие от традиционных (статических) методов изучения адсорбции газов и паров в хроматографическом (динамическом) методе процесс адсорбции протекает в потоке газа-носителя. Обычно в качестве такого газа используют гелий или водород.

В настоящем сообщении обсуждены результаты хроматографического исследования адсорбции гелия и водорода на цеолите СаА при 298 К в токе аргона. Из времен удерживания гелия и водорода были определены значения  $V_R$  - удерживаемых объемов. Величины  $V_R'$  - исправленных удерживаемых объемов, равные  $V_R' = V_R - V_o$  и  $K_H$  имели отрицательные значения, что указывает на отрицательную адсорбцию водорода и гелия в потоке аргона на цеолите СаА. Вычислены значения полного содержания и коэффициентов распределения гелия и водорода между двумя фазами и изменения свободной энергии этих газов при адсорбции на цеолите СаА.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Киселев, Д.П. Пошкус, Я.И. Яшин. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986. 272 с.
2. Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит. 2009. 528 с.
3. А.В. Козин, А.А. Курганов. Хроматография на благо России. М.: Граница. 2007. С.184.
4. Ю.С. Другов, Л.А. Конопелько. Газохроматографический анализ газов. М. : МОИМПЕКС. 1995. 464 с.

## NEGATIVE ADSORPTION OF HYDROGEN AND HELIUM ON ZEOLITE CaA

N.A. Eltekova, Yu.A. Eltekov

*Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Leninsky prospect 31, Russia  
E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

The study of the interaction between the simple gas (hydrogen or helium) and solid surface has been considered in many publications. As the results of these investigations the crucial dependences have been founded for the behavior of gas molecules on the surface.

At present time the chromatography has found wide application not only as the analytical method for organic and biochemistry but as the method for the investigation of intermolecular interactions on the surface of solids.

The great success of gas-solid chromatography was obtained in determination of the thermodynamics characteristics of physical adsorption of gases at the low extents of surface coverage for carbon and silica adsorbents. In chromatographic column the adsorption process has occurred in the flow of gas-carrier (or mobile phase for liquid chromatography). Hydrogen and helium are typical gas-carrier.

Here it has been considered the results of chromatographic study on adsorption of hydrogen and helium on zeolite CaA using argon as a gas-carrier at 298 K. Henry constants, distribution coefficients and values of Helmholtz energy changes were calculated from experimental retention times. It was found that the flow-rate of hydrogen and helium in the zeolite CaA column was higher than the flow-rate of gas-carrier (argon). It was shown that the adsorption values and Henry constants have the negative signs. Argon molecules have filled the zeolite channels and formed enough strong adsorption bonds with the adsorption centers. The calculated distribution coefficients for adsorption isotherms of helium and hydrogen between zeolite and bulk phase were less the unity. The changes of Helmholtz energy for these gases at the adsorption on zeolite CaA at 298 K (argon is a gas-carrier) have the positive signs.

### REFERENCES

1. A.V.Kiselev, D.P.Poshkus, Ya.I.Yashin. Molecular basics of adsorption chromatography. M.: Khimia. 1986. 272 p.
2. Ya.I.Yashin, E.Y.Yashin, A.Y.Yashin. Gas chromatography. M.: TransLit. 2009. 528 p.
3. A.V.Kozin, A.A.Kurganov. Chromatography for the welfare of Russia. M.: Graniza. 2007. P.184.
4. Yu.S.Drugov, L.A.Konopelko. Gas-chromatography analysis of gases. M.: MOIMPEKS. 1995. 464 p.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ (НА ОСНОВЕ ТЭОС).**

О.В. Филистеев, А.В. Шаров, Б.С. Воронцов

640669, Россия, г. Курган, ул. Гоголя 25, ГОУ ВПО «Курганский государственный университет», E-mail: [filisteev.oleg@gmail.com](mailto:filisteev.oleg@gmail.com)

В докладе представлены результаты термогравиметрических исследований содержания воды во всех исследуемых образцах силикагелей (промышленных и синтезированных по золь-гель технологии) и измерений теплот смачивания этих образцов водой, этанолом, изопропанолом, бензолом и циклогексаном. Измерение теплот смачивания проводили при помощи калориметра с анизотропным датчиком теплового потока. В отличие от традиционно применяемого микрокалориметра типа Кальве, в данном калориметре для измерения берутся небольшие количества веществ для измерения (0,2 г адсорбента на 0,8 мл смачивающей жидкости), благодаря чему исключается механическое перемешивание суспензии и снижается влияние примесей в жидкости на точность эксперимента. В работе определены оптимальные условия для измерения теплот смачивания: размер частиц смачиваемого вещества и его необходимое количество и показана возможность использования данного калориметра для получения корректных, хорошо воспроизводимых значений теплот смачивания.

Параллельные термогравиметрические исследования содержания воды в образце и измерения теплот смачивания позволили определить температурные интервалы дегидратации и дегидроксилирования поверхности силикагелей. Описанные результаты измерения теплот смачивания хорошо согласуются с результатами исследования влияния термовакуумной обработки на форму изотерм сорбции паров воды и спиртов. Этот факт служит подтверждением заметного влияния состава гидратно-гидроксильного покрова силикагелей на их сорбционные свойства.

Температурные интервалы дегидроксилирования силикагелей смещаются в сторону меньших значений температур, по сравнению с таковыми для кварца и находятся в прямой зависимости от величины радиуса пор. С уменьшением  $r_n$  смещение температурных интервалов возрастает, что вероятно, связано со сближением силанольных групп внутри пор. Температурные интервалы дегидратации напротив смещаются в сторону более высоких температур по сравнению с кварцем, что можно объяснить увеличением адсорбционного потенциала удерживающего воду внутри пор.



**INFLUENCE OF THERMOVACUUM HANDLING ON SORPTION PROPERTIES  
OF THE SILICA GELS RECEIVED ON SOL-GEL METHOD  
(ON THE BASIS OF TEOS)**

O.V. Filisteev, A.V. Sharov, B.S. Vorontsov  
640669, Russia, Kurgan, Gogol's 25 street,  
GOU VPO «Kurgan state university» E-mail: [filisteev.oleg@gmail.com](mailto:filisteev.oleg@gmail.com)

In the report outcomes of thermo-grav researches of water content in all investigated samples of silica gels (industrial and synthesised on sol gel method) and measurements of wetting heats of these samples by water, ethanol, isopropyl alcohol, benzol and cyclohexane are presented. Measurement of wetting heats made by means of a calorimeter with the anisotropic transmitter of a heat flux. Unlike traditionally applied microcalorimeter of Kalve type, in the yielded calorimeter for measurement undertake small amounts of substances for measurement (0,2 g of adsorbent on 0,8 ml of a moistening liquid) thanks to what mechanical agitating of suspension is excluded and drop influence of impurities in a liquid on accuracy of experiment. In work optimum conditions for measurement of wetting heats are defined: Particle size of moistened substance and its necessary amount the possibility of use of the yielded calorimeter for deriving of correct, well reproduced values of wetting heats also is shown.

Parallel thermo-grav researches of water content in the sample and measurements of wetting heats have allowed to define temperature bands of dehydration and dehydroxilation of a silica gels surface. The described outcomes of measurement of wetting heats will well agree with outcomes of research of influence of thermovacuum handling on the form of sorption isotherms of water vapour and alcohol. This fact serves as acknowledgement of appreciable influence of composition of hydrated-gidroxo cover of silica gels on their sorption properties.

Temperature bands of dehydroxilation of silica gels are displaced towards smaller values of temperatures, in comparison with those for quartz and are in direct association on magnitude of pore width. With reduction  $r_n$  displacement of temperature bands increases, that is probable, is connected with coming together silanol groups in pores. Dehydration temperature bands are opposite displaced aside more heats in comparison with quartz that it is possible to explain magnification of the adsorptive potential keeping water in pores.

## АДСОРБЦИЯ АЦЕТОНИТРИЛА НА ФТОРИРОВАННЫХ ЛИОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПРИВИВКИ

О.П. Ткаченко\*, Л.М. Кустов\*, Н.К. Шония\*\*, М.С. Лагутова\*\*, О.Я. Таякина\*\*,  
Т.М. Рошина\*\*

\* *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва,  
Ленинский проспект, д. 47*

\*\* *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет*

*E-mail: ot@ioc.ac.ru; nkshonija@rambler.ru; 2474747@mail.ru*

В работе представлены результаты исследования свойств поверхности кремнезёмов, модифицированных монофункциональными силанами с разным числом атомов фтора в привитом радикале и с разной концентрацией привитых групп (таблица), методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и газовой хроматографии (ГХ). В качестве основного тестового соединений использовали ацетонитрил, молекула которого способна к образованию сравнительно прочных водородных связей и сильному электростатическому взаимодействию, но слабому дисперсионному. Предполагается, что ацетонитрил должен заметно реагировать как на наличие доступных для адсорбции остаточных ОН-групп на поверхности, так и на строение привитого полярного радикала.

Таблица. Обозначения и характеристики образцов (концентрация привитых групп ( $C$ ,  $\text{nm}^{-2}$ ), концентрация атомов фтора ( $N_F$ ,  $\text{nm}^{-2}$ ), удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ))

Образец	Модификатор	$C$	$N_F$	$S_{\text{уд}}$
$\text{C}_4\text{F}_9(2)$	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(n\text{-C}_4\text{F}_9)$	1.7	15.3	92
$\text{C}_6\text{F}_{13}(2)$	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(n\text{-C}_6\text{F}_{13})$	1.1	14.3	93
$\text{CF}_3$	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_3)$	2.0	6.0	95
$\text{C}_3\text{F}_7$	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3(n\text{-C}_3\text{F}_7)$	2.4	16.8	84
$\text{C}_6\text{F}_{13}$	$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3(n\text{-C}_6\text{F}_{13})$	2.1	27.3	82

Показано, что в ИК-спектрах фторкремнезёмов, независимо от плотности прививки, отсутствуют полосы поглощения (п.п.) свободных силанольных групп. В ИК-спектрах фторкремнезёмов с невысокой плотностью прививки ( $1.1 - 1.7 \text{ nm}^{-2}$ ) в районе валентных колебаний ОН-групп наблюдается полоса при  $3705 \text{ cm}^{-1}$ , а в районе составных тонов – полоса при  $4528 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям возмущённых водородной связью ОН-групп. При адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  в ИК-спектре появляются п.п., характерные для  $\text{C}\equiv\text{N}$  валентных колебаний ( $2270\text{-}2273 \text{ cm}^{-1}$ ) в молекуле  $\text{CD}_3\text{CN}$ , адсорбированной на кислотных центрах. Эти центры обладают слабой кислотностью: голубой сдвиг п.п.  $\text{C}\equiv\text{N}$  при адсорбции ацетонитрила на них составляет  $17\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению с п.п. в газовой фазе ( $2253 \text{ cm}^{-1}$ ). Анализ ИК-спектров этих фторкремнезёмов приводит к выводу о том, что сила БКЦ на них практически одинаковая: красный сдвиг п.п. при  $3705 \text{ cm}^{-1}$  составляет  $279\text{-}282 \text{ cm}^{-1}$ . В случае фторкремнезёмов с высокой плотностью прививки ( $2.0 - 2.1 \text{ nm}^{-2}$ ), близкой к «предельной», красный сдвиг п.п. ОН-групп при адсорбции  $\text{CD}_3\text{CN}$  ниже ( $240\text{-}242 \text{ cm}^{-1}$ ). Следовательно, ОН-группы низкоплотных образцов обладают большей адсорбционной активностью по отношению к ацетонитрилу, чем высокоплотных, что согласуется с результатами ГХ эксперимента: в широкой области температур величины адсорбции ацетонитрила уменьшаются в ряду:  $\text{C}_6\text{F}_{13}(2) \approx \text{C}_4\text{F}_9(2) > \text{CF}_3 > \text{C}_3\text{F}_7 \approx \text{C}_6\text{F}_{13}$ .

## ADSORPTION OF ACETONYTRILE ON FLUORINATED LYOPHOBIC SILICAS WITH VARIED GRAFTING DENSITY

O.P. Tkachenko\*, L.M. Kustov\*, N.K. Shoniya\*\*, M. S. Lagutova\*\*, O.Ya. Tayakina\*\*,  
and T.M. Roshchina\*\*

\*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991 Moscow, Russia

\*\*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow,  
Russia

*E-mail: ot@ioc.ac.ru; nkshonija@rambler.ru; 2474747@mail.ru*

The surface characterization of silicas modified with monofunctional silanes contained different amount of fluorinated organic compounds was studied by diffuse reflectance infrared Fourier transformed spectroscopy (DRIFT) and gas chromatography (GC). The probe molecule CD<sub>3</sub>CN was used for the acid sites characterization. Because acetonitrile forms relatively robust hydrogen bonds and capable to strong electrostatic but low dispersive interaction it was supposed that CD<sub>3</sub>CN will response to presence of accessible residual OH-groups and grafted polar radical structure as well.

Table. Samples description and parameters (grafted groups ( $C$ , nm<sup>2</sup>) and fluorine atom ( $N_F$ , nm<sup>2</sup>) concentrations, and specific surface area ( $S$ , m<sup>2</sup>/g))

Sample	Modifier	$C$	$N_F$	$S$
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> (2)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> )	1.7	15.3	92
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> (2)	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	1.1	14.3	93
CF <sub>3</sub>	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )	2.0	6.0	95
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> )	2.4	16.8	84
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> )	2.1	27.3	82

IR study shown the lack of bands characteristic of free silanols independent on grafting density and presence of bands at 3705 and 4528 cm<sup>-1</sup> belong to stretching and composite vibration of OH-groups disturbed by hydrogen bond on the surface of fluorinated silicas with low grafting density (1.1 – 1.7 nm<sup>2</sup>). CD<sub>3</sub>CN adsorption on acid sites results in the rise of the band at 2270-2273 cm<sup>-1</sup> attributed to C≡N stretching vibration. These sites possess low acidity: blue shift of above cited band is 17-20 cm<sup>-1</sup> as compared to gas phase (2253 cm<sup>-1</sup>).

In addition it was found that the strength of BAS on the surface of these samples is identical: the band at 3705 cm<sup>-1</sup> shifted on 279-282 cm<sup>-1</sup> to lower wave number after CD<sub>3</sub>CN adsorption. At the same time acetonitrile adsorption on the surface of fluorinated silicas with high (near limited) grafting density (2.0 – 2.1 nm<sup>2</sup>) results in lower red shift of OH-band (240-242 cm<sup>-1</sup>).

Therefore OH-groups of silicas with low grafting density possess higher adsorption activity to CD<sub>3</sub>CN than silicas with high grafting density. IR data are agreed with GC data indicate that CD<sub>3</sub>CN adsorption value (in wide temperature range) decreases in series:

C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>(2) ≈ C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(2) > CF<sub>3</sub> > C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> ≈ C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>.

## РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова, Н.Ф. Пономарева, В.Д. Буханов,  
Е.А. Соловьева

*НИУ «Белгородский государственный университет», 308015, г. Белгород,  
ул. Победы, 85, E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru, nataliavolovicheva@gmail.com*

Разработка эффективных комплексных сорбционно активных препаратов на основе природных материалов в настоящее время является перспективным научным направлением, имеющим также существенное практическое значение. Настоящая работа направлена на изучение вещественного состава и сорбционных характеристик полученной нами цинковой формы наноструктурного монтмориллонита. В качестве матрицы при модифицировании использовали природную глину месторождения Поляна Белгородской области. По минералогическому составу выбранную в качестве сырьевого материала глину можно классифицировать как полиминеральную с преобладающей монтмориллонит-гидроалюминатной составляющей. Достаточно высокое содержание оксидов кальция (5,53 масс. %) и железа (5,81 масс.%) указывает на присутствие кальций-железистой формы монтмориллонита в составе глины. В качестве модифицирующих агентов использованы хлорид и сульфат цинка. Процесс обработки глины заключался в воздействии на твердое вещество раствором соли (соотношение глина : модифицирующий агент ( $Me^{2+}$ ) составляет 10 : 1), при постоянном перемешивании и нагревании в течение 3 часов. По окончании процесса готовый продукт отмывали от сульфат- либо хлорид-ионов, высушивали, измельчали и использовали для дальнейших исследований. Методами рентгеноспектрального и энергодисперсионного анализов выявлено, что при обработке глины предложенным способом содержание ZnO в образце составляет порядка 15 масс. %. Изначально в химическом составе природного образца оксида цинка не было. При анализе рентгеновских порошковых дифрактограмм и электронных микрофотографий установлено наличие характерных фаз в минералогическом составе модифицированного образца, а именно: монтмориллонита, кварца, мусковита, кальцита, гейландита. Это свидетельствует о сохранении минералогического состава в процессе солевой обработки.

При изучении сорбционных свойств модифицированного препарата по отношению к ионам  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  установлено, что разработанный материал способен очищать модельные водные растворы от ионов указанных тяжелых металлов на 92 – 94% уже в первые 3 минуты эксперимента (начальная концентрация ионов 0,1 ммоль/л). К модифицированной Zn-форме глины определена чувствительность кишечной палочки, сальмонелл и стафилококков. На основании проведенного исследования показано, что цинковая форма сорбента в концентрации 100 и 50 мг/мл соответственно цидно действует на эшерихий и сальмонелл. На стафилококки данная форма сорбента оказывала только бактериостатическое действие.

Таким образом, разработанная цинковая формы модифицированной монтмориллонит содержащей глины обладает комплексным сорбционным действием. Предлагаемый препарат позволяет не только снижать концентрацию ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ , но и обладает бактериостатическим действием, в том числе препятствует фиксации кишечной палочки на эпителиальных клетках (не допуская их дальнейшего размножения).

*Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., гос. контракты № 16.740.11.0340 и №16.740.11.0168.*

## REMOVAL OF HEAVY METALS IONS FROM WATER WITH ADSORPTIVE MEMBRANES

I.V. Melnyk, R.P. Pogorilyi, V.M. Kochkodan, Yu.L. Zub  
*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov str., Kyiv 03164 Ukraine e-mail: [zub\\_yuriy@isc.gov.ua](mailto:zub_yuriy@isc.gov.ua)*

Faced with more and more stringent environmental regulations, nowadays heavy metals are the priority pollutants of surface and ground waters. Water contamination with these compounds is becoming one of the most serious environmental problems because of the toxic nature of the heavy metal ions, even at low trace levels. Many heavy metal ions, such as mercury, cadmium, lead, nickel and chromium, are known to be very toxic or carcinogenic. Many methods that are being used to remove heavy metal ions from water include chemical precipitation, ion-exchange, adsorption, flotation, etc. However, very often these methods are not cost effective and contribute to other problems such as sludge disposal and extra chemical injection. Therefore, the development of novel efficient technologies for surface, ground and wastewater purification from heavy metals is still urgent problem.

In order to treat better the diluted streams containing heavy metals, membrane separation, particularly reverse osmosis (RO) may be used. However RO membranes are not selective and do not permit the selective removal of a target species from complex polycomponent aqueous solutions. Additionally RO membranes characterize with low water fluxes and consumes a significant amount of energy due to the dense polymer structure of these membranes. Membranes with larger pores, such as microfiltration and ultrafiltration can provide higher water fluxes, but these membranes usually do not have the capability to retain metal ions because the pore sizes of these membranes are too large and the surfaces of the membranes are inert.

In this study novel adsorptive ultrafiltration membranes capable of selective binding of heavy metals (Hg, Cd, Ag) were prepared via deposition of selective layer of functionalized nanoporous silica on the surface of microfiltration  $Al_2O_3$  based membranes. Using this approach the special binding sites capable of efficient selective binding of target ion species were formed in the nanoporous silica layer. The degree of membrane modification was calculated from the difference in weight between the modified membrane sample with the deposited silica layer and the initial sample.

The modified membranes with different degrees of modification were obtained at various conditions of synthesis of functionalized nanoporous silica layer. The selective properties of obtained membranes were evaluated by measuring their ability to bind heavy metals ions from aqueous solutions. The filtration experiments were carried out using a special designed experimental membrane cell. 0.01-0.02 M aqueous solutions of heavy metals were pumped through the cell under the operation pressure of 0.01-0.05 MPa. Sorption values were evaluated from the difference in solute concentration between the permeate and the feed probes. The concentration of heavy metals in the probes were determined with atomic-adsorption method.

The procedure of preparation of composite adsorptive membranes was optimized using IR spectroscopy, BET and scanning electron microscopy data. It was shown that under optimal conditions the developed membrane samples capable to high specific binding (up to 90-95%) of target heavy metals from water.

The authors expressed gratitude to SFFR of Ukraine (Project No F41/104-2011) for the financial support of the research.

## УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

А.А. Яковлева, Во Дай Ту

*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83*

[ayakov@istu.edu](mailto:ayakov@istu.edu)

Глины являются сырьевой базой для предприятий многих видов промышленности. В Иркутской области располагаются почти все виды глин: легкоплавкие, тугоплавкие, огнеупорные и др. Несмотря на широкое применение, эти глины мало исследованы с точки зрения коллоидно-химических характеристик, не оценена взаимосвязь между устойчивостью их суспензий и особенностями кристаллического строения минералов.

Цель работы – исследование влияния некоторых электролитов на устойчивость водных полидисперсных суспензий глинистых минералов, расположенных в Иркутской области: каолинит Никольского месторождения (НМ), каолинит с небольшим содержанием монтмориллонита Трошковского месторождения (ТМ), смешанослойный монтмориллонит-мусковит Слюдянского месторождения (СМ).

Порог коагуляции ( $\gamma$ ) электролитов определен визуально по образованию хлопьев в суспензиях (табл.).

**Таблица – Значения порога коагуляции**

Глина	$\gamma$ , ммоль/л			Показатель степени $\alpha$ ( $\gamma \sim 1/z^\alpha$ )
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
ТМ ( $r_{\text{сред}} = 500$ нм)	2,500	0,350	0,018	4,44
НМ ( $r_{\text{сред}} = 550$ нм)	2,250	0,550	0,005	5,29
СМ ( $r_{\text{сред}} = 230$ нм)	7,936	0,317	0,014	5,76

Энергия взаимодействия между двумя частицами глинистых минералов в зависимости от их расстояния в разных дисперсных системах рассчитана по теории ДЛФО, в частности, показан пример для частиц каолинита НМ при добавлении Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с разной концентрацией.

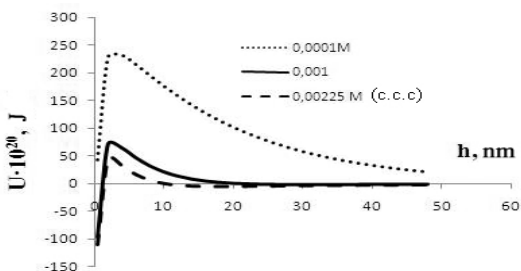


Рис. Кривые энергии взаимодействия частиц каолинита НМ при разных концентрациях Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Тип кристаллической решетки минералов и дисперсность влияют на устойчивость суспензий. Изучено влияние концентрации электролитов и вида противоиона: для всех типов глин с повышением концентрации электролитов устойчивость суспензий понижается, при этом потенциальные кривые энергии для пороговых концентраций коагулирующих ионов располагаются ниже, но все-таки в положительной области. Наибольшее влияние на устойчивость суспензий оказывает катион алюминия.

## THE STABILITY OF CLAY MINERAL SUSPENSIONS BASED ON SOME DEPOSITS OF THE IRKUTSK REGION

A.A. Yakovleva, Vo Dai Tu

*National research Irkutsk state technical university, 664074, 83 Lermontova st., Irkutsk city  
E-mail: ayakov@istu.edu*

Clays are raw materials for many branches of industry. Almost all kinds of clays can be found in Irkutsk region as low-melting, high-melting, refractory, etc. In spite of wide application of Irkutsk region clays, they have not been popularly studied in viewpoint of colloid-chemical characteristics; the interaction between stability of their suspensions with the peculiarities of their crystal structure has not been investigated.

The aim of our work is to study the influence of some electrolytes on the stability of aqueous polydisperse suspensions of clay minerals located in the Irkutsk region: kaolinite of Nikolsky deposit (NK), kaolinite with a low content of montmorillonite of Troshkovsky deposit (TK), mixed-layer montmorillonite-muscovite of Slyudyansky deposit (SMM).

The critical coagulation concentration (c.c.c.) of electrolytes was determined visually by the formation of flakes in the suspensions (Table).

**Table – Critical coagulation concentration of electrolytes**

Clay	c.c.c., mmol/l			Exponent $\alpha$ ( $\gamma \sim 1/z^\alpha$ )
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
TK ( $r_{\text{ave}} = 500$ nm)	2.500	0.350	0.018	4.44
NK ( $r_{\text{ave}} = 550$ nm)	2.250	0.550	0.005	5.29
SMM ( $r_{\text{ave}} = 230$ nm)	7.936	0.317	0.014	5.76

The interaction energy between two particles of clay minerals depending on their distance in various dispersed systems was estimated according to DLVO theory. In particular, the interaction energy of NK particles in sodium sulfate media was given (Fig.).

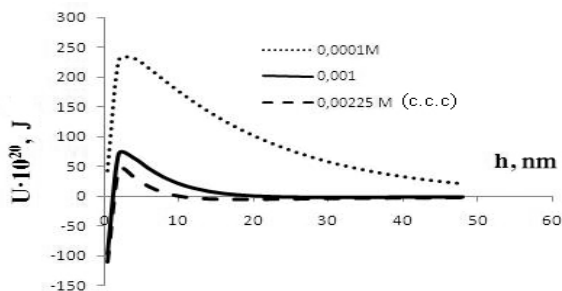


Fig. The interaction energy curves of NK particles in sodium sulfate media

The type of crystal lattice of minerals and the dispersibility affect the stability of suspensions. The influence of electrolyte concentration and type of counterion were studied: for all kinds of clays, the stability of suspensions decreased when increasing electrolyte concentration, and the potential energy curves for the critical coagulation concentration were lowest, but they were still in the positive area. The aluminum cation has the greatest influence on the stability of suspensions.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

О.А. Камалян<sup>1</sup>, А.В. Степанян<sup>2</sup>, А.В. Саргсян<sup>2</sup>, В.А. Саркезиян<sup>1</sup>, Т.О. Камалян<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Армения, 0025 Ереван, ул. А. Манукяна 1  
<sup>2</sup>Арацхский государственный университет, НКР, Степанакерт, ул. М.Гюша 5,  
E-mail: kamalyan@ysu.am

Про влияние магнитного поля на людей, животных, растений и различные химические процессы известно давно [1]. Вместе с тем в литературе почти отсутствуют более или менее приемлемые объяснения механизма этого влияния. Наиболее часто для этой цели принято проведение исследований электропроводности, плотности, поверхностного натяжения среды, находящейся под воздействием как постоянного, так и переменного магнитного поля. Однако из-за малых величин наблюдаемых изменений этих характеристик, которые обычно находятся в пределах ошибки измерений, ни один из указанных методов не нашел широкого применения. Учитывая, что текстурные характеристики пористых кремнезёмов, полученные золь-гель способом, сильно зависят от состояния дисперсной среды и очень чувствительны к их изменениям [2], нами предпринята попытка изучения влияния переменного магнитного поля на формирование текстуры кремнезёмов. Для более надежного определения удельных поверхностей полученных кремнезёмов, вместо общепринятого и термодинамически не корректного уравнения БЭТ, нами использовано уравнение полимолекулярной адсорбции Арановича [3].

На основании результатов предварительных исследований, часть из которых приведены в таблице, в некоторых случаях влияние переменного магнитного поля на формирование текстуры кремнезёмов весьма существенно. Наиболее ярко это проявляется у образцов, полученных в магнитных полях с частотами 40 и 50 герц соответственно. Причем, если при частоте магнитного поля в 50 Гц удельная поверхность кремнезёма в сравнении с образцом 1 увеличивается почти на 75%, то при 40 Гц она, наоборот, уменьшается на 35 %. Образец, полученный при частоте 40 Гц, сильно отличается также по удельному адсорбционному объёму и по расположению максимуму на кривой распределения пор по размерам.

Следовательно можно констатировать, что незначительные изменения свойств дисперсной среды, происходящие под влиянием магнитного поля, могут привести к ощутимым изменениям текстурных параметров силикагелей, синтезированных в переменном магнитном поле золь-гель методом. Всестороннее изучение этого процесса может, в конечном счете, способствовать пониманию механизма влияния магнитного поля на химические и биологические процессы, протекающие в водных средах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физикохимические процессы в магнитном поле, Томск, 1988, 128 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезёма, М.: Мир, 1982, ч. 1/2, 1127 с.
3. Aranovich G.L., Donohue M.D. A New Approach to Analysis of Multilayer Adsorption//J. of Coll. And Inter. Science, 1995, v. 173, P. 515-520.



## THE FEATURES OF THE TEXTURE CHARACTERISTICS OF SILICAS RECEIVED WITH SOL-GEL METHOD IN ALTERNATING MAGNETIC FIELD

O.A. Kamalian<sup>1</sup>, A.V. Stepanyan<sup>2</sup>, A.V. Sargsyan<sup>2</sup>, V.A. Sarkeziyan<sup>1</sup>, T.O. Kamalian<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Yerevan State University, 1 Alek Manoogian st. Yerevan Armenia, 0025*  
<sup>2</sup>*Artsakh State University, 5 M.Gosh st. Stepanakert, Nagorno-Karabakh,*  
*E-mail: kamalyan@ysu.am*

The influence of magnetic fields on humans, animals, plants and various chemical processes is known for a rather long [1]. However, there are very small the more or less acceptable explanations of the mechanism of these phenomena in the literature. For this purpose studies of electrical conductivity, density and surface tension of the medium under influence of both constant and variable magnetic fields are most frequently made. However, due to the small amounts of the observed changes in these characteristics, which usually are located within the measurement error ranges none of these methods have become wide applicable. Taking in consideration that the textural characteristics of porous silica received by sol-gel method strongly depend on the state of the dispersion medium, and are very sensitive to their changes [2], we have attempted to study the effect of alternating magnetic field on the texture formation of silicas.

For a more reliable determination of specific surfaces of the received silicas we have used Aranovich [3] multi-molecular adsorption equation instead of BET equation which is conventional and thermodynamically not accurate.

Based on the results of initial studies, some of which are listed in the table, in some cases the influence of an alternating magnetic field on texture formation of silicas is essential. This is most clearly observed in the samples received in magnetic fields having frequencies of 40 and 50 Hz respectively. So if the specific surface of silica at 50 Hz in comparison with sample 1 increases by almost 75%, at 40 Hz- the contrary, it decreases by 35%. The sample received at 40 Hz, strongly differs by the specific adsorption on the volume and location of the maximum on the curve of size distribution of porous.

No	The frequency of magnetic field in Hertz	S, m <sup>2</sup> /g	V <sub>g</sub> , cm <sup>3</sup> /g	d <sub>max.</sub> , Å
1	com. arr.	192	452	76
2	20	172	560	55, 90
3	30	170	479	80
4	40	120	250	210
5	50	335	433	40

Therefore it can be stated that the insignificant changes of properties of the dispersed medium may lead to significant changes of textural parameters of silica gels synthesized by the sol-gel method in an alternating magnetic field. Comprehensive study of this process may ultimately contribute to understanding the mechanism of influence of the magnetic field on the chemical processes occurring in aquatic environments.

### REFERENCES

1. Mokrousov G. M, Gorlenco N.P. Phikochimical processes in a magnetic field, Tomsk, 1988, 128 p..(in Russian).
2. Iler R.K. The Chemistry of silica, M.: " Mir", 1982, ah. 1/2, 1127 p. (in Russian).
3. Aranovich G.L., Donohue M.D. A New Approach to Analysis of Multilayer Adsorption//J. of Coll. And Inter. Science, 1995,v.173, P. 515-520

## ПРИРОДА МОЛЕКУЛ АДсорБЯТОВ И КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В ПОРАХ ЛИОФОБИЗОВАННОГО МЕЗОПРИСТОГО АДсорБЕНТА

Н.К. Шония<sup>\*</sup>, Т.М. Рощина<sup>\*</sup>, О.Я. Таякина<sup>\*</sup>, А.Yu. Fadeev<sup>\*\*</sup>, F. Bernardoni<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>\*\*</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, USA  
E-mail: nkshonija@rambler.ru, 2474747@mail.ru

Значительный интерес, проявляемый в последние десятилетия к синтезу и исследованию мезопористых мезофазных материалов, в первую очередь, связан с возможностью их эффективного использования для решения ряда технологических задач в таких важных отраслях как катализ и адсорбция, биомедицина и производство лекарственных препаратов, а также в области быстроразвивающихся нанотехнологий. В то же время эти высокоструктурированные материалы, очевидно, могут быть полезны в качестве модельных адсорбентов для изучения поверхностных явлений в пористых системах в зависимости от природы адсорбирующихся молекул и химии поверхности.

С целью изучения изменений в адсорбционных свойствах, происходящих при лиофобизации поверхности мезопористых кремнезёмов, и их зависимости от природы молекул в работе измерены полные изотермы адсорбции-десорбции молекул азота, бензола и гексана на поверхности кремнезёмов SBA-15 – исходного ( $d_{\text{пор}}=9$  нм) и химически модифицированного монофункциональным перфторгексилсиланом SBA-15-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (плотность прививки - 0.75 групп/нм<sup>2</sup>). Для оценки роли параметров пористой структуры полученные изотермы адсорбции бензола и гексана сопоставлены с аналогичными данными для исходного ( $d_{\text{пор}}\leq 50$  нм) и модифицированного кремнезёмов SBA-15 с близкой плотностью прививки SiO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> (1.1 групп/нм<sup>2</sup>).

Показано, что, несмотря на заметное снижение величин адсорбции углеводородов, происходящее при модифицировании изученных кремнезёмов во всем интервале давлений, при данных значениях плотности прививки практически не изменяется полярность фторированной поверхности по отношению к паре бензол-гексан, что находит свое подтверждение и в газохроматографических данных.

Однако в области капиллярно-конденсационного гистерезиса наблюдаются существенные различия в ходе изотерм адсорбции, связанные как с химией поверхности адсорбентов, так и с природой молекул адсорбатов. Наиболее ярко они выражены в случае тонкопористого образца SBA-15-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>. Для бензола и гексана на фторированной поверхности SBA-15-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub> наблюдается резкое смещение петли гистерезиса в область более высоких значений давления. Это смещение зависит от природы молекул - у гексана оно заметно меньше, чем у бензола, а у азота практически отсутствует и, в целом, коррелирует с поверхностным натяжением этих адсорбатов  $\sigma_{\text{N}_2} < \sigma_{\text{C}_6\text{H}_{14}} < \sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}$  и, следовательно, со снижением смачиваемости фторсодержащей поверхности в этом ряду.

Полученные данные использованы для полуэмпирической оценки углов смачивания в изученных системах адсорбат-адсорбент.

## NATURE OF MOLECULES OF ADSORBATES AND CAPILLARY CONDENSATION IN PORES OF LYOPHOBIC MESOPOROUS ADSORBENT

N.K. Shoniya\*, T.M. Roshchina\*, O.Ya. Tayakina\*, F. Bernardoni\*\* and A.Y. Fadeev\*\*  
\*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russia

\*\*Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, 07079 NJ, USA  
E-mail: nkshonija@rambler.ru, 2474747@mail.ru

Considerable interest shown last decades to synthesis and research of mesoporous mesophase materials, first of all, is connected with possibility of their effective utilisation for the decision of some technological problems in such important areas as catalysis and adsorption, biomedicine and manufacture of medical products, and also in area of quickly developing nanotechnologies. At the same time these highly structured materials, obviously, can be useful as modelling adsorbents for studying the superficial phenomena in porous systems depending on the nature of adsorbed molecules and surface chemistry.

To study changes of the adsorption properties occurring at lyophobicization of mesoporous silicas and their dependence on molecules nature, full adsorption-desorption isotherms of nitrogen, benzene and hexane on a surface of silicas SBA-15 – initial ( $d_{\text{pore}}=9\text{nm}$ ) and chemically modified by monofunctional fluorohexyl ( $(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ ) SBA-15- $\text{C}_6\text{F}_{13}$  (grafting density -  $0.75 \text{ group/nm}^2$ ) are measured. For an estimation of a role of porous structure parametres received adsorption isotherms of benzene and hexane are compared with the similar data for initial ( $d_{\text{pore}}\leq 50\text{nm}$ ) and modified silicas C-120 with close grafting density  $\text{SiO}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$  ( $1.1 \text{ group/nm}^2$ ).

It is shown that despite apparent decrease in sizes of adsorption of hydrocarbons in all interval of pressure, occurring when modifying studied silicas, the polarity of the fluorinated surface in relation to pair benzene - hexane practically does not change at the given sizes of grafting density, that finds the acknowledgement also in gas-chromatographic data.

However essential distinctions are observed in the area of capillary-condensating hysteresis during isotherms of adsorptions defined both by the nature surfaces and by molecules of adsorbates. They are also strongly pronounced in a case of narrow-pored sample SBA-15- $\text{C}_6\text{F}_{13}$ . For benzene and hexane on the fluorinated surface of SBA- $\text{C}_6\text{F}_{13}$  sharp displacement of a hysteresis loop in area of higher values of pressure is observed. This displacement depends by nature molecules: it's much less at hexane, than at benzene, and is practically absent at nitrogen and, as a whole, correlates with a superficial tension of these adsorbates  $\sigma_{\text{N}_2} < \sigma_{\text{C}_6\text{H}_{14}} < \sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}$  and, hence, with wettability decrease of fluorinated surfaces in this number.

The obtained data is used for semiempirical calculation of corners of wetting in the studied systems adsorbat-adsorbent.

## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ СИЛИКАГЕЛЕЙ

А.В. Шаров, О.В. Филистеев

ГОУ ВПО «Курганский государственный университет», г. Курган

640669, г. Курган, ул. Гоголя 25

*filisteev@kgsu.ru*

Известно, что моноэтаноламин (МЭА) взаимодействует с терминальными группами силикагелей с образованием сложноэфирной связи. Несмотря на достаточно низкую гидролитическую устойчивость, силикагели, модифицированные МЭА, благодаря простоте получения, могут найти применение, например, в экспресс-анализе вод. В работе исследованы протолитические свойства силикагелей, модифицированных МЭА, а так же рассмотрена возможность их применения в экспресс-определении жесткости воды.

Исследуемые образцы получали пропиткой прокаленных при 150°C до постоянной массы промышленных силикагелей КСКГ и КСМГ (удельная поверхность по данным адсорбции азота – 232 м<sup>2</sup>/г и 460 м<sup>2</sup>/г соответственно) из безводного моноэтанолamina. Полученные поверхностные структуры устойчивы к гидролизу при pH = 8 минимум в течение 120 мин. Для получения силикагелей с разной плотностью прививки МЭА (38 образцов) варьировались температура и время процесса. Адсорбцию ионов водорода изучали методом одной навески в среде 1 М раствора KCl с индикацией pH иономером И-500 со стеклянным индикаторным электродом при температуре 25°C.

Изотермы адсорбции ионов водорода на модифицированных силикагелях, относящиеся к I типу по классификации Брунауэра, обрабатывали с применением уравнения Лэнгмюра и (вследствие энергетической неоднородности) модели непрерывного распределения констант. Десятичные логарифмы кажущихся констант протонирования, определенные данными методами, находятся в пределах  $6,20 \pm 0,09 - 7,31 \pm 0,13$  для разной поверхностной концентрации МЭА. Связь кажущейся константы равновесия с плотностью прививки моноэтанолamina так же является следствием энергетической неоднородности привитых аминогрупп. Низкие величины констант протонирования по сравнению с таковой для раствора МЭА ( $lgK = 9,25$ ) являются следствием известного взаимодействия привитых аминогрупп с силанольными группами поверхности силикагелей.

Полученные данные позволили применить некоторые образцы силикагелей в простом устройстве экспресс-анализа жесткости воды.

## THE PROTOLYTIC PROPERTIES OF THE SILICA GELS MODIFIED BY MONOCOLAMINE

A.V. Sharov, O.V. Filisteev  
GOU VPO «Kurgan state university», Kurgan  
640669, Kurgan, Gogol's street 25  
filisteev@kgsu.ru

It is known, that monocolamine (MEA) interreacts with terminal groups of silica gels with ester group formation. Despite low enough hydrolytic stability, the silica gels modified MEA, thanks to simplicity of deriving, can find application, for example, in proximate analysis of waters. In operation the protolytic properties of the silica gels modified MEA and as the possibility of their application in water hardness express definition is considered are explored.

Explored samples received imbibition incinerated at 150°C to a constant mass of industrial silica gels KSKG and KSMG (specific surface according to nitrogen adsorption - 232 m<sup>2</sup>/g and 460 m<sup>2</sup>/g accordingly) from anhydrous monocolamine. The received superficial structures are inconvertible against hydrolysis at pH = 8 minimum within 120 minutes. For deriving of silica gels with a different denseness of graft MEA (38 samples) the temperature and process time varied. Adsorption of hydrions studied a method of one shot in the environment of 1 M of solution KCl with indication pH ionomer I-500 with a glass indicator electrode at temperature 25°C.

Adsorption isotherms of hydrions on the modified silica gels, to falling into 1 type on classification Brunauer, treated with application of equation Langmur and (owing to energy heterogeneity) models of continuous allocation of constants. Decimal logarithms of apparent constants, spotted by the yielded methods, are within  $6,20 \pm 0,09$  -  $7,31 \pm 0,13$  for different surface concentration MEA. Connection of an apparent equilibrium constant with a denseness of a graft of monocolamine as is a consequence of energy heterogeneity of graft amino groups. Low magnitudes of constants in comparison with that for solution MEA ( $lgK = 9,25$ ) are a consequence of known interaction of graft amino groups with silanol groups of a surface of silica gels.

The obtained data have allowed to apply some samples of silica gels in the simple device of proximate analysis of water hardness.

## ДЕФОРМАЦИЯ Со-МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИ АДсорБЦИИ БЕНЗОЛА

С.З. Муминов

*Институт общей и неограниченной химии Академии наук Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77а, e-mail: subx39@rambler.ru*

Цеолитовые, углеродные и другие виды адсорбентов, обладающие довольно жесткой структурой и слоистые алюмосиликаты в процессе адсорбции газов и паров подвергаются деформации [1-3]. Деформация цеолитов, активных углей намного меньше, чем деформация слоистых глинистых минералов. Первое сведение об относительной деформации глинистого адсорбента приведено в работе [4]. Известны фундаментальные исследования адсорбционной деформации оранозамещенных форм слоистых алюмосиликатов [5].

В работе исследована адсорбционная деформация Со-формы монтмориллонита, дегидратированного вакуумированием при 293 (I) и 423К (II).

Образец I при малых относительных давлениях ( $P/P_s$ ) обладает высокой адсорбционной способностью [6], что характерно для микропористых адсорбентов. Объем микропор образца I  $W_o=0.141 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг (общий объем пор  $0.189 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг), что составляет 75% от  $V_s$ .  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Al^{3+}$  формы монтмориллонита после вакуумирования при 293К удерживают еще много связанной воды, которая способствует адсорбции  $C_6H_6$ . Изучение адсорбции бензола на образцах I и II позволит выяснить роль связанной воды в адсорбционном взаимодействии.

Дилатометрическая установка, использованная в работе описана в [7]. Как следует из зависимости относительной деформации ( $\eta$ ) от  $P/P_s$  I образец подвергается сильной деформации при малых  $P/P_s$ . При  $P/P_s \sim 0.1$   $\eta$  достигла  $\sim 4\%$ . В пределах  $P/P_s=0.1-0.8$   $\eta$  повышалась примерно на 3%. При  $P/P_s > 0.8$   $\eta$  снова возрастала и при  $P/P_s=0.95$  достигла 11.74%. Относительная деформация образца I положительна во всем интервале  $P/P_s$ . Можно предположить, что первая порция молекул бензола внедряясь в межслойное пространство вступает во взаимодействие с обменными ионами через молекулу воды, вызывая ослабление стягивающей силы слоев.

Дегидратация при 423К вызывает уменьшение влаги гидратирующей ионы  $Co^{2+}$ . В области  $P/P_s < 0.3$   $\eta$  II образца отрицательна. Вода, остающаяся в структуре после дегидратации при 423К прочно удерживается ионами  $Co^{2+}$ . Это вызывает раздвижение соседних силикатных слоев на расстояние доступное молекулам бензола. С относительных давлений 0.25 до насыщения  $\eta$  положительно.

Различие в  $\eta$  образцов I и II считаем обусловленным этими факторами. Относительная деформация образца II при насыщении на порядок меньше, чем деформация I образца.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Meehan F.T.//Poc.Roy. Soc. 1927. A115. P.199-204.
2. Фомкин А.А./ Актуальные пробл.теор.адс., пористости и адсорбционной селективности/ Матер.XIV Всерос.симп. 2010. Москва-Клязьма. С.23.
3. Фомкин А.А., Пулин А.Л.// Изв. АН. Сер.хим. 1999. №10. С.1887.
4. Фомкин А.А., Муминов С.З., Пулин А.Л., Гусаева И.М./ Тез. Докл. VII Межд. конф. по теор. вопр. адсорбции. М.: Наука. 1990. С.151-156.
5. Твардовский А.В., Тарасевич Ю.И., Жукова А.И., Фомкин А.А., Серпинский В.В.// Изв. АН. Сер. хим. 1992. №9. С.1979.
6. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А.// Узб. хим. журн. 1989. №2. С.11-14.
7. Твардовский А.В., Фомкин А.А., Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Серпинский В.В., Гусаева И.М.// Изв. АН. Сер. хим. 1992. №6. С.1270.

## HEATS OF *n*-HEXANE AND *n*-HEPTANE VAPOR ADSORPTION ONTO POLYHYDROXYALUMINUM MONTMORILLONITE

S.Z. Muminov, D.A. Khandamov

*Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan,  
77a, Mirzo Ulugbek street, 100170, Tashkent, e-mail:subx39@rambler.ru*

This work investigates the adsorption and heats of adsorption vapors of *n*-hexane and *n*-heptane on polyhydroxyaluminum montmorillonite (PHAM) fired at different temperatures. The object of study was Navbakhor bentonite, which consists predominantly of sodium montmorillonite. PHAM was prepared by treating a 3% suspension of bentonites with a solution of aluminum hydrochloride the molar ratio was OH/Al = 2.37. A solution with such basic properties ensures the formation of a complex with seven-charge cations  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . According to the results from X-ray analysis, the basal interplanar distance in PHAM is 1.835 nm; the distance between neighboring basal planes along axis *c* is,  $\Delta d_{001} = 0.895$  nm; and heating to 773 K leads to a 20% reduction in  $\Delta d_{001}$ . The slot-like micropores are completely open to molecules of *n*-hexane and *n*-heptane.

Prior to measuring adsorption, the PHAM was vacuumated at temperatures of 293, 423, 523, and 773 K. The samples were labeled PHAM-1, PHAM-2, PHAM-3, PHAM-4, and NaM. At  $T \leq 523$  K, the structure of the PHAM remained unchanged, while it was destroyed at 773 K and polyhydroxyaluminum cations was transformed into alumooxide clusters.

The isotherms of adsorption  $C_6H_{14}$ , and  $C_7H_{16}$  on PHAM rises sharply in the region of low pressures; such behavior is typical of microporous adsorbents. Initial section of isotherms adsorption of *n*-hexane and *n*-heptane on PHAM at  $P/P_s < 0.18-0.25$  are reversible. A somewhat narrower loop is observed in the isotherm of *n*-heptane adsorption on PHAM, while the narrowest loops are found in the isotherms of *n*-hexane.

The sorption volumes at  $P/P_s$  values of 0.4 ( $W_0$ ), 1.0 ( $V_s$ ), and mesopores ( $W_{me}=V_s-W_0$ ) as calculated from the isotherms of  $C_6H_{14}$  and  $C_7H_{16}$  vapor adsorption given in the table.

Table. The sorption volumes ( $m^3/kg$ ) of PHAM for *n*-hexane and *n*-heptane

Adsorbent	Temperature of dehydration, K	$W_0 \cdot 10^3$		$V_s \cdot 10^3$		$W_{me} \cdot 10^3$	
		$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$	$C_6H_{14}$	$C_7H_{16}$
PHAM-1	293	0.082	0.079	0.094	0.123	0.012	0.044
PHAM-2	423	0.119	0.105	0.135	0.149	0.016	0.044
PHAM-3	523	0.113	0.107	0.140	0.152	0.027	0.044
PHAM-4	773	0.105	0.080	0.122	0.124	0.017	0.044

In order to obtain of information about heats of adsorption were determined using a series of the isosteres of adsorption onto PHAM samples for filling fractions of  $V_s$  to complete saturation. Isosteres in the coordinates  $LgP-T^{-1}$  are approximated by lines. The slopes of the isosteres were used to calculate the differential isosteric heat of  $C_6H_{14}$  and  $C_7H_{16}$  onto PHAM. The dependences  $Q=f(a)$  have similar shapes for the systems  $C_6H_{14}$ -PHAM-2 and  $C_6H_{14}$ -PHAM-4, and for *n*-heptane of the same adsorbents. For low degrees of filling  $\theta = a/a_0 < 0.6$  (where  $a_0$  is adsorption for  $P/P_s = 0.4$ ). Curves contain regions with different reductions in  $Q$ . As the quantity of adsorbed  $C_6H_{14}$  and  $C_7H_{14}$  grew, the adsorption heat rose until it reached its maximum value observed at  $\theta=0.8$  and then fell sharply, approaching the heat of condensation.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОНКУРИРУЮЩЕЙ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДЫ МИНЕРАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская

Воронежская государственная лесотехническая академия,  
394613, Россия, г. Воронеж, Тимирязева, 8. e-mail: chem.@vgtla.vrn.ru

Изучена кинетика сорбции формальдегида, паров воды и их смеси на предварительно термообработанных природных минералах монтмориллоните (М) и клиноптилолите (К), содержащих по 95 % породообразующего компонента. Температура предварительной обработки обоснована экспериментально и составила 453 К.

Установлена преимущественная сорбция формальдегида в течение 7 часов на образце М, 14 часов - на образце К. Далее скорость поглощения формальдегида затормаживается, а сорбция паров воды возрастает.

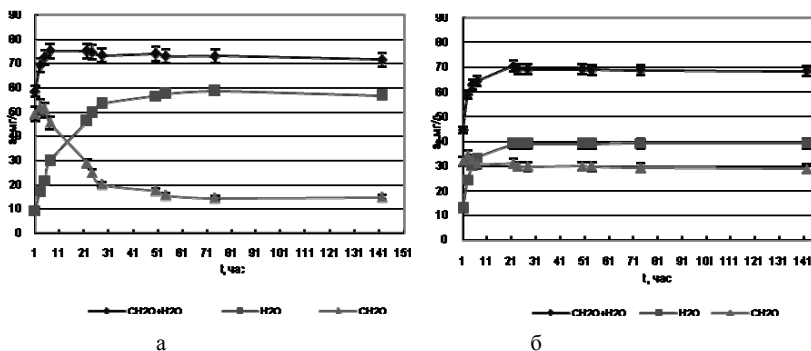


Рис. Кинетика сорбции паров  $\text{CH}_2\text{O}$  —▲—,  $\text{H}_2\text{O}$  —■— и их смеси —●— на минералах а) К и б) М

Ход кинетических кривых для образцов идентичен (рис.), различие состоит в большей доле десорбции формальдегида на образце К в сравнении с М. Снижение содержания формальдегида на К происходит с 55 до 15 мг/г, на М снижение незначительно — с 35 до 30 мг/г. Суммарное поглощение формальдегида и воды при равновесных условиях количественно не отличается.

В экспериментальной установке газовая фаза состоит из атмосферных паров воды и формальдегида, содержание которого гораздо выше. Поэтому в начальный момент времени преимущественно идет сорбция формальдегида. Затем происходит смена селективности сорбции и минералы в большей степени насыщаются молекулами воды: образец К адсорбирует до 60 мг/г, а М — 40 мг/г.

Определено внутридиффузионное лимитирование сорбции молекул воды на исследуемых образцах и рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии: для монтмориллонита  $\overline{D}_m = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ , для клиноптилолита —  $\overline{D}_m = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ . Установлено, что кинетика конкурирующей сорбции формальдегида и воды определяется кристаллохимическим строением минералов.



## KINETIC FEATURES OF COMPETITIVE SORPTION OF FORMALDEHYDE AND WATER IN MINERAL SORBENTS

N.A. Khodosova, L.I. Belchinskaya  
 Voronezh State Academy of Forestry and Technologies  
 394613, Russia, Voronezh, Timiryazeva str. 8. e-mail: chem.@vglta.vrn.ru

The kinetics of sorption of formaldehyde, water vapor and mixtures of on preheated natural minerals such as montmorillonite (M) and clinoptilolite (K), containing 95% of the rock-forming component. Temperature pre-treatment was proved experimentally and was 453 K.

Preferential adsorption of formaldehyde for 7 hours on M sample M, 14 hours - to C sample is defined. Furthermore the absorption rate of formaldehyde brakes, and the sorption of water vapor increases.

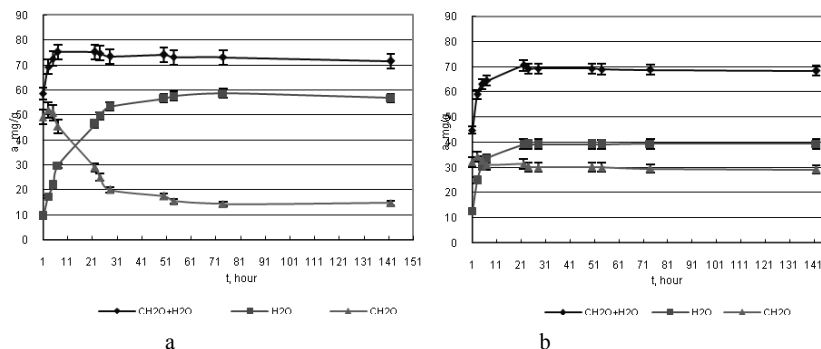


Fig. Kinetics of vapor sorption CH<sub>2</sub>O ▲, H<sub>2</sub>O ■ and their mixture —◆— on minerals a) K and b) M

Proceedings of the kinetic curves for the samples is identical (Fig.), the difference is a greater percentage of desorption of formaldehyde in K sample in comparison with M. Reduction of formaldehyde on K is: 55 - 15 mg / g, on M it decrease slightly - from 35 to 30 mg / g. Total absorption of formaldehyde and water under equilibrium conditions is not quantitatively different.

Gas phase in the experimental setup consists of atmospheric water vapor and the formaldehyde content of which is much higher. Therefore, at initial time adsorption of formaldehyde mainly takes place. Then there is a change of sorption selectivity, and minerals are mainly saturated with water molecules: the sample K adsorbs up to 60 mg / g, and M - 40 mg / g.

Intradiffusion limiting of sorption of water molecules in the samples is defined and coefficients of internal diffusion are calculated: for montmorillonite  $\bar{D}_{in} = 1,3 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s for clinoptilolite -  $\bar{D}_{in} = 1,1 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s. It was established that the kinetics of competitive adsorption of formaldehyde and water is determined by the crystallographic structure of minerals.

## ГИДРАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

О.Ю. Стрельникова\*, Л.И. Бельчинская\*, Н.А. Ходосова\*, В.Ю. Хохлов\*\*,  
Лы Тхи Иен\*\*

\*Воронежская государственная лесотехническая академия  
Россия, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8, 394613, E-mail: chem@vgtla.vrn.ru

\*\*Воронежский государственный университет  
Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, 394006

Алюмосиликатные сорбенты широко применяются для очистки сточных вод от различных загрязняющих веществ. Для повышения адсорбционной активности минералов в зависимости от природы токсиканта требуется или гидрофобизация (для очистки воды от неполярных молекул: нефтепродукты, бензол и т.п.), или гидрофилизация природных сорбентов (в применении к полярным молекулам: формальдегид, фенол и др.).

Цель данной работы: проведение гидрофилизации природного сорбента, содержащего 45 % слоистого минерала монтмориллонита и 20 % жёстко-каркасного цеолита клиноптилолита раствором 17 % серной кислоты, и его гидрофобизация растворами полиметилсилоксана (ПМС) и полиэтилсилоксана (ПЭС).

Исследование поглощения молекул воды природным и модифицированными образцами проводили методом изопиестирования в интервале активности растворителя ( $a_w$ ) от 0,110 до 0,980 при  $293,0 \pm 1,0$  К. На основании полученных изотерм адсорбции по уравнению БЭТ определяли удельную поверхность исследуемых образцов.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции воды для природных и модифицированных сорбентов. Полученные изотермы сорбции воды имеют S-образный вид и указывают на полимолекулярный характер сорбции растворителя.

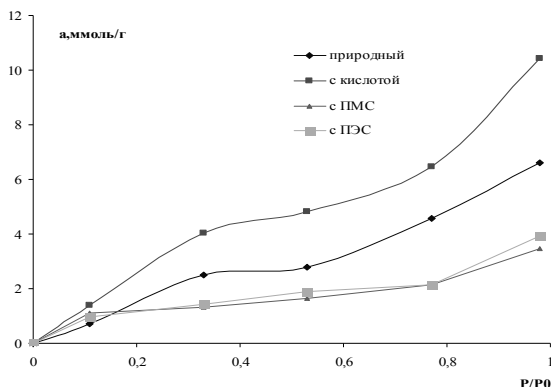


Рис.1. Изотермы сорбции воды

Выявлено повышение способности к гидратации и увеличение удельной поверхности  $S_{уд} = 261$  м<sup>2</sup>/кг кислотнообработанного минерала ( $S_{уд}$  природного сорбента – 197 м<sup>2</sup>/кг). Обработка растворами органосилоксанов, напротив, приводит к уменьшению сорбции воды и снижению удельной поверхности ( $S_{уд}$ : образец обработанный полиметилсилоксаном - 67 м<sup>2</sup>/кг, полиэтилсилоксаном - 77 м<sup>2</sup>/кг).

## HYDRATION PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED SORBENTS

O.Yu. Strelnikova\*, L.I. Belchinskaya\*, N.A. Khodosova\*,

V.Yu. Khokhlov\*\*, Ly Thi Yen\*\*

\*Voronezh State Academy of Forestry and Technologies

394613, Russia, Voronezh, Timiryazeva str. 8.

e-mail: chem.@vglta.vrn.ru

\*\*Voronezh State University

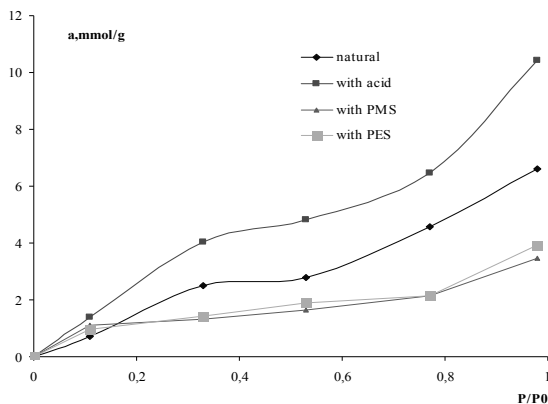
Russia, Voronezh, Universitetskaya square,1, 394006

Aluminosilicate sorbents are widely used for wastewater treatment of various pollutants. To increase the adsorption activity of minerals depending on the nature of the toxicant hydrophobicity (for water purification from non-polar molecules: petroleum, benzene, etc.) or hydrophilic natural sorbents (as applied to polar molecules: formaldehyde, phenol, etc.) are required.

The aim of this work: conducting of hydrophilization of natural sorbent containing 45% of the layered mineral montmorillonite and 20% of the rigid-frame of the zeolite clinoptilolite by solution of 17% sulfuric acid, and its hydrophobicity by solutions of polymethylsiloxan (PMS) and polyethylsiloxan (PES).

Investigation of the absorption of water molecules by natural and modified samples were determined by izopiesting in the range of solvent activity of solvent ( $a_w$ ) 0.110 to 0.980 at  $293,0 \pm 1,0$  K. On the basis of adsorption isotherms by the BET equation specific surface samples was determined.

Fig. 1 shows the sorption isotherms of water for natural and modified sorbents. The obtained sorption isotherms of water have S-shaped form and indicate the nature of the multimolecular sorption solvent.



**Figure 1. Sorption isotherms of water**

Ability increase to hydration and increase in specific surface  $S_{sp} = 261$  m<sup>2</sup>/kg of acid-treated mineral ( $S_{sp}$  of natural sorbent - 197 m<sup>2</sup>/kg) is revealed. Processing by solutions of organosiloxan, against, leads to a decrease in water sorption and reduction of specific surface ( $S_{sp}$ : sample, treated by polymethylsiloxan - 67 m<sup>2</sup>/kg, polyethylsiloxan - 77 m<sup>2</sup>/kg).

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КАТИОНООБМЕННОГО КОМПЛЕКСА И СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА ПРИ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ

Лы Тхи Иен<sup>1</sup>, В.Ю. Хохлов<sup>1</sup>, Л.И. Бельчинская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет,*

*394006 Воронеж, Университетская пл., 1. E-mail: vlad@chem.vsu.ru*

<sup>2</sup>*Воронежская государственная лесотехническая академия,*

*394087 Воронеж, ул. Тимирязева, 8. E-mail: chem@vglta.vrn.ru*

Проведено изучение влияния кислотной и щелочной активации на катионообменный состав и сорбционные характеристики минерального сорбента  $M_{45}K_{20}$ , состоящего из двух основных компонента – монтмориллонита (45%) и клиноптилолита (20%). Активацию природного сорбента проводили 2.33 М раствором  $H_2SO_4$  и 2 М раствором  $NaOH$  в соотношении твердая фаза : кислота 1 : 5 при непрерывном перемешивании и температуре 371 К в течение 6 часов. Полученную пульпу фильтровали с помощью вакуумного насоса через фильтр из синтетического волокна. Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды, высушивали до постоянной массы.

Установлено, что катионообменный комплекс природного сорбента представлен в большой степени ионами  $Ca^{2+}$  (1.18 мг-экв/г) и в меньшем количестве ионами  $Mg^{2+}$  (0.51 мг-экв/г),  $Na^+$  (0.17 мг-экв/г) и  $K^+$  (0.04 мг-экв/г). Сорбционная емкость природного образца по ионам  $NH_4^+$  составляет 1.92 мг-экв/г.

При кислотной активации наблюдалось снижение суммарного содержания обменных катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ ) (на 42.2 %) за счет обменной реакции на ионы  $H^+$  из раствора. Наряду с ионами  $H^+$ , при декатионировании образуются другие сорбционные центры – силанольные группы, трехкоординированные атомы алюминия, а также брэнстедовские центры. Данные центры вместе с оставшимися в сорбенте после кислотной активации обменными катионами, участвуют в сорбции ионов аммония, что приводит к увеличению сорбционной емкости кислотно-активированного образца на около 1.3 раз.

При щелочной активации отмечено значительное увеличение содержания ионов  $Na^+$  (в 7.5 раз), снижение ионов  $Mg^{2+}$  (в 1.9 раз) и небольшое изменение количества ионов  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  в катионообменном комплексе. Суммарное содержание обменных катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ ) возрастает в 1.5 раза по сравнению с исходным образцом. Необходимо отметить, что количество ионов аммония, поглощенных щелочно-активированным образцом, значительно выше его величины катионообменной емкости (в 4 раза). Данный факт свидетельствует о том, что сорбция ионов аммония происходит не только по ионообменному механизму. Установлено, что при сорбции ионов аммония на щелочно-активированном сорбенте преобладает донорно-акцепторное взаимодействие ионов аммония либо с протонами Si – OH групп ( $N \dots H - O - Si$ ), либо с кислородными атомами ( $N - H \dots OH - Si$ ).

## THE CHANGE IN CATION EXCHANGE COMPLEX AND SORPTION CAPACITY OF NATURAL SORBENT IN ACID AND ALKALINE ACTIVATION

Lu Thi Yen<sup>1</sup>, V.Yu. Khokhlov<sup>1</sup>, L.I. Belchinskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*The Voronezh State University*

*Russia, 394006 Voronezh, Universitetskaya pl., 1. E-mail: vlad@chem.vsu.ru*

<sup>2</sup>*The Voronezh State Forest Academy,*

*Russia, 394087 Voronezh, Timiriazeva, 8. E-mail: chem@vglta.vrn.ru*

Montmorillonite and clinoptilolite – natural mineral sorbents that are widely used in the practice of sorption processes. A distinctive feature of these minerals is the presence of adsorption and ion exchange properties, which are due to specific crystal-chemical structure and chemical composition. In this paper the influence of acid and alkaline activation on cation exchange complex and sorption characteristics of the mineral sorbent  $M_{45}K_{20}$ , having two main components - montmorillonite (45%) and clinoptilolite (20%), was studied. Activation of natural sorbent was performed with 2.33 M solution of  $H_2SO_4$  and 2 M solution of NaOH in the ratio of solid phase: acid (alkaline) 1: 5 with continuous agitation and temperature 371 K for 6 hours. The resulting slurry is filtered using a vacuum pump through a filter made of synthetic fibers. The filter cake was washed with distilled water until neutrality of washing water and dried to constant weight.

It was established that the cation exchange complex of natural sorbent is represented mainly by ions  $Ca^{2+}$  (1.18 meq/g) and to lesser extent ions  $Mg^{2+}$  (0.51 meq/g),  $Na^+$  (0.17 meq/g) and  $K^+$  (0.04 meq/g). The sorption capacity of natural sample regarding ammonium ions was evaluated by 1.92 meq/g.

In the acid activation the decrease in the total content of exchangeable cations ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  and  $K^+$ ) was observed (by 42.2%) due to the exchange reaction with  $H^+$  ions from the solution. Along with the ions  $H^+$ , other sorption centers were produced – the silanol groups, triply aluminum atoms and Bronsted centers. These centers, together with the exchangeable cations, remaining in the sorbent after acid activation, involved in the ammonium sorption, which led to an increase in the sorption capacity of acid-activated sample at about 1.3 times.

In the alkaline activation a significant increase in the amount of  $Na^+$  (7.5 times), decrease of  $Mg^{2+}$  (1.9 times) and a slight change in the amount of  $Ca^{2+}$  and  $K^+$  in the cation exchange complex was shown. The total content of exchange cations ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  and  $K^+$ ) increased by 1.5 times in comparing with the initial sample. It should be noted that the amount of absorbed ammonium ions by the alkaline-activated samples, significantly higher than its value of cation exchange capacity (by 4 times). This fact indicates that the sorption of ammonium ions occurs not only on ion-exchange mechanism. It is established that the sorption of ammonium ions on alkaline-activated sorbent is carried out by donor-acceptor interaction of ammonium ions or with protons of Si - OH groups (N ... H - O - Si), or with oxygen atoms (N - H ... OH - Si).

## О МЕХАНИЗМЕ СОРБЦИИ АММИАКА НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗНОЙ ПОРИСТОСТИ

В.П. Горшунова, А.Н. Лукин, С.С. Шмакова  
ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»  
394026, г. Воронеж, Московский просп. 14, кафедра химии  
E-mail: [vpgor.41@mail.ru](mailto:vpgor.41@mail.ru)

Аммиак относится к химически опасным веществам, поэтому вопросы, связанные с его поглощением с целью обеззараживания атмосферы промышленных предприятий и прилегающих к ним территорий, являются актуальными. Известно, что кремнеземные адсорбенты нашли разнообразное применение в качестве избирательных поглотителей, носителей активной фазы в катализе и т.п. Большое развитие получило химическое модифицирование поверхности дисперсного кремнезема с целью направленного изменения его сорбционных свойств. Наиболее распространенными кремнеземными сорбентами являются силикагели.

Целью настоящей работы явилось исследование сорбции аммиака термохимически модифицированными силикагелями разной пористости и выяснение механизма процесса.

Исследовали силикагели марок: КСКГ – крупнопористый силикагель и КСМГ – мелкопористый силикагель. Химическую обработку термически модифицированных сорбентов проводили 0,1 М раствором сульфата меди в течение 24 часов при стандартной температуре. Далее изучали адсорбцию паров аммиака гравиметрическим методом. Создавали атмосферы аммиака с объемными концентрациями 5, 10, 20, 50, 100, 200 и 400 мг/м<sup>3</sup>.

Десорбцию аммиака химически модифицированными силикагелями изучали на сорбентах, предварительно насыщенных в среде аммиака с объемными концентрациями 20, 100 и 400 мг/м<sup>3</sup> при стандартной температуре, а также в потоке горячего воздуха при температурах 150 - 175 °С и 250 – 275 °С. Исследование оптического поглощения в ИК-области спектра (4000-550 см<sup>-1</sup>) проводили с помощью ИК - Фурье спектрометра Vertex 70 (Брукер) с приставкой НПВО.

Установлено, что адсорбция аммиака химически модифицированным мелкопористым силикагелем значительно выше, чем крупнопористым (от 2,3 до 2,8 раз). Это хорошо согласуется с особенностями структуры силикагелей, а именно наличием на их поверхности силанольных и вицинальных групп. Эти структурные группы способны удерживать аммиак водородными связями. Таких групп больше на поверхности силикагеля марки КСМГ. Кроме того, в результате пропитки силикагелей раствором медного купороса их поры содержат аква-комплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . В процессе адсорбции наблюдалось превращение аквакомплексов в амминокомплексы (голубой цвет гранул сорбентов превращался в синий). Значит, происходит образование химических связей аммиака с катионами меди. Химическая составляющая адсорбционного взаимодействия у КСКГ больше, чем у КСМГ. Изучение процессов десорбции подтвердило предположение о характере сорбции аммиака силикагелями разной пористости. В соответствии с полученными ИК – спектрами перераспределение интенсивностей полос поглощения силанольных и вицинальных групп сорбентов хорошо согласуется с результатами изучения адсорбции.

## ABOUT AMMONIA SORPTION MECHANISM ON SURFACE OF TERMOCHEMICALLY MODIFIED SILICA GELS OF DIFFERENT POROSITY

V.P. Gorshunova, A.N. Lukin, S.S. Shmakova  
*Voronezh state technical university*  
394026, Voronezh, the Moscow avenue 14, chemistry chair  
E-mail: vpgor.41@mail.ru

Ammonia relates to chemically dangerous substances, therefore the questions connected with its adsorption for the purpose of disinfection of atmosphere of the industrial enterprises and territories adjoining to them, are relevant. It is known that silice adsorbents are differently used as selective absorbers, carriers of an active phase in a catalysis etc. Chemical surface modifying of dispersed silice for the purpose of directed change of its sorption properties is widely developed. The most widespread silice sorbents are silica gels.

The purpose of this work was the research of ammonia sorption by thermochemically modified silica gels of different porosity and identification of the process mechanism.

There were investigated the following silica gels: macroporous silica gel and fine porous silica gel. Chemical activation of thermally modified sorbents was made by 0,1 M of a copper sulfate solution within 24 hours at standard temperature. Then ammonia gas adsorption was studied by gravimetric method. There was created ammonia atmospheres with volume concentration of 5, 10, 20, 50, 100, 200 and 400 mg/m<sup>3</sup>.

The ammonia desorption by chemically modified silica gels was studied at standard temperature and also in a stream of hot air at temperatures of 150 - 175 °C and 250 – 275°C. Research of optical absorption in infra-red-area of spectrum (4000-550 cm<sup>-1</sup>) was made by means of IR – Fourier spectrometer Vertex 70 (Bruker).

It is established that ammonia adsorption by chemically modified fine porous silica gel is much higher, than ammonia adsorption by macroporous silica gel (from 2,3 to 2,8 times). It is well coordinated with silica gel structure, specifically with presence of silanol and vicinal groups on their surface. These structural groups are capable to keep ammonia by hydrogen bonds. There are more such structural groups on the surface of fine porous silica gel. Moreover, as a result of impregnation of silica gels by copper vitriol solution their porous contain aqua - complexes  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . During the adsorption process the transformation of aqua-complexes into amino-complexes was observed (blue color of granules of sorbents turned into dark blue). It means that, there is a formation of ammonia chemical bonds with copper cations. A chemical component of adsorptive interaction is more observed in macroporous silica gel than in fine porous one. Studying of desorption processes has confirmed the statement about the character of ammonia sorption by silica gels of different porosity. According to received infra-red - spectrum, redistribution of absorption strips intensity of silanol and vicinal groups of sorbents is well coordinated with results of adsorption studying.

## СОВМЕСТНАЯ АДсорбция АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛА НА ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

И.В. Лагута, О.Н. Ставинская, П.А. Кузема, О.А. Казакова  
*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина, e-mail: [laguta@i.com.ua](mailto:laguta@i.com.ua)*

Антиоксиданты широко используются в составе лекарственных средств, в косметологии, пищевой промышленности, ветеринарии. Наряду с исследованием индивидуальных антиоксидантов большое внимание уделяют подбору комбинаций антиоксидантов, обеспечивающих максимально эффективное их действие. Синергизм действия антиоксидантов наблюдается, например, для веществ с различным механизмом действия или с различной растворимостью; известными синергистами являются, в частности, аскорбиновая кислота и  $\alpha$ -токоферол (витамины С и Е). Самостоятельный интерес представляет поиск форм и составов, позволяющих объединять в одной композиции несколько активных веществ, обеспечивающих пролонгированное действие активного вещества, увеличивающих стабильность антиоксидантов при хранении. В настоящей работе рассматривается возможность использования гидрофильно-гидрофобных кремнезёмов для совместной адсорбции витаминов С и Е и последующего применения таких композитов в более сложных системах и составах.

Методом газофазного химического модифицирования кремнезёма получены гидрофильно-гидрофобные адсорбенты со степенью замещения силанольных групп на триметилсилильные до 40 %. Изучена способность гидрофильно-гидрофобных кремнезёмов к адсорбции  $\alpha$ -токоферола и аскорбиновой кислоты из индивидуальных растворов и из раствора, содержащего смесь антиоксидантов. Путем совместной адсорбции антиоксидантов из спиртового раствора и последующей вакуумной сушки образцов получены композиты, содержащие на поверхности оба витамина. Структура поверхностных комплексов в композитах изучена с применением методов квантовой химии и термодинамической десорбционной масс-спектрометрии. Показано, что водорастворимый витамин С и жирорастворимый витамин Е адсорбируются соответственно на гидрофильных и гидрофобных участках кремнезёма, при этом термодинамические характеристики адсорбции не зависят от присутствия в растворе второго антиоксиданта.

Изучена десорбция антиоксидантов с поверхности кремнезёмов в воду, вазелиновое масло, этиловый спирт. Показано, что на десорбцию каждого из витаминов в различные растворители практически не влияет присутствие в композите второго активного вещества. При введении композита в воду или масло с поверхности композита десорбируется соответственно аскорбиновая кислота или  $\alpha$ -токоферол, после замены растворителя на масло/воду происходит высвобождение второго вещества. При длительном (до года) хранении сухих композитов в обычных условиях активные вещества сохраняют свои антиоксидантные свойства: десорбируемые с поверхности кремнезёма витамины характеризуются теми же значениями общего фенольного индекса и активностью в реакции со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом, что и исходные вещества в свежеприготовленных растворах.



## COADSORPTION OF ASCORBIC ACID AND $\alpha$ -TOCOPHEROL ON HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC SILICAS

I.V. Laguta, O.N. Stavinskaya, P.A. Kuzema, O.A. Kazakova  
*Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine,*

*17 General Naumov Str., 03164 Kiev, Ukraine, e-mail: laguta@i.com.ua*

Antioxidants are widely used as drugs, in cosmetology, food industry and veterinary medicine. Along with the investigation of individual antioxidants much attention is paid to search of antioxidants combination providing the most effective action of the active substances. For instance, synergistic antioxidant action is observed for the substances with different mechanism of action or with different solubility. In particular, ascorbic acid and  $\alpha$ -tocopherol (vitamins C and E) are the well-known synergists. The search for compositions and formulations allowing one to combine several active substances in one composition, to provide the prolonged action of active substance, to improve the storage stability of the antioxidants, is of particular interest. In this work the possibility to use hydrophilic-hydrophobic silicas for coadsorption of vitamins C and E and subsequent application of such composites in more complex systems and formulations is considered.

The hydrophilic-hydrophobic adsorbents with the degree of silanol groups substitution with trimethylsilyl ones up to 40% were obtained *via* gas-phase chemical modification of silica. The adsorptivity of hydrophilic-hydrophobic silicas with respect to  $\alpha$ -tocopherol and ascorbic acid from individual solutions and from their mixture has been studied. The composites containing two vitamins were obtained *via* coadsorption of these antioxidants from ethanol solution on the silica surface and its subsequent vacuum drying. The structure of surface complexes in the composites has been studied using the methods of quantum chemistry and temperature-programmed desorption mass spectrometry. It has been shown that water-soluble vitamin C and fat-soluble vitamin E are adsorbed respectively on hydrophilic and hydrophobic sites of silica surface, with the thermodynamic characteristics of adsorption being not dependent on the presence of second antioxidant in solution.

The desorption of the antioxidants from the silica surface into water, vaseline oil, and ethanol was studied. It has been shown that the presence of the second active substance in the composite does not affect the desorption of each vitamin into different solvents. When the composite is introduced into water or oil, the desorption of ascorbic acid or  $\alpha$ -tocopherol, respectively, occurs, and after the solvent is changed to oil/water, the release of the second substance takes place. During the long-term storage (up to one year) of dry composites at ambient conditions the active substances retained their antioxidant properties: the vitamins desorbed from the silica surface are characterized by the same values of the total phenol index and the same activity in the reaction with stable radical diphenylpicrylhydrazyl as the initial substances in freshly-made solutions.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 1,5-ДИХЛОР(ГЕКСАМЕТИЛТРИСИЛОКСАНОМ)

Т.М. Рощина, Н.К. Шония, М.С. Лагутова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

*E-mail: 2474747@mail.ru; Masha-Lagutova@yandex.ru*

Такие свойства силоксановых (Si-O-Si) связей, как высокая термическая стабильность и высокая гибкость обеспечили привлекательность использования "химии силиконов" для дизайна низкоэнергетических гидрофобных поверхностей с нелифатической архитектурой [1, 2].

В работе методами газовой хроматографии и статической адсорбции исследованы свойства поверхности кремнеземов, химически модифицированных 1,5-дихлор(гексаметилтрисилоксаном). Показано, что модифицирование исходного носителя SiO<sub>2</sub>, независимо от природы молекул адсорбатов, сопровождается снижением величин адсорбции, причем свойства поверхности образца OMS-1 (4.5 диметилсилоксановых групп/нм<sup>2</sup>) практически не отличаются от свойств низкоэнергетического кремнезема с химически привитым триметилсилильным покрытием [2]. Небольшое увеличение плотности прививки на OMS-2 (до 5.1 групп/нм<sup>2</sup>) приводит к росту как констант Генри K<sub>T</sub>, так и величин адсорбции по сравнению с OMS-1. При этом на OMS-2 теплоты адсорбции *n*-алканов немного выше, чем на исходном кремнеземе, а на OMS-1 и SiO<sub>2</sub> совпадают в пределах погрешности эксперимента. Следовательно, снижение значений K<sub>T</sub> на химически модифицированных кремнеземах обусловлены энтропийным фактором: на олигодиметилсилоксановых слоях значения стандартных энтропий адсорбции алканов заметно падают в сравнении с SiO<sub>2</sub>, что, вероятно, связано со снижением подвижности адсорбированных молекул в структурированных привитых слоях.

Величины K<sub>T</sub> ароматических углеводородов на OMS-1 и OMS-2 в ≈1.5 раза выше, чем *n*-алканов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле. Такие же соотношения отмечены и на неполярной жидкой фазе полиметилсилоксане OV-1. При этом на OMS-2 происходит выравнивание теплот адсорбции соответствующих насыщенных и ароматических углеводородов, что характерно для высокооднородных и неполярных поверхностей. Привитые слои на OMS-1 менее эффективно экранируют остаточные силанольные группы носителя: различие в теплотах адсорбции Δ*q* бензола и гексана составляет 6 кДж/моль. Подобные соотношения наблюдаются и для пары диэтиловый эфир-пентан (на OMS-2 и OMS-1 Δ*q* равны 22 и 29 кДж/моль соответственно). Эти свойства подтверждаются статическими данными - форма изотерм адсорбции бензола и соотношение величин адсорбции бензола и гексана в области малых заполнений свидетельствует о заметной полярности поверхности OMS-1 по сравнению с OMS-2.

В целом, полученные данные позволяют предположить, что обнаруженные различия в свойствах кремнеземов с олигодиметилсилоксановым покрытием обусловлены особенностями распределения модификатора на поверхности OMS-2, которое приводит к формированию "агрегированных" структур, представляющих собой совокупность "арок" разных размеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fadeev A.Y. and Kazakevich Y.V. // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 2665.
2. Шония Н.К., Рощина Т.М., Никольская. А.Б. и др. // *Журн. Физ. Химии*. 2010. Т. 84. №. 11. С. 2131.

## ADSORPTION PROPERTIES OF SILICAS MODIFIED WITH 1,5-DICHLORO(HEXAMETHYLTRISILOXANE)

T.M. Roshchina, N.K. Shoniya, M.S. Lagutova

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russia  
E-mail: 2474747@mail.ru; Masha-Lagutova@yandex.ru*

Such properties of siloxane (Si-O-Si) bonds, as high thermal stability and high flexibility, to provide attractive use of "siloxane chemistry" for the design of low-energy hydrophobic surfaces with nonaliphatic architecture [1, 2].

The surface properties of silicas chemically modified with 1,5-dichloro-(hexamethyltrisiloxane) were studied using gas chromatography and static adsorption methods. It is shown that the modification of the initial silica SiO<sub>2</sub>, regardless of the nature of adsorbate molecules, accompanied by a decrease the adsorption, and surface properties of the sample OMS-1 (4.5 dimethylsiloxane groups/nm<sup>2</sup>) do not differ from low-energy properties of silica with chemically grafted trimethylsilyl coating [2]. A small increase in grafting density on the OMS-2 (up to 5.1 groups/nm<sup>2</sup>) leads to an increase in both Henry constants  $K_H$  and the adsorption as compared to OMS-1. At the same time on the OMS-2 heats of adsorption of *n*-alkanes is slightly higher than on the original silica, but on the OMS-1 and SiO<sub>2</sub> are identical within experimental error. Consequently, reducing the values of  $K_H$  on the chemically modified silicas are caused by the entropy factor: on the oligodimethylsiloxane layers values of standard entropies of adsorption of alkanes decreases significantly in comparison with SiO<sub>2</sub>, which is probably associated with mobility reduction of adsorbed molecules in a structured grafted layers.

The quantities of aromatic hydrocarbons in  $K_H$  OMS-1 and OMS-2  $\approx$  1.5 times higher than *n*-alkanes with the same number of carbon atoms in the molecule. The same relations are marked on the nonpolar liquid phase OV-1 (polymethylsiloxane). At the same time on the OMS-2 heats of adsorption of the saturated and aromatic hydrocarbons, roughly equal, this is typical of high homogeneous and non-polar surfaces. Grafted layers at OMS-1 a less effective screen residual silanol groups of the carrier: the difference in heats of adsorption  $\Delta q$  benzene and hexane is 6 kJ/mol. Similar relationships are observed for a pair of diethyl ether-pentane (to OMS-2 and OMS-1  $\Delta q$  equal to 22 and 29 kJ/mol, respectively). These properties are confirmed by static data. The form of adsorption isotherms of benzene and the ratio of the adsorption of benzene and hexane in the initial region of coverages show a marked polarity of the surface of OMS-1 compared with OMC-2.

Overall, these data suggest that the differences in the properties of silica-coated oligodimethylsiloxane caused by features of the distribution of the modifier on the surface of the OMS-2, which leads to the formation of the "aggregate" structures representing a set of "arches" of different sizes.

### REFERENCES

1. Fadeev A.Y. and Kazakevich Y.V. Langmuir. 2002. V.18. P. 2665.
2. Shoniya N.K., Roshchina T.M., Nikol'skaya A.B., et al. Zh. Fiz. Khim. 2010. V. 84. №. 11. P. 2131.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОСТИКОВЫХ ПОЛИСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВЫХ СОРБЕНТОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АМИНО-, МЕРКАПТО- И ФОСФОНОВЫМИ ГРУППАМИ

Г.Р. Юрченко, А.К. Матковский, Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, Ю.Л.Зуб  
*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко, Национальная академия наук Украины, 17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина*  
*E-mail: melnyk\_inna@isc.gov.ua*

В предыдущих работах [1,2] нами были описаны методики синтеза функционализированных мостиковых полисилесесквиоксанных ксерогелей, а в [3] - исследованы их адсорбционные свойства по отношению к молекулам различного электронного строения. Цель данной работы – путем сравнения изотерм адсорбции азота, *n*-гексана и триэтиламина определить влияние химической природы функциональных групп на тип изотерм адсорбции и характер взаимодействия адсорбент-адсорбат. Нами были исследованы полисилесесквиоксанные сорбенты с этиленовым мостиком, функционализированные 3-аминопропильными, 3-меркаптопропильными, одновременно 3-амино- и 3-меркаптопропильными, а также фосфоновыми группами. Особенности полисилесесквиоксанных сорбентов является то, что этиленовые органические мостики, связанные с двумя атомами кремния и принимающие участие в процессе формирования каркаса наряду с силанольными группами, находятся в объеме сорбента и придают ему определенную эластичность, что также может оказывать влияние на взаимодействие адсорбент-адсорбат.

На вышеуказанных объектах были измерены изотермы адсорбции азота, *n*-гексана и триэтиламина. Результаты измерений показали, что все образцы имеют развитую пористую структуру ( $S_{уд} = 400-600 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_s = 0,2-1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $d = 2,4-15 \text{ нм}$ ), а тип изотермы адсорбции определяется кислотно-основными свойствами функциональных групп. Изотермы адсорбции азота для всех образцов располагаются выше, чем для других адсорбатов, что может быть обусловлено лабильностью каркаса за счет мостиков органической природы, которые при столь различающихся температурах измерения (77К для азота и 293К для *n*-гексана) могут проявлять различные адсорбционные свойства [4].

Исследуемые ксерогели содержат значительные количества основных ( $-\text{NH}_2$ ) и кислотных функциональных групп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ) и изотермы адсорбции триэтиламина располагаются выше, чем для *n*-гексана. Исключение составляет образец с фосфоновыми группами, от которого ожидалось проявление более сильных протонодонорных свойств по сравнению с образцом, содержащим меркаптогруппы, и на котором  $D$  составляло  $2,2 \text{ гр}/\text{нм}^2$  и  $1,0 \text{ гр}/\text{нм}^2$  соответственно. Мы полагаем, что это связано со свойствами фосфоновых групп. По-видимому, в процессе формирования ксерогеля возможна конденсация силанольных групп с фосфоновыми. Кроме того, фосфоновые группы также могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами и между собой и поэтому не образуют водородных связей с адсорбированными молекулами триэтиламина. И, наконец, активные центры могут экранироваться этиленовыми мостиками.

1. Н.В.Швайковська, І.В.Мельник, Г.Р.Юрченко, О.К.Матковський, Ю.Л.Зуб // *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2004, №10, С. 80.
2. И.В.Мельник, Н.В.Столярчук, О.А. Дударко, Ю.Л.Зуб, А.Dabrowski, М.Вarchak, В. Alonso// *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2010, т.46, №2, С.206.
3. Г.Р.Юрченко, А.К.Матковский, Н.В.Столярчук, Ю.Л.Зуб // *Поверхность*, 2009, Вып. I (16), С. 26.
4. М. М. L.Riberio Carrot, А. J. E. Candeias, P. J. M. Carrot et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, № 47, P. 323.

## ADSORPTION PROPERTIES OF BRIDGED POLYSILSESQUOXANE SORBENTS FUNCTIONALIZED BY AMINO-, MERCAPTO-, AND PHOSPHONIC GROUPS

G.R. Yurchenko, A.K. Matkovsky, N.V. Stolyarchuk, I.V. Melnyk, and Yu.L. Zub  
*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 17, General Naumov Street, Kyiv  
03164 Ukraine; E-mail: melnyk\_inna@isc.gov.ua*

In our previous publications [1,2] procedures of synthesis of bridged polysilsesquoxane xerogels have been described and in [3] the adsorptivity relative molecules with different electronic structure has been studied. The goal of present work consists in determination of the influence of functional groups chemical nature on the type of adsorption isotherms and the nature of adsorbent-adsorbate interaction by comparing adsorption isotherms of nitrogen, *n*-hexane, and triethylamine. Polysilsesquoxane adsorbents with ethylene bridges functionalized by 3-aminopropyl-, 3-mercaptopropyl-, simultaneously 3-amino- and 3-mercaptopropyl-, and phosphonic groups have been under our study. The features of polysilsesquoxane adsorbents are that, the ethylene organic bridges connected with two silicon atoms take place in formation of the framework side by side with silanol groups, disposed in the volume of adsorbent and imparted certain flexibility which also may influence on adsorbent-adsorbate interaction.

On the above mentioned objects adsorption isotherms of nitrogen, *n*-hexane, and triethylamine have been measured. As the result of these measurements, all samples have well developed porosity ( $S_{sp}= 400-600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ;  $V_s= 0.2-1.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ;  $d= 2.4-15 \text{ nm}$ ) and a type of adsorption isotherm depends on acidity-basicity properties of functional groups. Nitrogen adsorption isotherms are arranged higher for all samples in comparison with other adsorbates, possible due to lability adsorbent's frameworks owing to organic nature of bridges and, as result, the demonstration different adsorption properties caused by large difference in temperatures of measurements ( 77 K and 293 K respectively ) [4].

Xerogels under study contained in substantial amounts of basic ( $-\text{NH}_2$ ) and acidic ( $\equiv\text{Si-OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ) functional groups. The higher arrangement of triethylamine adsorption isotherms comparative to *n*-hexane isotherms have been observed for all adsorbents. With the exception of phosphonic groups for which the revealing of stronger proton-donor properties to be expected compared with adsorbent containing in mercapto groups, the concentration of functional groups was 2.2 and 1.0 group- $\text{nm}^{-2}$  respectively. We suppose that this connected with the properties of phosphonic groups. Apparently, the condensation between silanol and phosphonic groups is possible. Besides, the formation of hydrogen bonds between phosphonic and silanol groups may take place as well as between each other phosphonic groups. So appearance of hydrogen bonds between phosphonic groups and triethylamine molecules becomes complicated by above factors. At last, the active sites may be shielded by ethylene bridges.

### REFERENCES

1. N.V. Shvaykovska, I. V. Melnyk, G.R. Yurchenko, A.K. Matkovsky, Yu.L. Zub // *Chemistry, physics and technology of surface*, 2004, № 10, P.80. (in Ukr.)
2. I.V. Melnyk, N.V. Stolyarchuk, O.A. Dudarko, Yu.L. Zub, A. Dabrowski, M. Barchak, B. Alonso // *Physical chemistry of surfaces and the protection of materials*, 2010, v.46, № 2, P.206. (in Russ.)
3. G.R. Yurchenko, A.K. Matkovsky, N.V. Stolyarchuk, Yu.L. Zub // *Surface*, 2009, Iss.1 (16), P.26. (in Russ.)
4. M.M.L.Riberio Carrot, A.J.E. Candeias, P.J.M. Carrot et al. // *Micropor.Mesopor. Mater.*, 2001, № 47, P. 323.

## АДСОРБЦИЯ Ag, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> НА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ РАЗЛИЧНЫХ ИОНООБМЕННЫХ ФОРМ.

А.А. Прибылов, С.З. Муминов\*, И.А. Калининкова,  
Л.Г. Шеховцова, О.К. Красильникова

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.*

*А.Н.Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский просп. 31, E-mail: pribulov\_34@mail.ru*

*\*Институт общей и неорганической химии АН РУз., 700170 г. Ташкент, ул. Х.Абдуллаева, 77-а,*

Проведены исследования равновесной адсорбции Ag, CO<sub>2</sub>, и N<sub>2</sub> на различных ионообменных формах монтмориллонита – натриевой (NaMt), пиридиниевой (PyMt) и водородной форме бентонита (K10) при температурах 303, 343, 373, 400 К и в диапазоне давлений: 0.1 ÷ 60 МПа для Ag, 0.1÷6 МПа для CO<sub>2</sub> и 1.33\*10<sup>-4</sup>÷ 0.1 МПа при температуре 77К для N<sub>2</sub>. При обработке полученных экспериментальных данных были определены структурные параметры адсорбентов: полный адсорбционный объем  $W$ , объем микропор  $W_{mi}$ , площадь поверхности. Для этого использовали наряду с хорошо известными методами такими, как, метод, основанный на применении уравнения Дубинина-Радushкевича, также разработанный нами метод (МОАО)[1] для определения полного адсорбционного объема по адсорбции газов, и альтернативный метод для определения полного адсорбционного объема пористых адсорбентов [2]. Первый метод не использует предположений о состоянии адсорбированного вещества, а второй опирается на предположение о том, что адсорбат жидкоподобен. Параметры пористой структуры исследованных образцов были определены из изотерм адсорбции N<sub>2</sub> при 77К на приборе ASAP-2020 и представлены в табл.1. В отличие от адсорбции CO<sub>2</sub> на вышеуказанных адсорбентах, которые при температурах 300÷400 К имеют нормальную температурную зависимость, в случае адсорбции Ag на NaMt и K10 и в той же области температур высокие давления вызывают нарушение температурной зависимости адсорбции, а именно - изотермы адсорбции при более высоких температурах превышают изотермы адсорбции при более низких температурах, что, как мы полагаем, связано с увеличением адсорбционного объема. Это подтверждено расчетами (см. табл.1). Значения полного адсорбционного объема исследованных адсорбентов при адсорбции Ag, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> при различных температурах приведены в таблице 1:

Таблица1 Значения полного адсорбционного объема  $W$  (см<sup>3</sup>/г) и объема микропор  $W_{mi}$  (см<sup>3</sup>/г) исследованных адсорбентов

Образцы адсорбентов	$W$ , Ag 303К	$W$ , Ag 343К	$W$ , Ag 373К	$W$ , Ag 400К	$W$ , CO <sub>2</sub> 303÷400К	$W$ , N <sub>2</sub> 77К	$W_{mi}$ CO <sub>2</sub> 303К	$W_{mi}$ N <sub>2</sub> 77К
NaMt	0.035	0.062	0.066	0.092	0.02	0.04	0.015	0.011
PyMt	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.08	0.075	0.07
K10	0.13	0.227	0.243	0.259	0.3	0.35	0.14	0.087

Как видно из таблицы 1, при адсорбции Ag повышение температуры от 300К до 400К и увеличение давления до 60 МПа вызывает увеличение адсорбционного объема водородной формы бентонита вдвое и натриевой формы монтмориллонита в 2,5 раза, в то время как  $W$  пиридиниевой формы монтмориллонита в аналогичных условиях практически не изменяется. Результаты исследований показали, что водородная форма бентонита обладает существенно большим адсорбционным объемом, чем NaMt и PyMt, и является наиболее перспективным адсорбентом с точки зрения использования его в промышленности.

1. А.А.Прибылов, О.Г.Ларионов, Л.Г.Шеховцова, И.А.Калининкова, Л.Д.Белякова, Изв.АН, Сер. хим., 2009, №4.
2. А.А.Прибылов,И.А.Калининкова,Л.Г.Шеховцова, Изв.РАН, Сер.хим., 2010, №11,1965

## ADSORPTION OF Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ON THE LAYRED SILICTES OF DIFFERENT ION EXCHANGED FORMS.

A.A. Pribilov, S.Z. Muminov\*, I.A. Kalinnikova, L.G. Shekhovtzoza, O.K. Krasilnikova  
*Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry Russian Academy of Sciences,  
 119991 Moscow, Leninsky prospect 31, Russia, E-mail:pribylov\_34@mail.ru*

\**Institute of General and inorganic chemistry AS of RUz., 700170, Tashkent, Kh.Abdulaev St., 77-a,  
 E-mail: igic@uzsci.net*

The investigations of the equilibrium adsorption of Ar, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on different ion – exchanged forms of montmorillonite – sodium (NaMt), pyridine (PyMt) and hydrogen bentonite form (K10) at temperatures of 303, 343, 373, 400 K and in the intervals of pressures: 0.1 ÷ 60 MPa for Ar, 0.1÷6 MPa for CO<sub>2</sub> and 1.33\*10<sup>-4</sup>÷ 0.1 Mpa at 77K for N<sub>2</sub>. The experimental data processing gave the structural parameters of adsorbents as a total adsorption volume, *W*, micropore volume *W<sub>mi</sub>*, surface area. Besides the well known method using Dubinin-Radushkevich equation, a new method developed previously by the authors (MOAO)[1] for determining the total adsorption volume from the gases adsorption data [2], as well as the alternative method of determination of the total adsorption volume of porous adsorbents. The first method does not use any models of state of adsorbed substance, the second one is based on the assumption of liquid-like adsorbate. The parameters of porous structure of the samples under study were calculated from the N<sub>2</sub> adsorption at 77K by means of ASAP-2020 device and are given in Table 1. Unlike CO<sub>2</sub> adsorption on the above mentioned adsorbents, which shown normal temperature dependence at 300÷400 K, the adsorption isotherms of Ar on NaMt and K10 in this temperature interval at high pressures exceed the isotherms at high temperatures the isotherms measured at lower temperatures. By our opinion, this behaviour is caused by increase of adsorption volume. This proposal is confirmed by calculations (see Table 1). The values of the total adsorption volume of the investigated adsorbents at adsorption of Ar, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> at different temperatures are given in Table 1.

Table 1. The values of total adsorption volume *W* (cm<sup>3</sup>/g) and micropore volume *W<sub>mi</sub>* (cm<sup>3</sup>/g) of the samples under study

Adsorbent	<i>W</i> , Ar 303K	<i>W</i> , Ar 343K	<i>W</i> , Ar 373K	<i>W</i> , Ar 400K	<i>W</i> , CO <sub>2</sub> 303÷400K	<i>W</i> , N <sub>2</sub> 77K	<i>W<sub>mi</sub></i> CO <sub>2</sub> 303K	<i>W<sub>mi</sub></i> N <sub>2</sub> 77K
NaMt	0.035	0.062	0.066	0.092	0.02	0.04	0.015	0.011
PyMt	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.08	0.075	0.07
K10	0.13	0.227	0.243	0.259	0.3	0.35	0.14	0.087

It is obvious from the Table 1 that at the adsorption of Ar the increase of temperature from 300K up to 400K and increase of pressure up to 60 MPa induces te increase of the adsorption volume of hydrogen form of bentonite in two times and sodium form - in 2,5 times, while at the same conditions the value of *W* for pyridine form remains constant. The results indicated that the hydrogen form of bentonite has essentially larger adsorption volume compared with NaMt and PyMt, and occurs to be most promising adsorbent in view of its industrial applications.

### REFERENCE

1. A.A. Pribilov, O.G. Larionov, L.G. Shekhovtzoza, I.A. Kalinnikova, L.D. Belyakova, *Izv.AN, Ser. Khim.*, 2009, No 4.
2. A.A. Pribilov, .A. Kalinnikova, L.G. Shekhovtzoza, *Izv.AN, Ser. Khim.*, 2010, No 11,1965

## ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков, А.Ю. Эльтеков.

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

При взаимодействии разбавленных растворов полимеров с поверхностью высокодисперсных частиц твердого тела (адсорбента) прочность адсорбционных связей определяется химическим состоянием поверхности адсорбента (морфологией поверхностных слоев), а также химическим строением макромолекулярных цепей и функциональных концевых групп адсорбированного полимера [1 - 4].

В большинстве случаев при взаимодействии раствора полимера с твердым телом на поверхности адсорбента образуется адсорбционный монослой макромолекул. В условиях конкуренции между макромолекулами полимера и молекулами растворителя в некоторых системах адсорбированные слои полимеров не формируются из-за преимущественной адсорбции молекул растворителя, способного полностью вытеснить макромолекулы полимера с поверхности адсорбента. Преимущественная адсорбция растворителя приводит к отрицательной адсорбции полимера, т.е. к дефициту полимера в адсорбционном пространстве вблизи поверхности адсорбента. Стерические препятствия (ситовые эффекты) при адсорбции полимеров на пористых телах также способствуют отрицательной адсорбции макромолекул.

В настоящей работе изучена адсорбция гибкоцепных полимеров на пористых кремнеземах в статических условиях традиционным методом и в динамических условиях методом жидкостной хроматографии. Рассмотрены основные факторы, обуславливающие отрицательную адсорбцию полимеров на поверхности кремнезема - преимущественная (положительная) адсорбция молекул растворителя и ситовый эффект при взаимодействии макромолекул с пористым адсорбентом. Модифицирование поверхности кремнезема, полярность растворителя и размер макромолекулярных клубков способствуют отрицательной сорбции полимеров пористыми кремнеземами и хроматографическому разделению макромолекул по размеру. Проанализированы соотношения между коэффициентом распределения макромолекул гибкоцепного полимера между объемной и адсорбционной фазами и избыточными величинами удерживания - относительным коэффициентом удерживания и коэффициентом адсорбции (константой Генри).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков. Самоорганизация макромолекул на поверхности адсорбентов // Российск. хим. журнал. 1995. Т. 39. С. 33-43.
2. Н.А.Эльтекова, Ю.А.Эльтеков. Особенности жидкостной хроматографии при отрицательных значениях коэффициентов емкости // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 532-537.
3. Н.А.Эльтекова, А.Ю.Эльтеков. Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах // Ж. физ. химии 2004. Т. 78. С. 1506-1511.



## NEGATIVE ADSORPTION OF MACROMOLECULES ON MESOPOROUS SILICAS

N.A. Eltekova, Yu.A. Eltekov, A.Y. Eltekov

*Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Leninsky prospect 31, Russia*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

The strength of bonds of adsorbing macromolecules with solid surface depend on chemical states of surface layers of adsorbent and chemical structure of macromolecular chains and functional groups of adsorbing polymer [1 - 3].

At the interaction of polymer solution with solids the monolayer of adsorbed macromolecules can be formed on adsorbent surface. However the competition between polymer macromolecules and solvent molecules can promoted the formation of more strengthen bonds: solvent molecules - surface groups. This effect will leads to the increase of macromolecules concentration in bulk solution and therefore to negative adsorption of polystyrenes (or dextrans). The interaction of polymer with mesoporous silicas can develop the molecular sieve effect which can promote negative adsorption of macromolecules.

Here polystyrenes and dextrans adsorption from dilute solutions on silicas have been studied at 298 K. It was considered what factors can promote the negative adsorption. It was shown that in chromatographic column large macromolecules are moving more quickly than small macromolecules because of sieve effect and negative adsorption. The accessibility of adsorbent mesopores for polymer adsorption depends on macromolecular coils sizes and the possibility for the penetration of polystyrene macromolecules of various sizes (sieve effect). Therefore it can results in negative adsorption. The similar results were obtained in the study of dextrans adsorption from dilute water solutions on porous silicas.

The relations between distribution coefficients (excess retention value – relative retention coefficients and Henry constant of adsorption equation) and molecular masses of polymer macromolecules have been consider.

### REFERENCES

4. N.A.Eltekova, Yu.A.Eltekov. The self-organization of macromolecules on adsorbent surface // Russ. Chem. Zhurn. 1995. V. 39. P. 33-43.
5. N.A.Eltekova, Yu.A.Eltekov. The features of liquid chromatography at negative capacity factors // Russ. J. Phys. Chem. 1996. V. 70. P. 532-537.
6. N.A.Eltekova, A.Y.Eltekov. The comparison of characteristics for dextrans negative sorption and sieve chromatography on nanoporous silicas // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. P. 1506-1511.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТКАНЕВЫЕ СОРБЕНТЫ С ИОННОЙ И ЭЛЕКТРОН-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4*

*E-mail: fridman42@mail.ru*

Ткани с привитыми к поверхности волокон химически модифицированными пористыми ионопроводящими или электрон-ионопроводящими тонкими слоями - новые материалы для адсорбционно-электрохимических процессов, в которых адсорбция сопровождается направленным превращением адсорбата в слое и транспортировкой продуктов превращения из зоны адсорбции.

Исследования, проведенные в ИФХЭ РАН, позволили сформулировать научные подходы к созданию тканей с пористыми ионопроводящими и электроно-ионопроводящим слоями, обосновать принципы и разработать методы получения пористых слоев на поверхности волокон тканей и дизайна слоев с целью их функционализации, а также основные положения адсорбционно-электрохимических процессов с использованием тканевых сорбентов.

Создание методов химического модифицирования поверхности волокон с получением пористых слоев с регулярными лигандными структурами проведено с позиций физикохимии систем полимер-полимер. На волокно органической или минеральной ткани наносится покрытие из поливинилхлорида (ПВХ), которое пришивается к развитой поверхности волокна. После этого проводят химическое модифицирование поверхности покрытия с образованием слоев цикламов в условиях формирования слоев с жестко-эластичными (hard elastic) структурами. Такие слои имеют пористую поверхность, а в их объеме образуется упорядоченная система пустот. Это позволяет, используя свойства цикламов, сформировать в слое  $H^+$ - или  $OH^-$ -проводящие матричные электролиты. В структуру цикламов включаются заместители с электронодонорными и электроноакцепторными группировками с сопряженными структурами. Контакт этих группировок в слое обеспечивает формирование электронопроводящей объединенной  $\pi$ -электронной системы.

Используя данный подход, получены тканевые  $H^+$ -,  $OH^-$ -проводящие и  $H^+$ - или  $OH^-$ -электронопроводящие сорбенты. Это гибкие, механически прочные и химически стойкие материалы на основе целлюлозных или хризотил-асбестовых тканей, волокна которых капсулированы пришитой к волокну пленкой ПВХ с пористыми слоями регулярных структур на основе циклических аминов – цикламов заданного состава на поверхности капсулы.

На основе изученных тканей разработаны реакторы для адсорбционно-электрохимических процессов и методы улавливания паров аминов (аммониевые соли),  $CO_2$ ,  $CO$  (сода, поташ),  $SO_2$  (сульфиты и гидросульфиты натрия и калия),  $H_2S$ , меркаптанов и меркаптидов (сульфат натрия и соли сульфокислот).

## СОРБЕНТЫ С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ СО СЛОЯМИ ЦИКЛАМОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОПРОВОДНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ

А.Я. Фридман А.Ю. Цивадзе, Н.П. Соколова, Е.М. Морозова  
А.М. Волощук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов,  
И.Я. Полякова, В.Н. Титова, А.А. Явич

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4  
E-mail: fridman42@mail.ru*

Процессы непрерывного улавливания молекул и их электроокисления или электровосстановления с участием ионов  $H^+$  и  $OH^-$  могут найти применение для получения спиртов, альдегидов и кислот при улавливании метана и других летучих углеводородов, получения циклических предельных углеводородов из ароматических и для многих других современных химико-технологических процессов. Для таких процессов перспективны тканевые электропроводящие сорбенты с химически модифицированной  $H^+$ - или  $OH^-$ -проводящей поверхностью. В настоящее время тканевые сорбенты с указанным сочетанием свойств не описаны. В качестве исходной ткани было взято углеродная ткань, полученная пиролизом синтетической ткани:  $S_{БЭТ} \approx 0$ ,  $R = 0.8-1.0$  Ом. По данным ИК-спектроскопии на поверхности ткани кроме углеродных структур имеются амидные и альдегидные группы, углеводородные радикалы. Формирование пористой структуры поверхности волокон было проведено таким образом, чтобы в структуре поверхности имелись группы C-OH, через которые возможна пришивка ПВХ к поверхности волокна. Для этого формирование пор и их активацию проводили путем анодной деструкции поверхности волокна в растворе КОН. Установлено, что в процессе электролиза сопротивление ткани возрастает до 20-25 Ом. При этом при заданном токе напряжение уменьшается, что указывает на уменьшение плотности тока за счет увеличения площади поверхности, участвующей в электродном процессе разложения воды с выделением кислорода. Исследования показали, что в ткани после электролиза количество указанных группировок существенно уменьшилось. Поверхность волокон стала пористой, при этом величина  $S_{БЭТ}$  зависят от времени электролиза.

Пористые слои цикламов на модифицированной поверхности углеродного волокна были получены путем адсорбции раствора ПВХ в смеси тетрагидрофурана и бензилового спирта с последующей термообработкой и обработкой реагентами с моноэтаноламином или глицинатом натрия. По данным ИК-спектроскопии на поверхности имеется слой цикламов, аналогичный слою на поверхности целлюлозных тканей. Значения  $S_{БЭТ}$  тканей со слоем цикламов больше, чем для ткани после формирования пористой структуры и активации,  $R = 5-7$  Ом. Слои после связывания цикламов кислотами или щелочами становятся  $H^+$ - или  $OH^-$ -проводящими. При этом сопротивление уменьшается до 3-4 Ом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ПРАН – 3.*

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА ОКСИГЕНАЦИЮ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Fe-Cr-O С ГРАНУЛЯРНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31  
e-mail: kotenev@phyche.ac.ru*

Получаемые вакуумной конденсацией в атмосфере кислорода пленочные металл-оксидные проводники на основе железа и сплавов железо-хром часто представляют собой гранулярные и весьма пористые пленки с мелкозернистой структурой. Кислород при их эксплуатации в атмосферных условиях может достаточно легко диффундировать нормально к поверхности по границам зерен вглубь пленки. В результате именно на границах зерен преимущественно накапливается кислород и формируется оксидная фаза. Очевидно, если через пленку протекает электрический ток, возможно его сильное интенсифицирующее действие на процессы низкотемпературного окисления железа и хрома по границам зерен. Формируемые в результате такого электроконтактного синтеза металл-оксидные композитные пленки могут проявлять уникальные физико-химические свойства.

В данной работе методами резистометрии, электронной микроскопии с послыйным травлением и спектроскопии комбинационного рассеяния исследовано влияние электроконтактного переменноточного активирования (50 Hz–10 kHz) на процесс изотермического газового окисления вакуумно осажденных электропроводящих пленок на основе Fe-O и Fe-Cr-O в областях парциальных давлений кислорода, соответствующих низкотемпературному пассивно-активному переходу.

Показано, что наибольшая скорость оксигенации и оксидирования пленок на основе Fe-Cr-O в условиях изотермического окисления при 200°C при электроконтактном переменноточном активировании реализуется в области пассивно-активного перехода ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  Торр парциального давления кислорода в системе). При этом электроконтактное активирование наиболее интенсифицирует процесс абсорбции кислорода и зерно-граничного окисления конденсированных пленок. При парциальных давлениях кислорода, соответственно лежащих в допереходной области, в области перехода и в после-переходной области состав и физико-химические свойства металл-оксидной пленки (смачиваемость, пористость, спектральные свойства) резко изменяются. При этом при переменноточном активировании дополнительно возникает нормальная поверхности проводника компонента переменного электрического тока, связанная с возбуждением вихревых токов в объеме проводника и с процессом заряжения-разряжения двойного слоя на границе раздела металл-оксид при периодическом изменении электрического потенциала металла. В результате по сравнению с печным нагревом, происходит обогащение металл-оксидного слоя кислородом и хромом и выравнивание их концентрации по глубине слоя с образованием хромита железа, что затрудняет образование сплошного слоя окислов хрома на внешней границе пленка-газ, обычно приводящего к замедлению интегральной скорости оксигенации и окисления.

## **EFFECT OF ELECTROCONTACT ACTIVATION ON LOW-TEMPERATURE OXYGENATION AND OXIDATION OF Fe-Cr-O BASED METAL-OXIDE FILMS WITH GRANULAR POROUS STRUCTURE**

V.A. Kotenev, A.Yi. Tsivadze

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: kotenev@phyche.ac.ru*

Thin film Fe-O and Fe-Cr-O based conductors produced by vacuum condensation are often very porous films with a fine granular structure. During their operation under atmospheric conditions, oxygen may be absorbed by the film. It diffuses fairly easily normal to the surface along grain boundaries deep into the film. As a result, oxygen accumulates and oxide phase predominantly forms at the grain boundaries. If the electric current is passed through the film, it can intensify the low temperature oxidation of iron and chromium at grain boundaries. Metal-oxide film and corresponding nano-composites at grain boundaries appeared as a result of this electrocontact oxidation can have unique physicochemical properties.

This approach is useful too because the imposition of an alternating electric field on the oxidation zone may favor a leveling-off of the concentration of the charged diffusing species, particularly metal cations and oxygen anions in the metal-oxide film. When electric current is passed through the metal film to be oxidized, a fraction of the current obviously flows through the oxide layer parallel to the metal surface. However, if alternating current is used, then a normal component of the current appears in addition to the tangential component. This is related both to possible excitation of eddy currents in the conductor bulk and to recharging of the double layer at the metal-oxide interfaces under the action of the alternating electric field. This alternating component may favor a leveling-off of the concentration of oxygen and metal in depth of the metal-oxide film.

In the present work, the effect of alternating current on the isothermic gaseous oxidation of an Fe-Cr-O based metal-oxide films has been studied at oxygen partial pressures corresponding to low temperature passive-active transition of alloy. The thin film conductor of Fe-Cr-O was obtained by vacuum condensation on the glass. The conductor was activated by a.c. electric current (50 Hz – 10 kHz). After 1 h of thermal oxidation (in vacuum furnace) at various oxygen partial pressures the oxide content (resistometry), composition of the film (Raman-spectroscopy) and morphology (SEM) were estimated.

The maximum rate of isothermic (200°C) oxidation of the film activated by alternating current is observed in a narrow range of oxygen partial pressures. The above ac activation method intensifies the oxygenation and oxidation process and increases its maximum rate in the region of the low-temperature passive-active transition ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  Torr of oxygen partial pressures) of Fe-Cr alloy. The oxide content, composition and physicochemical properties of the metal-oxide film change sharply in a narrow range of oxygen partial pressure corresponding to the maximum oxidation rate. Contact activation by alternating current, in comparison to only furnace heating, causes the enrichment of the surface oxide with chromium and the formation of iron chromite evenly distributed in the depth of allow film, instead of a continuous layer of chromium oxide on the top of allow film.

## СОВРЕМЕННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ ИЗ РАСТВОРОВ

В.М. Гелис, В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Ю.В. Шумилова, Е.А. Козлитин  
*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 117991, Москва, Ленинский пр.31, корп.4  
(495) 335-9288; [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)*

Важной проблемой современной прикладной радиохимии является выделение и разделение трансурановых и трансплутониевых элементов из азотнокислых растворов различного состава. С этой целью широко используется экстракционная технология ПУРЕКС-процесса, а также сорбционные методы с использованием винилипиридиновых анионитов, а также фосфор-содержащих катионитов и амфолитов.

Синтез современных ионообменных смол с фосфор-содержащими функциональными группами дает возможность их использования для разделения трансурановых и трансплутониевых элементов в различных степенях окисления. При изучении различных марок фосфор-содержащих ионитов показано, что наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к четырехзарядным актинидов в азотнокислых средах обладает ионит марки S-957 производства фирмы «Purolite», содержащий фосфоновые и сульфогруппы. Полученные экспериментальные зависимости показали, что в интервале кислотности 1-7 мол/л по азотной кислоте ионит S-957 наиболее селективен к ионам  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{+4}$  и  $\text{UO}_2^{+2}$ . Сродство к ионам  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{Am}^{+3}$  и  $\text{Eu}^{+3}$  выражено значительно меньшей степени.

На основании полученных данных ряд селективности для сорбента S-957 имеет следующий вид:  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{+4} > \text{UO}_2^{+2} \gg \text{NpO}_2^+ \gg \text{Am}^{+3} \approx \text{Eu}^{+3}$ .

Динамические эксперименты по сорбции ионов тория в режиме колоночной хроматографии показали, что емкость катионита S-957 по торью составляет: до проскока – 45, а полная – 76 мг/мл. При совместной сорбции тория и америция торий практически полностью поглощается смолой, а америций практически не сорбируется и полностью переходит в фильтр.

Ионит S-957 был использован для извлечения урана из сернокислых модельных растворов подземного выщелачивания. Результаты динамических экспериментов показали, что сорбционная емкость сорбента в данных условиях достигает 400 мг/г. Присутствие сульфат- и хлорид-ионов в растворе не оказывает значительного влияния на сорбционную емкость сорбента S-957.

Исследование механизма сорбции урана и тория на ионите S-957 методом ИК-спектроскопии показывает, что после сорбции металлов происходит изменение формы пиков, отвечающих за валентные колебания SO и PO групп. Об изменении геометрии функциональных группировок свидетельствует также значительное расширение диапазона валентных колебаний сульфоновых и фосфоновых групп, как в длинноволновую, так и в коротковолновую часть спектра.

Таким образом, использование фосфор-содержащих ионообменных смол позволяет проводить эффективное извлечение и разделение актинидов в различных степенях окисления.

## MODERN ION EXCHANGE MATERIALS FOR ACTINIDE ISOLATION AND SEPARATION FROM SOLUTION

V.M. Gelis, V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, Yu.V. Shumilova, E.A. Kozlitin  
*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS) Bld.4, 31 Leninsky Prospekt, 119991 Moscow, Russia*  
(495) 335-9288; [vmilyutin@mail.ru](mailto:vmilyutin@mail.ru)

Isolation and separation of transuranic elements from the nitrate solutions of different composition presents an important task of the modern applied radiochemistry. Among the technologies widely used for the purpose is the PUREX extraction process as well as the sorption techniques based on vinylpyridine anionites and phosphorus-containing cationites and amphotiles.

Synthesis of the modern ion exchange resins with phosphorus-containing functional groups provides a possibility to use them for separating the transuranic elements in different oxidation states. During the study of various brands of the phosphorus-containing ionites, the phosphonic and sulfonic functional groups containing S-957 ionite manufactured by "Puro-lite" company has been found to possess the best sorption characteristics with respect to four-charge actinides in the nitrate medium. The experimental data showed that within the 1-7 mole/dm<sup>3</sup> range of acidity S-957 has the highest selectivity to Th<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> ions, whereas the affinity to NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Am<sup>+3</sup>, and Eu<sup>+3</sup> is revealed to a much less extent.

Based upon the data obtained the selectivity series for S-957 sorbent could be written as follows: Th<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup> > UO<sub>2</sub><sup>+2</sup> >> NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> >> Am<sup>+3</sup> ≈ Eu<sup>+3</sup>.

Flow runs of thorium ions sorption in the column chromatographic mode showed the S-957 cationite capacity until the breakthrough to be 45 mg/cm<sup>3</sup> and the full capacity of 76 mg/cm<sup>3</sup>. Simultaneous sorption of thorium and americium results in almost complete absorption of thorium, whereas americium is practically not adsorbed and remains in the filtrate.

S-967 ionite was used for isolating uranium from the simulated sulfate underground leaching solutions. Results of flow tests showed the sorption capacity of the sorbent under the given conditions to reach 400 mg/g. The presence of sulfate and chloride ions in the solution does not give a considerable effect on the S-957 sorption capacity.

Studies of the sorption mechanism conducted for uranium and thorium on S-957 ionite by means of IR-spectroscopy showed that after the metals were adsorbed, the shape of peaks corresponding to the stretching vibration of SO and PO groups was changed. The variation in the functional group geometry was also witnessed by the extension in the sulfonic and phosphonic group valence vibration range both into the long-wave and short-wave part of the spectrum.

Thus, the application of phosphorus-containing ion exchange resins provides a number of options for the effective isolation and separation of actinides in different oxidation states.

## ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МАКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.К. Папынов, В.А. Авраменко

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
690022, г. Владивосток, Пр-т 100-летия Владивостока, д.159*

Получение сорбентов и катализаторов с регулируемой пористой структурой и заданным распределением активных материалов в пористой среде представляется одной из важнейших задач сорбции и катализа. Одним из возможных путей решения этой задачи является направленное изменение макроструктуры сорбентов и катализаторов, методом темплатного синтеза, с использованием различного рода темплатов (мицеллы ПАВ, коллоидные частицы, блок-сополимеры, частицы латексных эмульсий, наночастицы углерода и др.) позволяющих контролировать форму и размер пор в синтезируемых материалах. Кроме того, используемые темплатов могут служить носителями для каталитически активных материалов (например – наночастиц благородных металлов) и, тем самым, регулировать характер распределения последних в пористой среде катализаторов.

В настоящей работе проведены исследования микроэмульсий типа «ядро-оболочка» на основе сополимеров полиакриловой кислоты и полисилоксанов для синтеза функциональных материалов, предназначенных, в частности, для решения радиоэкологических проблем. Синтезированы и описаны макропористые неорганические материалы на основе оксидов переходных металлов. Выявлены основные трудности синтеза данных функциональных макропористых материалов, основанные на процессах перехода золь-гель-ксерогель, зависящих от специальных условий и реактивов для создания бездефектной решетки геля, содержащего квазикристаллические коллоидные кристаллы эмульсии. Экспериментальным путем подобраны оптимальные условия удаления органического темплата и формирование устойчивой упорядоченной макропористой структуры материала. Показана возможность использования частиц эмульсии в качестве нанореакторов для введения наночастиц благородных металлов в макропористую структуру оксидного материала.

Исследованы и изучены каталитические свойства полученных материалов в условиях окисления различных сред (газовая, жидкая). Выявлены факторы, влияющие на изменение структурных и каталитических свойств макропористых материалов связанные с условиями проведения темплатного синтеза: различные виды темплатов (размер, заряд), условия их удаления (температура, газовая среда). Показана перспективность использования макропористых оксидов марганца, в том числе с иммобилизованными наночастицами золота, в качестве катализаторов гидротермального окисления металлоорганических комплексов радионуклидов, например, окислительная деструкция комплексов Со-ЭДТА и Си-ЭДТА до соответствующих оксидов переходных металлов. Показана перспективность использования катализаторов на основе оксидов титана, марганца, в том числе с включенными в пористую структуру наночастицами благородных металлов, в процессах переработки радиоактивных отходов. Приведены примеры использования синтезированных материалов для гидротермальной переработки кубовых остатков АЭС.



## TEMPLATE SYNTHESIS OF MACROPOROUS SORBENTS AND CATALYSTS ON THE BASIS OF TRANSITION METAL OXIDES

E.K. Papynov, V.A. Avramenko

*Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences  
159, Prosp. 100-letya Vladivostoka, Vladivostok 690022, Russia*

Producing sorbents and catalysts with a controlled porous structure and predetermined distribution of active materials in porous media comprises one of the most important problems of sorption and catalysis. One of the possible ways of solving the above problem consists in a purposeful modification of the microstructure of sorbents and catalysts by means of the template synthesis method using various types of templates (surfactant micelles, colloid particles, block copolymers, latex emulsion particles, carbon nanoparticles etc.), which enables one to control the size and shape of pores in the materials to be synthesized. Besides, the templates used could serve as carriers of catalytically active materials (for example, noble metals nanoparticles) and regulate, in such a way, the character of their distribution in the catalysts porous media.

The present work was devoted to studies of macroemulsions of the “core-shell” type based on copolymers of polyacrylic acid and polysiloxanes used in the synthesis of functional materials applied, for example, to solve the problems of radioecology. The macroporous inorganic materials on the basis of transition metal oxides have been synthesized and described. The main difficulties of the synthesis of the above macroporous functional materials based on the sol-gel-xerogel transition processes, which depend on specific conditions and reagents to create a defect-free gel network containing quasicrystalline colloid emulsion crystals, have been revealed. The optimal conditions of the removal of organic template and formation of a stable ordered macroporous structure of the materials have been determined experimentally. The possibility of using emulsion particles as nanoreactors to introduce noble metal nanoparticles into the oxide material macroporous structure has been demonstrated.

The catalytic properties of the obtained materials during oxidation of different media (gas, liquid) have been investigated. The factors affecting the changes of structural and catalytic properties of macroporous materials related to the template synthesis conditions - different template types (size, charge), template removal conditions (temperature, gas medium) - have been revealed. The prospects of using macroporous manganese oxides, including those with immobilized gold nanoparticles, as catalysts of the hydrothermal oxidation of radionuclide metal-organic complexes, i.e. oxidation destruction of Co-EDTA and Cu-EDTA complexes into respective transition metal oxides, have been demonstrated. The possibilities of the application of the catalysts on the basis of titanium and manganese oxides, including those with noble metal nanoparticles introduced into the porous structure, have been shown. The examples of the application of the synthesized materials for the hydrothermal treatment of nuclear power plant (NPP) evaporator concentrates are presented.

## **ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ**

О.К. Красильникова, Т.Ю. Гранкина, В.Н. Симонов  
*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991, Российская Федерация,  
e-mail: krasilnikovaok@inbox.ru*

Исследована деформация (расширение и сжатие) - изменение объема набухающих полимеров в процессе адсорбции паров воды. Термодинамические параметры адсорбции полимерами были описаны с применением метода количественной оценки взаимодействий в системе гость- хозяин "in situ", основанным на изучении изменения объема полимера в результате адсорбции паров воды. Взаимодействие молекул воды с молекулами полимера приводят к изменению длин связей между атомами в молекуле полимера, конформационным изменениям полимера, что и приводит к изменению объема полимера. Распределение молекул воды, связанных с сравнительно длинными цепями полимера приводит к появлению гелевой структуры полимера. При взаимодействии между собой эластичных молекул полимера образуется свободный объем полимера, сорбция молекул воды в котором и вызывает изменения объема полимера. Согласно теории адсорбционной деформации, основанной на термодинамике вакансионных растворов, адсорбционная деформация обусловлена изменением полной свободной энергии Гиббса двухкомпонентной системы адсорбент - адсорбат в процессе адсорбции.

Проведено исследование изменения объема адсорбента - смеси полимеров – (поливинил пирролидон- поли-этиленгликоль), а также хитозана, целлюлозы и альгината натрия в процессе сорбции воды. Показаны возможности метода для термодинамического описания набухания в процессе сорбции. Определен свободный объем системы полимер-вода, изменение свободной энергии Гиббса системы, а также переход полимеров в пластическое состояние в результате адсорбции воды.

## THE VOLUME SWELLING OF POLYMERS CAUSED BY WATER VAPORS ADSORPTION

O.K. Krasilnikova, T.Yu. Grankina, V.N. Simonov  
*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry after A.N.Frumkin  
of Russian Academy of Sciences, Moscow, Leninskii pr. 31,  
e-mail krasilnikovaok@inbox.ru.*

Polymer sorbent deformations (expansion and contraction) – the variations in volume of swelling polymers caused by adsorption of water vapours due to sorption process are under study. The thermodynamic parameters of adsorption by polymers were investigated using the "in situ" method of quantitative estimation of interactions in the host-guest system by the studies of polymer's swelling due to adsorption of water vaporous. The interaction of water molecules (sorbate-solvent) with atoms of polymer (sorbent) leads to variation in bond lengths in polymer molecules, changing the conformation of a macromolecules and the volume of polymers. The distribution of water molecules bonded to comparatively long polymer chains forms the supramolecular gel network, and the interaction of elastic chains of polymer manufactures the free volume into the polymer structure, sorption of water on which leads to the variation in volume of polymer.

The sorption deformation has been interpreted with the model of vacancy solutions, which connected the proportional relationship between sorption deformation and Gibbs potential of two component system sorbent-sorbate.

The present communication deals with the investigation of sorbent volume changes caused by water sorption on some as polymeric blends (poly(N-vinyl pyrrolidone) – poly(ethylene glycol) ), as well as chitosan, cellulose and sodium alginate. The possibilities of this method for thermodynamic description of sorption and swelling process, the variation of free volume of system polymer-water, the transition of polymer into plastic state caused by sorption have been demonstrated.

## ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

М.А. Ульянова<sup>1</sup>, Е.Е. Ломовцева<sup>1</sup>, И.Н. Шубин<sup>2</sup>, И.С. Ларионова<sup>2</sup>

1.ОАО «Корпорация Росхимзащита», Россия, 392680, г.Тамбов, Моршанское шоссе,  
д.19, факс (4752) 53-79-04, E-mail: [ohinh@roshimzaschita.ru](mailto:ohinh@roshimzaschita.ru),

2.Государственное учреждение ВПО Тамбовский государственный технический уни-  
верситет, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, к.46 факс (4752) 63 92-93,  
E-mail: [postmaster@kma.tstu.ru](mailto:postmaster@kma.tstu.ru).

Выпускаемые промышленные силикагелевые осушители обладают рядом недостатков, главные из которых – низкая водостойкость и механическая прочность.

Ранее проведенными исследованиями была показана возможность достижения высоких показателей водостойкости (более 99 %) силикагелевых осушителей тонким измельчением промышленных образцов силикагелей КСКГ и КСМГ на специальном оборудовании с последующим формованием. Для этого использовались различного типа связующие: на основе бентонитовых или каолинитовых глин либо органических композиций на основе поливинилового спирта и фторопласта (ПВС–Ф) или поливинилового спирта и кремнезоля (ПВС–К).

Использование органоминеральных связующих в технологии гранулирования силикагелевых сорбентов позволило улучшить показатели механической прочности в 1,5 – 2 раза по сравнению с использованием в качестве связующего глины.

Последние исследования повышения прочностных характеристик сорбентов-осушителей направлены на использование в качестве модификатора углеродных нанотрубок (УНТ). Это обусловлено тем, что УНТ обладают рядом уникальных свойств, способствующих повышению прочностных характеристик различных продуктов.

Введение УНТ в состав сорбентов осуществлялось двумя способами:

- непосредственно в измельченный силикагель путем смешения двух порошкообразных веществ в планетарной мельнице;
- в состав органоминеральных связующих (ПВС-Ф или ПВС-К) путем предварительного смешения ПВС и УНТ также в планетарной мельнице.

Основные адсорбционные и прочностные характеристики полученных образцов модифицированных УНТ, представлены в таблице.

Таблица

Марка силикагеля	Связующее	Полная сорбционная емкость по парам воды при P/Ps=0,75, мг/г	Механическая прочность, кг/гранулу	Водостойкость, %
КСМГ	ПВС-Ф-УНТ	280,5	2,04	99,9
	ПВС-К-УНТ	315,6	2,52	99,9
КСМГ-УНТ	ПВС-Ф	279,6	1,50	99,9
	ПВС-К	299,3	1,89	99,9
КСМГ	ПВС-Ф	306,1	2,05	99,9
	ПВС-К	309,3	1,65	99,9
	Глина	246,4	1,00	95,0

Модификация УНТ гранулированных силикагелевых сорбентов с органоминеральными связующими позволяет при сохранении удовлетворительных значений сорбционной активности дополнительно повысить прочность полученных гранул в 2 – 2,5 раза по сравнению с сорбентами с глинистым связующим и еще в 1,5 раза по сравнению с использованием связующего ПВС-К.

## ORGANOMINERAL SORBENTS MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

M.A. Ulianova<sup>1</sup>, E.E. Lomovtseva<sup>1</sup>, I.N. Shubin<sup>2</sup>, I.S. Larionova<sup>2</sup>

1. Roshimzaschita, 19, Morshanskoye Shosse, 392680, Tambov, Russia, fax (4752) 53-79-04,  
e-mail: ohinht@roshimzaschita.ru.

2. State Enterprise VPO, Tambov State Technical University, 1, Leningradskaya Str., fax  
(4752) 63-92-93, e-mail: [postmaster@kma.tstu.ru](mailto:postmaster@kma.tstu.ru).

Available industrial silica gel desiccants possess a number of disadvantages. Their main disadvantages are: low water resistance and low mechanical strength.

Investigations conducted before have shown possibility of achieving high values of water resistance (more than 99 %) of silica gel desiccants by find grinding industrial sorts of silica gels KSKG and KSMG on special equipment with the following forming. For this purpose different binders have been used: on the base of benitoite or caolin clays or organic compositions – on the base of polyvinyl alcohol and fluoroplast (PVS-F) or polyvinyl alcohol and sili-conol (PVS-K).

Organomineral binders application in technology of granulating silica gel sorbents permitted to improve 1,5 – 2 times as much values of mechanical strength in comparison with using clay as a binder.

Last investigations on improvement of strength characteristics of sorbents-desiccants are directed to using carbon nanotubes as modifiers. It is conditioned by the fact that carbon nanotubes possess a number of unique properties that promote improvement of strength characteristics of different products.

Introducing carbon nanotubes into the sorbents composition has been effected by two methods:

- directly into ground silica gel by blending two powdery substances in planetary mill;
- into the organomineral binders composition (PVS-F or PVS-K) by preliminary blending PVS and carbon nanotubes in planetary mill as well.

The main adsorptive and strength characteristics of the received samples modified by carbon nanotubes are presented in Table.

Table

Silica gel Mark	Binder	Water Vapours Full Sorptive Capacity (P/P <sub>s</sub> = 0,75), mg/g	Mechanical Strength, kg/granule	Water Resistance, %
KSMG	PVS-F - carbon nanotubes	280,5	2,04	99,9
	PVS-K - carbon nanotubes	315,6	2,52	99,9
KSMG - carbon nanotubes	PVS-F	279,6	1,50	99,9
	PVS-K	299,3	1,89	99,9
KSMG	PVS-F	306,1	2,05	99,9
	PVS-K	309,3	1,65	99,9
	Clay	246,4	1,00	95,0

Modification of carbon nanotubes granular silica gel sorbents with organomineral binders permits additionally to raise 2 – 2,5 fold the strength of the receiver granules in comparison with clayish binder and 1,5 fold some more in comparison with using the binder PVS-K when retaining satisfactory values of sorptive activity.

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ

Ю.Л. Зуб

*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко, Национальная академия наук Украины, 17, ул. Генерала Наумова, г. Киев 03164 Украина, e-mail: zub\_yuriy@isc.gov.ua*

Химическая природа поверхности сорбентов – наряду с геометрической структурой – в значительной степени определяет их свойства [1]. Поэтому, изменяя химическую природу поверхности, можно существенно влиять на адсорбционные и технологические свойства важнейших дисперсных систем [2,3]. Наиболее часто с этой целью используется метод модифицирования поверхности уже полученных носителей [2-6]. Однако при этом во многих случаях наблюдаются изменения и геометрических параметров, которые трудно контролировать. Поэтому в последнее время значительное распространение получили золь-гель [7,8] и темплатный методы [9], в которых используется реакция гидротермической поликонденсации прекурсоров, чаще всего – алкоксисиланов. Особенностью этих методов является возможность осуществления одностадийного синтеза, во время которого можно оказывать значительное влияние как на параметры пористой структуры сорбента, так и на химический состав его поверхностного слоя. Эта возможно в случае применения многокомпонентных систем, а также знания факторов, влияющих в таких системах на структурно-адсорбционные характеристики конечных продуктов, степень гидрофобности их поверхности, их механическую прочность и т.д.

В настоящем обзоре на основании, в первую очередь, работ автора рассматриваются особенности синтеза – с применением золь-гель метода – полисилоксановых и мостиковых полисилсесквиоксановых сорбентов, содержащих моно- и бифункциональный комплексообразующий слой [8], а также особенности получения – с использованием темплатного метода – мезопористых кремнезёмов с моно-, би- и трифункциональным поверхностным слоем [9]. Особое внимание уделено факторам, использование которых позволяет получать мезопористые сорбенты с необходимыми структурно-адсорбционными характеристиками и свойствами поверхностного слоя.

Рассмотрена также возможность применения синтезированных мезопористых кремнезёмов в сорбции ионов металлов (серебра(I), меди(II), никеля(II), кадмия(II), ртути(II), золота(III), лантаноидов(III) и актиноидов) из их водных и неводных растворов и установлены факторы, влияющие на состав и прочность комплексов, образующихся в поверхностном слое таких сорбентов.

*Автор благодарит УНТЦ (проект № 5516), а также ГЦНТП НАН Украины "Нанотехнологии и наноматериалы" (проект № 6.22.5.42) за финансовую поддержку этих исследований.*

1. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – К.: Наукова думка, 1973. – с. 165-182. 2. Химия поверхности кремнезема: [сб. науч. работ/ научн. ред. Чуйко А.А. ] – К.: ИХП НАНУ, 2001, ч. 1. – 753 с. 3. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии /Под ред. Г.В.Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с. 4. Тертых В.А. Химические реакции с участием кремнезема. – К.: Наукова думка, 1991. – 264 с. 5. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 550 pp. 6. а) Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнезёмы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – Т. 1. – 239с. б) Холин Ю.В., Зайцев В. Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. – Харьков: Фолио, 1997. – Т. 3. – 136 с. 7. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. – К.: Наукова думка, 1988. – 192 с. 8. Zub Yu.L., in: Sol-Gel Methods for Materials Processing (Eds. P.Innocenzi, Yu.Zub, V. Kessler). – Springer. – 2008. – P. 1–29. 9. Назарчук Г.И., Гона Е.И., Зуб Ю.Л., в: Наноматериалы в медицине, биологии и экологии (под ред. А.П. Шпака и В.П. Чехуна). – К.: Наукова думка, 2011 – 440 с.

## FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SORBENTS

Yu.L. Zub

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov str., Kyiv 03164 Ukraine e-mail: [zub\\_yuriy@isc.gov.ua](mailto:zub_yuriy@isc.gov.ua)*

Sorbents properties are largely determined by the chemical nature of their surfaces, along with the geometric structure [1]. Therefore, changing the chemical nature of the surface can be used to affect the adsorption properties of the major technological and dispersed systems [2,3]. The method of surface modification of ready-made sorbents is the most commonly used for this purpose [2-6]. However, in many cases, it causes changes in geometric parameters, which are difficult to control. Therefore, sol-gel [7,8] and template methods [9] based on the reaction of hydrolytic polycondensation of precursors, mostly alkoxysilanes, have been significantly widespread recently. A key feature of these methods is the possibility of one-step synthesis, during which both the parameters of the porous structure of the sorbents and the chemical composition of their surface layers can be regulated. This is also possible for multicomponent systems, when the factors affecting structural-adsorption characteristics of the final products, the degree of hydrophobicity of their surfaces, their mechanical strength, etc. are determined.

This review, based first and foremost on the author's works, considers the peculiarities of the synthesis (by sol-gel method) of polysiloxane and bridged polysiloxane sorbents containing mono- and bifunctional complexing surface layers [8], as well as the peculiarities of the synthesis (by template method) of mesoporous silicas with mono-, bi-, and trifunctional surface layers [9]. Particular attention is focused on the factors, which allow to obtain mesoporous sorbents with the necessary structural-adsorption characteristics and surface properties.

The possibility of application of the synthesized mesoporous silicas in the adsorption of metal ions (silver (I), copper (II), nickel (II), cadmium (II), mercury (II), gold (III), lanthanides (III), and actinides) from their water and non-aqueous solutions was considered, and the factors affecting the composition and stability of the complexes formed in the surface layers of sorbents were established.

The author expresses gratitude to STCU (Project No 5516) as well as State Scientific and Technical Program of NAS of Ukraine "Nanotechnologies and Nanomaterials" (Project No 6.22.5.42) for the financial support of the research.

1. Neymark I.E., Shenfine R.Yu. Silica Gel: Its Manufacturing, Properties and Applications [in Russian]. – Kiev: Naukova Dumka, 1973. – pp. 165-182. 2. Surface Chemistry of Silica: [Coll. scientific. papers / Ed. by Chuiko A.A. [in Russian]. – Kiev: ICP of NAS of Ukraine, 2001, Part 1. – 753 pp. 3. Modified Silica in Sorption, Catalysis, and Chromatography / Ed. by G. V. Lisichkin [in Russian]. – Moscow: Khimiya, 1986. – 248 pp. 4. Tertykh V.A. Chemical reactions with the participation of silica. – Kiev: Naukova Dumka, 1991. – 264 pp. 5. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 550 pp. 6. a) Zaitsev V.N. Complexing Silicas: Synthesis, Structure of Bonded Layer and Surface Chemistry [in Russian]. – Kharkov: Folio, 1997. – Vol. 1. – 239 pp. b) Kholin Yu.V., Zaitsev V.N., Complexes on the Surface of Chemically Modified Silicas[in Russian]. – Kharkov: Folio, 1997. – Vol. 3. – 136 pp. 7. Slinyakova I.B., Denisova, T.I. Organosilicon Adsorbents: Preparation, Properties, Applications [in Russian]. – Kiev: Naukova Dumka, 1988. – 192 pp. 8. Zub Yu. L., in: Sol-Gel Methods for Materials Processing (Eds. P. Innocenzi, Yu. Zub, V. Kessler). – Springer. – 2008. – pp. 1–29. 9. Nazarchuk G.I., Gona E.L., Zub Yu.L., in: Nanomaterials in Medicine, Biology and Ecology (Eds. A.P. Shpak and V.P. Chekhun). – K.: Naukova Dumka, 2011 – 440 pp.

## ASSESSMENT OF ACIDITY OF JORDANIAN CLAYS BY MEANS OF TPD-NH<sub>3</sub> AND MBOH CONVERSION

<sup>a</sup>Murad AlSawalha, <sup>b</sup>Frank Roessner, <sup>c</sup>Lyudmila Novikova, <sup>c</sup>Larissa Bel'chinskaya

<sup>a</sup>Jubail Industrial College, Department of Chemical & Process Engineering Technology, PO Box 10099, 31961 Jubail Industrial City, KSA, [murad\\_s@jic.edu.sa](mailto:murad_s@jic.edu.sa)

<sup>b</sup>Carl von Ossietzky University Oldenburg, Institute of Pure and Applied Chemistry, Industrial Chemistry 2, D-26111 Oldenburg, Germany,

E-mail: [frank.roessner@uni-oldenburg.de](mailto:frank.roessner@uni-oldenburg.de)

<sup>c</sup>Voronezh State Academy of Forestry and Technologies, 8 Timiryazeva str., 394087 Voronezh, Russian Federation, [chem@vgtla.vrn.ru](mailto:chem@vgtla.vrn.ru)

Characterization of acid-base properties of inorganic solids is essential for understanding the behavior of catalysts during heterogeneous catalyzed reactions. The acidity of aluminosilicates is characterized in terms of Bronsted and Lewis acid sites generally formed by bridged hydroxyls Al-(OH)-Si and aluminum with low coordination or surface defect sites correspondingly. Experimental assessment of acidity/basicity of porous materials are usually realized by titration, spectroscopic techniques as well as temperature programmed desorption (TPD) of probe molecules such as NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> or test catalytic reactions [1].

In present work acidic properties of raw Jordanian clays containing zeolite, bentonite, kaolinite and diatomite were characterized by means of TPD of NH<sub>3</sub> and catalytic test reaction of methylbutynol (MBOH) conversion.

Experimental NH<sub>3</sub>-TPD profiles of raw Jordanian clays were represented by symmetric single peaks laying within temperature range 100-400 °C except for zeolite. Two peaks at 180 °C and 250 °C on the plot for zeolite pointed to different strength of two acidic sites on the surface. The number of acid sites was estimated. For zeolite, bentonite, red kaolinite, white kaolinite and diatomite it equals to 130.0; 59.4; 56.9; 14.1; and 29.0 μmol/g, correspondingly. The order of the acidity showed good correlation to the amount of silica/alumina ratio of studied clays except for diatomite, i.e. the higher the ratio of silica to alumina in the sample, the higher is the amount of desorbing ammonia. High Si/Al ratio of diatomite results to formation of poorly polarized surface silanol groups due to low content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and absence of acid sites.

Catalytic reaction of MBOH conversion was utilized for direct characterization of acidic and basic properties of Jordanian clays. It was observed that mainly MBYNE and acetone are the products of the acid and basic pathways of the conversion of MBOH, respectively. The conversion MBOH over studied catalysts decreases in a following sequence zeolite > bentonite > red kaolinite > white kaolinite > diatomite. Diatomite revealed the lowest MBOH conversion as a result of its low acidity due to poor polarization of surface silanol groups by small content of alumina. As it was calculated, zeolite and bentonite indicated relatively constant selectivity of MBYNE, whereas one distinctly decreased in case of red and especially white kaolinite as a result of formation of products from basic pathway of test reaction, namely, acetone and acetylene. This fact is caused by considerable concentration of basic AlOH-groups on the surface of kaolinite due to low Si/Al ratio.

Hence, catalytic activity of clays in test reaction of MBOH conversion correlates to surface acidity of aluminosilicates obtained from TPD-ammonia results.

[1] AlSawalha, M., Roessner, F., 2008. Insight in to the reaction mechanism of the conversion of methylbutynol on silica-alumina. *React. Kinet. Catal. Lett.* 94 (1), 63-69.



## **EVALUATION OF THE USE OF SOLIDS WASTE GENERATED IN THE ACTIVITIES OF EXPLORATION AS ADSORBENTS FOR TREATMENT OF OIL DERIVATIVES**

W.C. Souza<sup>1</sup>, J.P.M. Miguens<sup>1</sup>, H.L. Corrêa<sup>1</sup>, M.A.G. Figueiredo<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Rio de Janeiro State University, Center for Technology and Sciences - Institute of Chemistry. Laboratory Engineering and Technology of Petroleum and Petrochemicals*

Currently, the biggest concern of the industries is the disposal of waste generated. The liquid effluents in general have more elaborate studies about the alternatives for their treatment by reducing their toxicity or by changing their specifications for a return to the process, just like an internal recycling. In the case of solid waste, there are many papers about its reuse. These studies involve alternatives to reduce the toxicity and subsequent disposal. In others cases, the studies are about the employment of the solid waste as material for construction (bricks). This work aims to evaluate the adsorption capacity of the wastes used as drilling muds, which are currently disposed in the industrial landfills. For this, diesel was used as load and the nitrogen and sulphur compounds were employed as the main contaminants. The samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), to see the composition, and by ASAP, to analyze the surface area and pore volume. Kinetic tests were realized to check the adsorption capacity and the equilibrium time, to be used as base in the fixed bed experiments.

## ADSORPTION SUBSTRATES OF SAWDUST FOR ADVANCED WASTEWATER TREATMENT

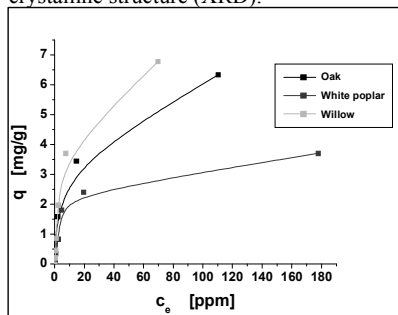
A. Duta<sup>1</sup>, D. Lucaci

*Transilvania University of Brasov, Dept. Renewable Energy Systems and Recycling, Eroilor  
29, 500036 Brasov, Romania, e-mail: [a.duta@unitv.ro](mailto:a.duta@unitv.ro)*

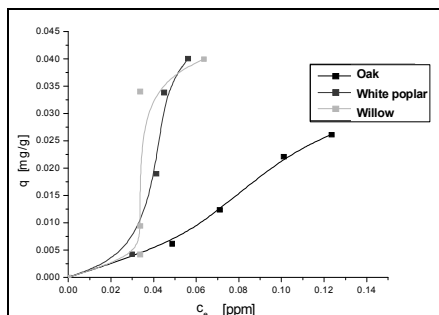
Using waste materials for advanced wastewater treatment represents a combined solution for reducing the environmental burden. Sawdust results in large amounts from wood manufacturing and only about 50% is further processed, as fiberboards, OSB, etc.

Raw sawdust has a slightly polar, heterogeneous surface that can represent an adsorption substrate, after removing the soluble compounds (with pollutant or toxic potential).

Pretreated sawdust, after water and alkali removal of soluble compounds, was investigated as adsorbent for heavy metals and/or dyes' removal. Experiments were done on three types of saw dust from single- (heavy metal or methylen blue) and bi-pollutant solutions (heavy metal and methylen blue) and the adsorption conditions were optimized also considering the pzc of the substrate(s) and dye. The results show that the adsorbent efficiency strongly depends on the wood type (dense – oak, light – willow and white poplar). Adsorption experiments allow to identify the mechanisms (Langmuir, for the hydrated copper cation and Freundlich for the dye) and the parallel kinetic processes that could be modeled by the pseudo-second order kinetic and interparticle diffusion. Considering the adsorption capacity resulted from the thermodynamic and kinetic models, it could be outlined that adsorption centers of various activity are randomly distributed over the surface. The pre-treatment conditions influence the adsorption processes, as result of different changes in morphology (investigated by AFM) and in the crystalline structure (XRD).



Copper cation adsorption isotherm on sawdust



Methylene blue adsorption isotherms on sawdust

## ADSORPTION MECHANISMS OF HEAVY METALS AND SURFACTANTS ON FLY ASH WITH MODIFIED SURFACE CHARGE

M. Visa<sup>1</sup>, L. Andronic, A. Duta

*Transilvania University of Brasov, Dept. Renewable Energy Systems and Recycling, Eroilor 29, 500036 Brasov, Romania, E-mail: [maria.visa@unitbv.ro](mailto:maria.visa@unitbv.ro)*

The fly ash (FA) is a low-cost waste material with predominant oxide composition, thus with significant surface charge. Therefore, FA can be a good substrate in wastewater treatment for the immobilization of heavy metal cations, ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), dyes and for surfactants removal. The properties of fly ash are strongly depending on the coal-burning, type of furnace and process in the power plant. For an up-scalable wastewater treatment process, a substrate with good adsorption efficiency and with relatively constant behavior is needed and modifying the fly ashes surface can be a feasible solution for reaching both goals. The adsorption process on the FA surface is linked with the FA composition, mainly with the aluminosilicates and unburn carbon content. The use of concentrated NaOH solutions was reported, targeting the aluminosilicates for modifying the FA at room temperature or in hydrothermal processes. Still, concentrated alkaline solutions represent an environmental threat. Therefore, alternatives must develop using less concentrated NaOH solutions for surface modification. Working with industrial wastewaters proved that there is a competitive adsorption process involving more pollutants for example heavy metal cations, dyes and surfactants.

The paper presents a comparative study of the heavy metals ( $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$ ) and (1-Hexadecyl)trimethylammonium bromide (HTAB) cationic surfactant adsorption on FA (CPH- Brasov, Romania), modified with NaOH 2n solution. The aqueous cationic HTAB was prepared below CCM. As reference, experimental adsorption isotherms were obtained for HTAB on modified FA ( $\text{SiO}_2$  -partially hydrophilic, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -hydrophilic) at room temperature. The amount of surfactant adsorbed per surface area unit was calculated from surface tension using (Contact Angle System CA20).

The adsorption kinetic, the substrate capacities and the mechanisms are further discussed correlated with the surface structure (XRD), FTIR and morphology (AFM). The results indicate parallel adsorptions of heavy metals and surfactants from mixed solutions. The results show that, fly ash with controlled surface properties allows the simultaneous removal of heavy metals and surfactant, resulting waters that respect the discharge regulations.

## **ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АДсорбция 4,6-ДИМЕТИЛ-ДИБЕНЗОТИОФЕНА МИНЕРАЛЬНЫМИ КОМПЗИТНЫМИ АДсорбЕНТАМИ**

О.К. Красильникова, Н.В. Стерхов, Р.С. Борисов,  
Н.В. Серебрякова, Е.В. Хозина, Т.Ю. Гранкина  
*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071, Российская Федерация,  
e-mail: krasilnikovaok@inbox.ru*

Проблемы, связанные с глубокой дисульфурризацией топлива привлекают большое внимание, обусловленное строгими требованиями к содержанию серы в топливах. В 2006 году Агентство защиты окружающей среды госдепартамента США уменьшило предельное количество серы в дизельном топливе до 15 млн. долей. Эти ограничения связаны не только с необходимостью сократить вредные выхлопы в воздух от двигателей (например,  $\text{SO}_x$ ). Другая причина, стимулирующая исследования в области глубокой очистки от серы, состоит в необходимости исключить вредное воздействие серосодержащих соединений на высокотехнологичные топливные элементы, а также на катализаторы, чувствительные к сере, которые используются при переработке углеводородов. Обычно жидкие углеводородные топлива содержат около 30 масс. % ароматических серосодержащих соединений, тогда как для работы твердо оксидных топливных элементов содержание серы в топливе не должно превышать 10 млн. долей и 1 млн. долей в случае мембранных топливных элементов с полимерным электролитом. Удаление серы в процессе гидродесульфуризации достигает предельной величины, не меньшей, чем 15 млн. долей, т.к. производные дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена остаются в топливе.

Получен новый композитный адсорбент на основе порошкового природного трепела, модифицированного металлами. На примере раствора 4,6-диметилдибензотиофена в декане (модельное топливо) исследованы процессы селективной адсорбции на адсорбенте на основе тонко дисперсных минеральных адсорбентов в стационарном режиме при 25°C и нормальном давлении. Начальные концентрации 4,6-диметилдибензотиофена в растворе декана составляли 25, 50, 100, 150, 200 и 300 млн. долей. Кинетические и равновесные исследования процесса десульфуризации с применением методов хроматографии, масс-спектрометрии, УФ-ВС спектроскопии показали высокую адсорбционную емкость исследованных адсорбентов.

Использование таких композитных адсорбентов в процессе глубокой десульфуризации открывает широкие возможности для понижения серосодержания в топливах вплоть до 1 млн. доли (ppm).

## OXIDATIVE ADSORPTION OF 4,6-DIMETHYL-DIBENZOTHIOPHENE BY MINERAL COMPOSITE ADSORBENTS

O.K. Krasilnikova, N.V. Sterkhov, P.S. Borisov,  
N.V. Serebryakova, E.V. Khozina, T.Y. Grankina  
*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of  
Russian Academy of Science  
Leninskii prospect, 31, Moscow, 11999, Russian Federation,  
e-mail :krasilnikovaok@inbox.ru*

The problems connected with deep desulfurization of fuels notice great attention caused by the exacting requirements of sulfur content in fuels. In 2006 Environment Protection Agency of US Department reduced a limited amount of sulfur in diesel fuel up to 15 ppm. These limitations are connected not only with a necessity of reducing exhausting of engines (e.g. SO<sub>x</sub>) into air. Another reason stimulating the investigations in the area of deep desulfurization is a necessity to extract an adverse effect of sulfur containing compounds at processing of high efficiency fuel cells, as well as at the treatment of hydrocarbons with usage of sulfur sensitive catalysts. Usually liquid hydrocarbon fuels contain about 30 mass % of aromatic sulfur containing compounds, while the sulfur content must be less than 10 ppm for solid oxide fuel cells and less than 1 ppm for membrane fuel cell with polymer electrolyte. Removal of sulfur by HDS process allows achieving the limit of sulfur content no less than 15 ppm because derivatives of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene remain in fuel.

A new adsorptive composite of native tripoli powder modified by metals was obtained. The selective adsorption of sulfur containing compound was investigated for the model solution of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene in decane (model of fuel) on the adsorbent based on powder mineral adsorbents in bath conditions at 25 C and normal pressure. The content of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene in decane solution were 25, 50, 100, 150, 200 and 300 ppm. The kinetic and equilibrium investigations of the adsorption processes occurring in the system under study with applying of chromatography, mass-spectrometry and UV-VIS spectroscopy methods show the great adsorption capacities of examined adsorbents in respect to sulfur compounds.

Application of these compositions in the processes of deep desulfurization gives wide facilities to reduce sulfur content in fuels up to 1 ppm

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.А. Боровикова, Л.Д. Белякова, Л.Н. Коломиец, А.О. Ларионова, Г.Г. Муттик\*

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д.31*

*\* Химический фак-т МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3*

*E-mail:borovikova7@mail.ru*

Наноматериалы (НМ) находят широкое применение в биологии, медицине, химии, физике, электронике, материаловедении. Для целенаправленного синтеза и применения НМ необходимо изучать их адсорбционные свойства. Газовая хроматография (ГХ) позволяет исследовать тонкие механизмы взаимодействия адсорбат-адсорбент в начальной области заполнения поверхности. Определены времена удерживания тестовых соединений различной природы при разных температурах на кремнеземных и углеродных НМ, что позволило рассчитать константы Генри адсорбционного равновесия  $K_1$ , теплоты адсорбции при постоянном объёме  $\bar{Q}_1$  и вклады специфических взаимодействий  $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$  полярных адсорбатов в общую энергию адсорбции.

1) В качестве кремнезема использован силохром С-120 (удельная поверхность  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для модифицирования выбраны стабильные НЧ Pd, полученные в мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества АОТ (бис-(2этилгексил)сульфосукцинат натрия) в присутствии ионов Pd под действием  $\gamma$  – облучения. Коэффициент сольобилизации,  $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$  равен: 1.5; 3.0; 5.0 [1]. Константы Генри для нанокompозита, полученного при модифицировании наночастицами Pd силохрома, прогретого при 493 К, меньше, чем для непрогретого силохрома, что можно объяснить наличием в последнем адсорбированных молекул воды. При модифицировании НЧ Pd ( $\omega_0 = 5$ ) термообработанного С-120 его поверхность становится менее полярной за счет углеводородных радикалов АОТ.

2) В качестве углеродных НМ изучены образцы ультрадисперсных порошков алмаза (УДА), полученные детонационным синтезом и модифицированные химическими методами [2]. Удельная поверхность исходного образца по низкотемпературной адсорбции азота составляла  $\approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Показано, что различные способы химического модифицирования образцов УДА приводят к изменению  $K_1$ ,  $\bar{Q}_1$  и  $\Delta \bar{Q}_{1, \text{спец}}$  всех исследованных адсорбатов. Вклады специфического взаимодействия значительно больше для исходного образца, чем для модифицированных образцов. Специфичность поверхности модифицированных УДА убывает в ряду: УДА-СН- NH<sub>3</sub>, УДА-СН-Н<sub>2</sub>, УДА-СН-С<sub>2</sub> УДА-СН-СС<sub>4</sub>. Модифицированные УДА могут быть применены для концентрирования микропримесей вредных веществ, а также в хроматографии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кезиков А.Н., Ревина А.А., Брянцева Н.В., Магомедбеков Э.П.// Успехи в химии и химической технологии. 2003. Т. XVII. № 10 (35). С. 69-72.)
2. Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Денисов С.А., Чопурова А.Г. и др.// Сб. Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: “Граница”. 2008. С. 178.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 09-08-00566-а) и Программы Президиума РАН №20*

## ADSORPTION PROPERTIES OF NANOMATERIALS OF DIFFERENT NATURE DATA OF GAS CHROMATOGRAPHY

S.A. Borovikova, L.D. Belyakova, L.N. Kolomiets, A.O. Larionova, G.G. Muttik \*  
*Russian Academy of Sciences Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named  
after A.N. Frumkin Academy of Sciences*  
119071, Moscow, Leninsky Prospect, 31, E-mail: [borovikova7@mail.ru](mailto:borovikova7@mail.ru)  
\*119991, Moscow, Chemical Faculty of Moscow State University  
named after M.V. Lomonosov

Nanomaterials (NM) are widely used in biology, medicine, chemistry, physics, electronics, materials science. For the targeted synthesis and application of NM it is necessary to study their adsorption properties. Gas chromatography (GC) allows us to study subtle mechanisms of interaction between the adsorbate-adsorbent in the initial region of surface coverage. The retention times of test compounds of different nature at different temperatures on the silica and carbon NM have been measured. On the base of these data Henry's constant of adsorption equilibrium ( $K_1$ ), and adsorption heat at constant volume ( $\bar{Q}_1$ ), and also the contributions of specific interactions ( $\Delta \bar{Q}_{1, \text{spec}}$ ) polar adsorbates to the total energy of adsorption have been calculated.

1) As the silica is used silochrom C-120 (specific surface 150 m<sup>2</sup>/g). For modification of selected stable Pd nanoparticles, obtained in micellar solutions of surfactant AOT (bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt) in the presence of Pd ions under the influence of  $\gamma$  - radiation. The coefficient of solubilization,  $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$  is equal to 1.5, 3.0, 5.0 [1]. Henry's constants for the nanocomposite, obtained by modifying heated at 493 K silica by Pd nanoparticles, are lower than for unheated silica that can be explained by the presence in the latter of adsorbed water molecules. Under modification heat-treated C-120 by Pd nanoparticles ( $\omega_0 = 5$ ) its surface becomes less polar due to hydrocarbon radicals of AOT.

2) As the carbon NM the samples of ultrafine powders of diamond (UDD) obtained by detonation synthesis and modified by chemical methods have been studied [2]. The specific surface area of the initial sample according to the low-temperature nitrogen adsorption was  $S \approx 300$  m<sup>2</sup>/g. It is shown that different methods of chemical modification of samples of UDD lead to a change in  $K_1$ , and  $\Delta \bar{Q}_{1, \text{spec}}$  for all investigated adsorbates. The contributions of specific interaction are much greater for the initial sample than for the modified samples. The specificity of surface-modified UDD decreases in the series: UDD-SP-NH<sub>3</sub>, UDD-SP-H<sub>2</sub>, UDD-SP-Cl<sub>2</sub>, UDD-SP-CCl<sub>4</sub>. Modified UDD can be used to concentrate the traces of harmful substances, it also is used in chromatography.

### REFERENCE

1. Kezikov A.N., Revina, A.A., Bryantseva N.V., Magomedbekov E.P. // Advances in chemistry and chemical technology. 2003. T. XVII. № 10 (35). P. 69-72.
2. Spitsyn B.V., Aleksenko A.E., Denisov S.A., Chopurova A.G. et al // Collection. Current problems in physical chemistry of nanomaterials. M.: "The Border". 2008. P. 178.

*This work was supported by RFBR (№ 09-08-00 566-a) and the Presidium of RAS № 20*

## СОРЕБЦИЯ ПАРОВ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Е.А. Чиркова, Б. Андерсонс, И. Андерсоне  
*Латвийский государственный Институт химии древесины*  
*Dzerbenes str., 27, Riga, LV-1006, Latvia*  
*E-mail: [cirkel@edi.lv](mailto:cirkel@edi.lv)*

Древесина представляет уникальный строительный материал, который сочетает проницаемость, прочность, технологичность и удовлетворяет гигиеническим требованиям. К недостаткам большинства пород древесины следует отнести низкую атмосферо- и биостойкость, что является следствием ее повышенной гидрофильности. Эта проблема в значительной степени решается, в частности, путем термической модификации древесины в инертной среде при температурах 160-220°C, способствующей ее гидрофобизации. Однако в результате такой обработки ухудшается совместимость древесины с пропиточными составами и снижается адгезия к древесине традиционных защитных и декоративных покрытий, что требует их модификации или замены.

Цель работы – оценить изменение поверхностной энергии древесины лиственных пород (березы, осины, серой ольхи) в результате термической модификации на основании сравнения изотерм адсорбции паров воды, спиртов и бензола. Интерпретация полученных результатов выполнена с использованием трехмерного параметра растворимости Хансена. Показано, что в результате термообработки древесины при температурах 160°C и выше (в зависимости от породы) уменьшается вклад водородных связей и возрастает вклад дисперсионных сил в энергию когезии и, следовательно, поверхностную энергию древесины. Мы предполагаем, что такой подход позволит предлагать покрытия для древесины, обеспечивающие оптимальную совместимость с ее поверхностью.



## **VAPOUR SORPTION AS A METHOD FOR EVALUATING THE SURFACE ENERGY OF THERMALLY TREATED WOOD**

J. Chirkova, B. Andersons, I. Andersone  
*Latvian State Institute of Wood Chemistry*  
*27 Dzerbenes str., Riga, LV-1006, Latvia*  
*E-mail: [cirkel@edi.lv](mailto:cirkel@edi.lv)*

Wood is a unique building material, which combines permeability, strength and meets the sanitary requirements. Among the drawbacks of the majority of wood species are low weather- and bio-resistance, which is the consequence of its enhanced hydrophilicity. This problem is solved to a great extent, in particular, by way of the thermal modification of wood in an inert medium at temperatures of 160-220°C, enhancing its hydrophobisation. However, as a result of such a treatment, the compatibility of wood with the impregnation solutions and its adhesion to the traditional protective and decorative coats decrease, which requires their modification or replacement.

The aim of the work was to evaluate the change in the surface energy of deciduous wood (birch, aspen and grey alder) as a result of the thermal modification. This estimation was based on the comparison of water, alcohols and benzene vapours adsorption isotherms. The interpretation of the obtained results is carried out, using the three-dimensional Hansen solubility parameter. It is shown that, as a result of the thermal treatment of wood at temperatures of 160°C and higher (depending on the species), the contribution of hydrogen bonds into the cohesion energy, consequently, the surface energy of wood decreases, and the role of dispersion component increases. We assume that such an approach will make it possible to offer coats for wood, enabling the optimal compatibility with its surface.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ И КАТАЛИЗАТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ДОБАВКИ ПРОМОТОРА

Д.В. Филиппов, М.В. Улитин, А.В. Кравченко, А.А. Меркин\*

*Научно-исследовательский институт Термодинамики и Кинетики химических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»*

*\* ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», г. Дзержинск, Нижегородская обл.*

Результаты исследований свидетельствуют о том, что адсорбционные взаимодействия в поверхностных слоях гетерогенных катализаторов сопровождаются образованием хемсорбционных состояний адсорбирующихся веществ или индивидуальных форм, различающихся по типу и энергии связи с активными центрами поверхности

Адсорбционные центры никелевых катализаторов имеют различную кислотность и обладают различной адсорбционной способностью, их можно рассматривать как кислотные или основные центры типа Льюиса, которые связывают индивидуальные формы и отличаются по способности обмена электронами с адсорбированными молекулами.

Для установления влияния природы металла-катализатора, в частности, кислотно-основных свойств активных центров поверхности катализатора гидрогенизации и промотирующих добавок было проведено потенциометрическое титрование скелетного никеля и катализатора, содержащего добавки титана и молибдена.

В результате получены кривые потенциометрического титрования скелетного и промотированного никелевого катализаторов в атмосфере водорода при температуре 303 К.

Кислотно-основные свойства гетерогенных катализаторов могут быть охарактеризованы на основе метода рК-спектроскопии [1]. Полученные рК-спектры свидетельствуют о том, что активные центры поверхности никелевых катализаторов обладают дискретными параметрами кислотности. Изменение рН среды вызывает смещение равновесий процессов в сторону образования прочносвязанных атомарных форм в результате гетеролитического распада слабосвязанного молекулярно адсорбированного водорода.

Добавка промотора изменяет состояние поверхностного равновесия индивидуальных форм адсорбата и адсорбционные свойства катализатора, в частности добавки молибдена увеличивают общее содержание и долю прочносвязанного водорода, а добавки титана увеличивают энергетическую неоднородность поверхности.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоидный журнал. 2003. том 65. №6. С.831-836

## THE ACID-BASE AND ADSORPTION PROPERTIES OF THE SKELETON NICKEL AND THE CATALYST WITH THE PROMOTER ADDITIVES

D.V. Filippov, M.V. Ulitin, A.V. Kravchenko, A.A. Merkin  
*Ivanovo State University of Chemistry And Technology,  
153000, Ivanovo, F.Engelsa st.,7, [physchem@isuct.ru](mailto:physchem@isuct.ru)*

The results of investigations testify that adsorption interactions in surface layers of heterogeneous catalysts are accompanied by formation chemisorptions conditions of adsorbed substances or the individual forms differing by type and energy of communication with the active centers of a surface.

The adsorption centers of nickel catalysts have different acidity and possess various adsorption ability. They can be considered as the acid or basic centers of type of Lewis which connect individual forms and differed by the ability of an electron exchange with the adsorbed molecules.

For the establishment of metal-catalyst nature influence, in particular, the active centers acid-base properties of hydrogenation catalyst surface and promoted additives the potentiometric titration of skeletal nickel and the catalyst containing additives of the titan and molybdenum has been spent.

The skeletal and promoted nickel catalysts potentiometric titration curves in hydrogen atmosphere are as a result received at temperature 303K.

The heterogeneous catalysts acid-base properties can be characterized on the basis of a method of pK-spectroscopy [1]. The received pK-spectra have shown that the nickel catalysts surface active centers possess discrete parameters of acidity. The pH value change causes the displacement of surface equilibrium towards the formation atomic forms as a result of heterolytic disintegration adsorbed hydrogen molecular individual forms.

The promotor additive changes a condition of individual forms surface equilibrium and the catalyst adsorption properties. For example, the molybdenum additives increase the common maintenance and atomic hydrogen share. The titan additives increase heterogeneity of the catalyst surface.

### REFERENCE

1. Ryazanov M.A., Dudkin B.N. // *Kolloidnyj zhurnal*. 2003. tom 65. №6. S.831-836

## ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФОРМ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А.В. Барбов, М.В. Шепелев, М.В. Улитин

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*НИИ термодинамики и кинетики химических процессов*

*153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, E-mail: physchem@isuct.ru*

Цель настоящей работы – определение термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля в индивидуальных однокомпонентных и бинарных водно-органических растворителях, и выяснение роли растворителя в процессах адсорбции водорода.

В работе с помощью модели идеальной поверхности с дискретной неоднородностью определены термодинамические характеристики адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля, – предельная адсорбция, адсорбционные коэффициенты, стандартные теплоты и изменения энтропий адсорбции – в индивидуальных растворителях метаноле, этаноле, 2-пропаноле, диметилформамиде, этилацетате, циклогексане, тетрагидрофуране и в водных растворах метанола, этанола, 2-пропанола и диметилформамида.

Показано, что совокупность данных адсорбционно-калориметрического эксперимента по зависимостям теплот адсорбции водорода от степени заполнения скелетного никеля описывается моделью для трех индивидуальных форм водорода в приближении многоцентричной адсорбции атомарных форм. Сравнение термодинамических характеристик адсорбционных состояний водорода, связанных поверхностью никеля и никелевых катализаторов в растворах, с данными литературы для газовой фазы позволило идентифицировать следующие индивидуальные формы адсорбированного водорода:  $\alpha$ -форма с теплотой адсорбции  $-(16 \div 39)$  кДж/моль,  $\gamma$ -форма с теплотой адсорбции  $-(48 \div 111)$  кДж/моль,  $\beta_2$ -форма с теплотой адсорбции  $-(138 \div 161)$  кДж/моль.

Установлено, что количественное перераспределение адсорбированного водорода в исследованных индивидуальных и бинарных растворителях заключается в изменении величин предельной адсорбции и адсорбционных коэффициентов  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\beta_2$ -форм водорода.

## THERMODYNAMICS OF INDIVIDUAL FORMS HYDROGEN ADSORPTION ON NICKEL IN INDIVIDUAL AND BINARY SOLVENTS

A.V. Barbov, M.V. Shepelev, M.V. Ulitin

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology SRI of thermodynamics and kinetics of chemical processes, E-mail: physchem@isuct.ru*

The purpose of this study is to determine the thermodynamic characteristics of the hydrogen adsorption states, connected by a nickel surface in individual single-component and binary aqueous-organic solvents, and to identify the solvent role in the hydrogen adsorption processes.

Data about the quantity of the adsorbed hydrogen, sizes of adsorption at various pressures of hydrogen, heats of adsorption depending on coverage in various solvents at 303 K, received by an adsorption-calorimetric method, as well as literature data, allowed us to calculate thermodynamic characteristics of the individual hydrogen forms. These thermodynamic characteristics are as follows, limiting adsorption, adsorptive factors, standard heats and entropy changes of the adsorptions. Calculations were made for the catalytic systems, consisting of the skeletal nickel catalyst and solvents, such as methanol, ethanol, 2-propanol, dimethylformamide, ethylacetate, cyclohexane, tetrahydrofuran and aqueous solutions of methanol, ethanol, 2-propanol and dimethylformamide.

The adsorption-calorimetric experiments data about heats of hydrogen adsorption depending on coverage of skeletal nickel are shown to described by the model of a surface with discrete heterogeneity for the three individual hydrogen forms in the approximation of a multicenter atomic forms adsorption. Comparison of thermodynamic characteristics of hydrogen adsorption states, connected by a nickel surface in solution, with the literature data for the gas phase allowed us to identify these individual forms of adsorbed hydrogen – one molecular  $\alpha$  – form and two atomic  $\gamma$ – and  $\beta_2$ –forms, the bond energies with the surface being 16÷39, 48÷111 and 138÷161 kJ/mol, respectively.

The quantitative redistribution of adsorbed hydrogen in the investigated individual and binary solvents is established to be a change of the value of the limiting adsorption and adsorptive factors of  $\alpha$  –,  $\gamma$ – and  $\beta_2$ –forms of hydrogen.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

М.Г. Поздеева, Т.О. Рябухова, Н.А. Окишева, В.М. Седелкин  
*Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного  
технического университета*  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17  
pozdeevamg@mail.ru

Актуальным вопросом в течение нескольких лет и на сегодняшний день остается проблема переработки вторичного молочного сырья (ВМС), с целью выделения ценных пищевых компонентов используемых в различных отраслях пищевой промышленности для производства обогащенных белками продуктов питания.

Наиболее перспективными являются мембранные методы переработки и, в частности, процесс ультраfiltrации который имеет низкие энергетические затраты, а также позволяет извлекать из ВМС до 100% белка. Кроме того, при ультраfiltrации максимально сохраняются нативные свойства белков.

Разработаны ультраfiltrационные мембраны на основе диацетата целлюлозы (ДАЦ) в ацетоне с добавками  $\text{NaHCO}_3$  в количестве 0,1÷9,0 % от массы ДАЦ (порообразующий наполнитель) и армирующей подложки (для повышения прочностных характеристик) (УАМ-К), обеспечивающие выделение из ВМС белка. Рецептура мембран защищена патентом[1].

Исследованы реологические свойства растворов для изготовления мембран, прочностные, структурные, эксплуатационные характеристики мембран. А также адсорбционные характеристики, т.к. процесс ультраfiltrации напрямую связан с адсорбцией компонентов ВМС поверхностью мембраны.

Изучена адсорбция модельных растворов аминокислот (входящих в состав всех молочных продуктов): изолейцина, треонина, фенилаланина, метионина, лизина, валина на УАМ-К мембранах при 293 К.

По изотермам избыточной адсорбции рассчитали концентрационные зависимости химического потенциала сорбента и свободной энергии Гиббса.

Установлено, что при разделении белково-углеводного сырья на ВАЦ мембранах значительную роль играют адсорбционные процессы, т. е. ультраfiltrационная мембрана может работать не только по механизму проливания и закупоривания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат.2166856 РФ, С.2 7А 23 С 9/1422, А 01 J 11/00. Ацетатцеллюлозная ультраfiltrационная мембрана/ Седелкин В.М.; заявитель и патентообладатель Технологич.ин-т СГТУ. - № 98113333/13; заявл.14.07.1998; опубл. 20.05.01. Бюл.№ 14.-4 с.

## ADSORPTION PROPERTIES OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES

M.G. Pozdeeva, T.O. Ryabuhova, N.A. Okisheva, V.M. Sedelkin  
*Engels Technological Institute (branch) Saratov State Technical University*  
413100, Saratov region, Engels, pl.Svoboda 17  
pozdeevamg@mail.ru

The problem of processing secondary dairy raw materials (SDRM) for the purpose of extracting valuable dietary components used in different branches of food industry for producing protein enriched foodstuffs remains an actual issue for several years.

The membrane recycling processes, the ultrafiltration process in particular, characterized by low energy consumption and making possible to extract up to 100% of protein from SDRM, seem to be the most promising ones. Besides, ultrafiltration ensures maximal retention of protein native properties.

We have developed the ultrafiltration membranes, based on cellulose diacetate (CDA) in acetone with addition of NaHCO<sub>3</sub> in an amount of 0.12 ÷ 9.0% of CDA (pores-forming filler) and reinforcing substrate ( for improving strength characteristics) (UAM-C), ensuring extraction of protein from SDRM. The membrane formulation is covered by the Patent (1). Reologic properties of solutions for making membranes as well as strength, structural and maintenance characteristics of the membranes have been studied. Sorption characteristics were also examined, as far as the ultrafiltration process is directly connected with SDRM components sorption by the membrane surface.

Sorption of amino acids model solutions ( ingressing in all dairy products) : isoleucine, threonine, phenylalanine, methionine, lysine and valine on UAM-C membranes at 293 K has been investigated.

Dependence of the sorbent chemical potential and Gibbs free energy on concentration was calculated basing on excess adsorption isotherms. It was established, that during separation of protein-carbohydrate material on the SDRM membranes an important role belongs to sorptional processes, i.e. the ultrafiltration membrane can operate not only by the mechanism of passing through and blockage.

### REFERENCE

1. Patent 2166856 RF, C.2 7A 23 C9 / 1422, A 01 J 11/00. Acetatecellulose filtration membrane / Sedelkin V.M, applicant and Patent holder : technolog.inst SSTU.- No.98113333/13; applied 14.07.1990; publ.20.05.01. Bull.No.14, 4 pgs.

## ОБРАТИМОСТЬ АДсорбЦИИ СУЛЬФИД-ИОНОВ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Ю.А. Вдовин, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин

*Научно-исследовательский институт Термодинамики и Кинетики химических процессов Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», physchem@isuct.ru*

Для подбора оптимальных условий проведения реакций жидкофазной гидрогенизации авторами была обоснована необходимость целенаправленного изменения адсорбционные свойства поверхности металлических катализаторов по отношению к водороду. Очевидно, что самым эффективным методом варьирования концентраций каталитически активных центров поверхности можно считать их селективное отравление каталитическими ядами. Согласно предложенному методу на основании комплекса кинетических и адсорбционно-калориметрических методов становится возможным определение реакционной способности водорода, адсорбированного поверхностью никеля. При подобном использовании каталитических ядов должны соблюдаться следующие условия: каталитический яд не должен менять состав катализатора, меняя только число и концентрации активных центров на его поверхности, и действие растворителя; каталитический яд должен необратимо взаимодействовать с активными центрами, чтобы давать возможность однозначно характеризовать поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода.

В качестве дезактивирующего агента был выбран сульфид натрия, как один из самых распространенных и хорошо изученных каталитических ядов.

Цель настоящей работы – исследовать возможность обратимой адсорбции сульфид-ионов поверхностью скелетного никелевого катализатора в условиях проведения реакций жидкофазной гидрогенизации.

Эксперимент проводили в водных растворах гидроксида натрия различной концентрации, методика проведения эксперимента и процесса дезактивации катализатора описана в [1]. Восстановление частично дезактивированного катализатора проводили при температуре 338К в атмосфере водорода и условиях аналогичных исследуемым процессам жидкофазной гидрогенизации. Концентрацию ионов  $S^{2-}$  в растворе определяли прямым потенциометрическим методом.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что обратимость процесса дезактивации сложным образом зависела от степени дезактивации и концентрации растворов гидроксида натрия. При концентрациях сульфида менее 0,075 ммоль( $Na_2S$ )/г. кат. адсорбция сульфид-ионов протекает обратимо. Дальнейшее увеличение концентрации травящего агента при любых концентрациях гидроксида натрия делает процесс адсорбции необратимым. Результаты расчетов показали, что каталитическая активность скелетного никеля полностью исчезает в случае блокировки атомом серы от 7 до 9 поверхностных атомов никеля и соблюдении на поверхности гранецентрированной кубической решетки. По всей видимости, оставшиеся свободными атомы никеля, либо испытывают значительные стерические затруднения для участия в каталитическом процессе, либо вообще не являются каталитически активными.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 2010. Т.53. №9. С. 18-21.



## THE REVERSIBILITY OF ADSORPTION OF SULFIDE IONS AT A CONTROLLED DEACTIVATION OF SKELETAL NICKEL CATALYST

Yu.A. Vdovin, D.A. Prozorov, M.V. Lukin, M.V. Ulitin

*Research Institute of Thermodynamics and Kinetics of chemical processes of the Federal State Institution of higher vocational education "Ivanovo State University of Chemistry and Technology", E-mail: physchem@isuct.ru*

For the selection of optimal conditions for reactions of liquid-phase hydrogenation of the authors have substantiated the necessity of purposeful changes of adsorption properties of the surface of metal catalysts with respect to hydrogen. Obviously, the most effective method of varying the concentration of catalytically active centers of the surface can be regarded as selective catalytic poisoning toxins. According to proposed method based on kinetic and adsorption-calorimetric methods the determination of the reactivity of hydrogen adsorbed on nickel's surface becomes possible. When catalytic poisons are used in such way the following conditions must be done: the catalytic poison should not change the composition of the catalyst, changing only the number and concentration of active sites on its surface, and the effect of the solvent; the catalyst poison must irreversibly interact with the active centers to enable clear characterize the surface concentrations of individual forms of adsorbed hydrogen.

The sodium sulfide was used as a deactivate agent because of it's prevalence and scrutiny.

The purpose of this work is to explore the possibility of reversible adsorption of sulfide ions on surface of skeletal nickel catalyst in the reactions of liquid-phase hydrogenation.

The experiment was conducted in aqueous solution of sodium hydroxide of varying concentrations of the, methods of the experiment and the process of deactivation of the catalyst is described in [1]. Rehabilitation of partly deactivated catalyst was carried out at a temperature of 338K in a hydrogen atmosphere and conditions similar to the studied processes of liquid-phase hydrogenation. The concentration of  $S^{2-}$  ions was determined by potentiometric method.

On the basis of the experimental data one can conclude that the reversibility of the process of decontamination inextricably depended on the degree of decontamination and concentration of sodium hydroxide solutions. When concentrations of sulfide less than 0.075 mmol ( $Na_2S$ ) / g. cat. the adsorption of sulfide ions proceeds reversibly. A further increase in the concentration of etching agent in all concentrations of sodium hydroxide makes the process irreversible adsorption. The calculations showed that the catalytic activity of Raney nickel disappears completely in the case of blocking a sulfur atom between 7 and 9 of the surface nickel atoms on the surface and subject to a face-centered cubic lattice. Apparently, the remaining free nickel atoms, or experience significant steric hindrance to participate in the catalytic process, if any are not catalytically active.

### REFERENCES

1. Afineevskiy A.B., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V. // Proceedings of the higher education institutions Chemistry and Chemical Engineering, 2010. T.53. №9. S. 18-21.

## ДРОБНАЯ СОРБЦИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ВОЛОКНИСТОМ АНИОНИТЕ ФИБАН А-6

Н.Н. Кривенко<sup>а</sup>, Ю.Н. Сорокина<sup>б</sup>, А.И. Ситников<sup>в</sup>, И.Л. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежская государственная технологическая академия  
394036, г. Воронеж, Проспект революции, 19, e-mail: krivenko\_nadin@mail.ru

<sup>б</sup>Воронежский институт Государственной противопожарной службы  
МЧС России 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231

<sup>в</sup>Воронежский институт МВД России  
394065, г. Воронеж, пр-т Патриотов, 53

Для сахарной промышленности актуальной остается проблема извлечения красящих веществ, в частности продуктов щелочного разложения редуцирующих веществ (ПЩРРВ), из полупродуктов производства.

Ранее проведенные исследования подтвердили эффективность применения волокнистого анионита Фибан А-6 для сорбционного удаления ПЩРРВ из водных и водно-сахарных растворов при однократном его введении [1].

В настоящей работе изучена сорбция ПЩРРВ из водных растворов при дробном введении сорбента. Для этого в водный раствор ПЩРРВ дробно вводили навески анионита, соблюдая при этом соотношение объема раствора к массе сорбента 250 : 1. Продолжительность сорбции составляла 15 мин, поскольку экспериментально определено, что в течение этого времени в системе устанавливается равновесие. Эффективность извлечения красящих веществ оценивали по изменению оптической плотности раствора, измеряемой при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 3 мм. Оптическая плотность исходного раствора составила 0,875 ед. опт. пл. Для сравнения оценен эффект удаления ПЩРРВ однократным введением суммарной массы анионита в аналогичный объем раствора. Результаты исследования приведены в табл.

Таблица

Масса сорбента, г	Объем раствора ПЩРРВ, см <sup>3</sup>	Оптическая плотность, ед. опт. пл.
Дробная сорбция		
0,20	50	0,54
0,16	40	0,36
0,12	30	0,25
0,08	20	0,16
0,04	10	0,11
Однократная сорбция		
0,60	50	0,21

Из табл. следует, что эффективность сорбции при дробном введении анионита выше, чем при однократном. Так, например, практически одинаковая степень извлечения достигается при однократном добавлении 0,60 г сорбента и при дробном введении суммарной массы анионита 0,48 г. Таким образом, добавление к рабочему раствору свежих порций сорбента, позволяет интенсифицировать процесс и сократить расход анионита.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кривенко, Н.Н. Применение анионита Фибан А-6 и активированного угля для удаления красящих веществ из водных и водно-сахарных растворов [Текст] / Н. Н. Кривенко, А. И. Ситников, Ю. Н. Сорокина, И. В. Сычев. Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: сб. ст. II Международной науч.-практ. конф. – Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2011. – С. 346–350.

## FRACTIONAL SORPTION OF COLOURS ON FIBROUS ANION EXCHANGER FIBAN A-6

N. Krivenko<sup>a</sup>, J. Sorokina<sup>b</sup>, A. Sitnikov<sup>c</sup>, I. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Voronezh State Technological Academy 394036 Voronezh, Revolution Avenue, 19  
e-mail: krivenko\_nadin@mail.ru*

<sup>b</sup>*Voronezh Institute of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation  
for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences  
of Natural Disasters 394052, Voronezh, Krasnoznamennaya str., 231*

<sup>c</sup>*Voronezh Institute of the Ministry of the Interior of the Russian Federation  
394065 Voronezh, Patriotov Avenue, 53*

The problem of removal of colours, in particular the products of alkaline decomposition of the reducing substances (PADRS), remains relevant for the sugar industry.

Earlier studies confirmed the efficacy of a single application of fibrous anion exchanger FIBAN A-6 for the sorption removal of PADRS from water and water-sugar solutions [1].

We studied the sorption of PADRS from aqueous solutions at a fractional addition of the sorbent. Samples of anion exchanger fractionally injected into an aqueous solution of PADRS, keeping the ratio of solution's volume to the mass of sorbent 250:1. Sorption by lasted for 15 minutes, because experimentally determined, that during this time in the system equilibrium is established. Removal efficiency of colours was evaluated by change of the optical density of the solution, which was measured at 540 nm in a cuvette with layer thickness of 3 mm. The optical density of the initial solution was 0.875. Removal efficiency of PADRS through adding the total mass of the anion exchanger once in the same volume of solution was evaluated for comparison. Results of the study are presented in Table.

Table

Mass of sorbent, g	Volume of solution of PADRS, cm <sup>3</sup>	Optical density
Fractional sorption		
0,20	50	0,54
0,16	40	0,36
0,12	30	0,25
0,08	20	0,16
0,04	10	0,11
Single sorption		
0,60	50	0,21

The table shows that the efficiency of sorption with fractional introduction of anion exchanger's samples is higher than in the case of once use total mass of sorbent. For example, almost the same degree of purification can be achieved by single addition 0.6 g of sorbent and by fractional introduction of total mass of the anion exchanger 0.48 g. Thus, the adding in working solution of fresh portions of the sorbent contributes intensifying the process and reducing the consumption of anion exchanger.

### REFERENCES

1. Krivenko N. Application of anion exchanger FIBAN A-6 and activated carbon to remove of colours from water and water-sugar solutions [Text] / N. Krivenko, A. Sitnikov, J. Sorokina, I. Sychev. Actual problems of chemical science, practice and education: compilation of articles II International Scientific Conference - South-West State University. Kursk, 2011. – C. 346 – 350.

## СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ И НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

С.Н. Ланин, А.А. Банных, А.Е. Виноградов, Н.В. Ковалева, Ю.И. Русняк  
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: bannikh.msu@mail.ru

За прошедшее десятилетие существенно возрос интерес к изучению наноразмерных частиц металлов. Это связано с тем, что открылись новые перспективные возможности синтеза и использования наноматериалов во многих областях науки и техники, в частности для получения эффективных и избирательных катализаторов.

Наночастицы никеля, нанесённые на различные носители, проявляют каталитическую активность в таких реакциях как гидродехлорирование хлорсодержащих органических соединений, селективное гидрирование непредельных ароматических соединений. Для улучшения эффективности катализаторов необходимы сведения о механизме реакций, а, следовательно, об адсорбции реагентов и продуктов реакций, так как адсорбция является начальной стадией в гетерогенном катализе.

Целью данной работы было исследование методом динамической сорбции адсорбционных свойств катализаторов состава  $\text{Ni}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0, 6, 12, 18$  масс. %. В качестве тестовых адсорбатов использовали хлорбензол и орто-дихлорбензол. Для исследования поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и композитов  $\text{Ni}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  применяли  $n$ -алканы ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_8$ ), бензол, хлороформ и диэтиловый эфир. Измерения параметров удерживания проводили на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с детектором по теплопроводности.

На основании экспериментальных данных (удельные удерживаемые объёмы ( $V_g$ ) по методу Глюкауфа рассчитали изотермы адсорбции при различных температурах (в интервале 100-150 °С) и изостерические теплоты адсорбции при различных заполнениях поверхности. Все изотермы изогнуты к оси адсорбции, что говорит о более сильном взаимодействии адсорбат - адсорбент, чем адсорбат - адсорбат. Это характеризует исходный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и композиты  $\text{Ni}(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(18\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  как специфические сорбенты. Из изотерм адсорбции  $n$ -гексана при 100 °С по уравнению БЭТ рассчитали удельные поверхности  $s$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ . Из изотерм адсорбции бензола по уравнению Дубинина-Радушкевича оценили параметры микропористой структуры. Радиус микропор рассчитан из характеристической энергии адсорбции ( $E^0$ ) по уравнению  $g=E^0/12$ . Значения изостерических теплот адсорбции на исходном  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при заполнении  $a=50$  мкмоль/г равны: для  $n$ -гексана - 35, для бензола - 40, хлороформа - 39, диэтилового эфира - 47, хлорбензола - 58 кДж/моль. Для композита  $\text{Ni}(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  при том же заполнении значения теплот равны: для  $n$ -гексана - 37, для бензола - 49, хлороформа - 48, диэтилового эфира - 33, хлорбензола - 53 кДж/моль. Для сорбента  $\text{Ni}(18\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  значения изостерических теплот при  $a=50$  мкмоль/г составили: для  $n$ -гексана - 49, для бензола - 55, хлороформа - 55, диэтилового эфира - 49, хлорбензола - 66 кДж/моль. Установлено, что поверхность исходного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает преимущественно электроноакцепторными свойствами, а поверхность нанокластеров никеля электронодонорными. С уверенностью можно утверждать, что адсорбция всех тестовых адсорбатов, а так же хлорбензола, имеет физический характер. Из дифрактограмм композитов  $\text{Ni}(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}(18\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  по методу Дебая-Шерера (программа FullProf) определили размер наночастиц никеля на поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Он составил 12 и 15 нм соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00999 и 11-03-01011.*

## COMPARISON OF ADSORPTION PROPERTIES OF $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ AND NICKEL COMPOSITES BASED ON THE OXIDE

S.N. Lanin, A.A. Bannikh, A.E. Vinogradov, N.V. Kovaleva, U.I. Rusnyak  
MSU named after M.V. Lomonosov, Department of chemistry, Moscow, Russia  
E-mail: bannikh.msu@mail.ru

During the previous decade interest to study nanosized metal particles increased significantly. This is due to the opening of new perspective opportunities of synthesis and use of nanomaterials in many fields of science and technics, particularly to obtain effective and selective catalysts.

Nickel nanoparticles deposited on different carriers show catalytic activity in such reactions as hydrodechlorination of chlorine-containing organic compounds, selective hydrogenation of unsaturated aromatic compounds.

To improve the effectiveness of the catalysts data on the reactions mechanism is necessary, and consequently, the data on reagents and reaction products adsorption as adsorption is the initial stage of heterogenous catalysis.

The aim of the work was to study the adsorption properties of catalysts  $\text{Ni}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , where  $x = 0, 6, 12, 18$  mass. % by dynamic sorption method. Chlorobenzene and orthodichlorobenzene were used as test adsorbates. To study the surface of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and of composites  $\text{Ni}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  *n*-alkanes ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_8$ ), benzene, chloroform and diethyl ether, were used. Peak retention parameters were measured by gas chromatograph «CrystallLux-4000M» with thermal conductivity detector.

On the basis of experimental data (specific retention volumes ( $V_g'$ ) isotherms of adsorption under different temperatures (in the range 100-150 °C) and isosteric heats of adsorption under different coverage of the surface were calculated by Glukauf method. All isotherms are angled to adsorption axis, that points to more strong interaction adsorbate - adsorbent, than adsorbate - adsorbate. It characterizes the initial  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and composites  $\text{Ni}(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(18\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  as specific sorbents.

On the basis of isotherms of adsorption of *n*-hexane under 100 °C specific surfaces  $s$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$  were calculated by BET equation. On the basis of isotherms of adsorption of benzene the parameters of microporous structure were evaluated by Dubinin-Radushkevich equation. Micropore radius was calculated on the basis of characteristic energy of adsorption ( $E^0$ ) by  $r = E^0/12$  equation.

The values of isosteric heats of adsorption on the initial  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  under coverage  $a=50$   $\mu\text{mol}/\text{g}$  are: for *n*-hexane - 35, for benzene - 40, for chloroform - 39, for diethyl ether - 47, for chlorobenzene - 58 kJ/mol. For the composite  $\text{Ni}(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  under the same coverage the heats values are: for *n*-hexane - 37, for benzene - 49, for chloroform - 48, for diethyl ether - 33, for chlorobenzene - 53 kJ/mol. For the sorbent  $\text{Ni}(18\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  the values of isosteric heats under  $a=50$   $\mu\text{mol}/\text{g}$  are: for *n*-hexane - 49, for benzene - 55, for chloroform - 55, for diethyl ether - 49, for chlorobenzene - 66 kJ/mol. It was found that the surface of the initial  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  has mainly electron-accepting properties, and the surface of nickel nanoclusters has electron-donor properties. It is safe to say that adsorption of all test adsorbates as well as adsorption of chlorobenzene has physical character.

On the basis of diffractograms of composited  $\text{Ni}(12\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ni}(18\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  the size of nickel nanoparticles on the surface of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was determined by Debay-Sherer method (FullProf software). The value was 12 and 15 nm correspondingly.

*The work was fulfilled with financial support from grants PΦΦИ 10-03-00999 and 11-03-01011.*

## АДСОРЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Cu(I)-, Cu(II)- И Ni(II)-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

С.Н Ланин, Т.Д. Хохлова, Е.В.Власенко, А.Е. Виноградов, К.С.Ланина  
 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы,  
 д.1/стр.3, Химический факультет МГУ, 119992, Москва  
 SNLanin@phys.chem.msu.ru

Работа посвящена созданию и изучению адсорбционных свойств  $\pi$ -комплексообразующих адсорбентов для селективной адсорбции непредельных углеводов.

Синтезированы Cu(I)- и Cu(II)-композиты на основе аммиакатов CuCl и CuCl<sub>2</sub>, иммобилизованных на силихроме СХ (24 м<sup>2</sup>/г) и методом обращенной газовой хроматографии исследована адсорбция на них ряда углеводов. Разность теплот адсорбции *n*-алкенов и *n*-алканов, характеризующая вклад энергии специфических взаимодействий  $\Delta Q_{\text{спец}}$   $\pi$ -связей молекул *n*-алкенов с активными центрами на поверхности сорбентов в общую энергию адсорбции *Q* *n*-алкенов, уменьшается с уменьшением количества Cu(I) в следующем ряду образцов: 3%Cu(I)/СХ > 1%Cu(I)/СХ > СХ. Значения  $\Delta Q_{\text{спец}}$  (Q-Q<sub>бензола</sub>) на исходном СХ для этилбензола (Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), стирола (Ph-CH=CH<sub>2</sub>) и фенилацетилена (Ph-C≡CH) составляют 12 – 14 кДж/моль; а на Cu(I)-композитах резко возрастают до 21, 29 и 46 кДж/моль, соответственно. Вклад в адсорбцию  $\Delta Q_{\text{спец}}$  Ph-CH=CH<sub>2</sub> на исходном СХ и Cu(I)-композитах намного меньше такого для Ph-C≡CH. Наблюдается взаимосвязь селективности и теплот адсорбции на медьсодержащих композитах со структурой углеводов. Соответственно селективность адсорбции  $\alpha$  (Ph-C≡CH/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) на поверхности Cu(I)/СХ достигает величины 25, по сравнению с селективностью на Cu(II)- композите ( $\alpha$ =9,0) и исходном СХ ( $\alpha$  = 6.0).

Ni(II)-композиты синтезированы сорбцией аммиаката Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на неорганических носителях. Исследовано влияние природы и величины поверхности носителей, а также температуры термообработки Ni(II)-композитов на адсорбцию фенилацетилена Ph-C≡CH. В таблице приведены коэффициенты распределения Ph-C≡CH из октана К, мл/г на термообработанных Ni(II)-композитах и исходных носителях. Иммобилизация Ni(II) на разные носители (кремнезем, алюмосиликат и оксид алюминия) увеличивает адсорбцию Ph-C≡CH. Наибольшая адсорбция наблюдалась на Ni(II)/SiO<sub>2</sub>. Рост удельной поверхности кремнезема почти на порядок от 80 до 600 м<sup>2</sup>/г мало влияет на адсорбцию на Ni(II)/SiO<sub>2</sub>. Адсорбционная активность композитов растет с увеличением температуры обработки от 120 до 300 °С (вероятно, вследствие дегидратации поверхности) и падает после 600 °С из-за образования на поверхности частиц NiO.

Т, °С	Силикагель (600 м <sup>2</sup> /г)		Силохром (80 м <sup>2</sup> /г)		Алюмосиликат (46 м <sup>2</sup> /г)		Оксид алюминия (80 м <sup>2</sup> /г)	
	исх	Ni(II)-	исх	Ni(II)-	исх	Ni(II)-	исх	Ni(II)-
120	105	160	0	95			20	70
160	140	210			100	125	30	115
300	110	240	28	190	45	123	30	150
600	105	135	120	67			43	95

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00999 и 11-0301011).

## ADSORPTION PROPERTIES OF Cu(I)-, Cu(II)- AND Ni(II)-CONTAINING COMPOSITES

S.N. Lanin, T.D. Khokhlova, E.V. Vlasenko, A.E. Vinogradov, K.S. Lanina  
*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119992, Moscow, Russia, E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru*

The work is devoted to development and study of adsorption properties of  $\pi$ -complexing adsorbents for selective adsorption of unsaturated hydrocarbons.

Cu(I)- and Cu(II)-composites were synthesized on the basis of ammoniates of CuCl and CuCl<sub>2</sub>, immobilized on silochrome CX (24 m<sup>2</sup>/g). Adsorption of a row of hydrocarbons on these composites was studied by inverse gas chromatography. The difference between heats of adsorption of *n*-alkenes and *n*-alkanes that characterizes the deposit of energy of specific interactions  $\Delta Q_{\text{spec}}$   $\pi$ -bonds of *n*-alkenes molecules with active centers on the surface of sorbents to the total energy of adsorption *Q* of *n*-alkenes decreases with decrease of the quantity of Cu(I) in the following row of the samples: 3%Cu(I)/CX > 1%Cu(I)/CX > CX. The values of  $\Delta Q_{\text{spec}}$  (*Q*-*Q*<sub>benzene</sub>) on the initial CX for ethylbenzene (Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), styrene (Ph-CH=CH<sub>2</sub>) and phenylacetylene (Ph-C $\equiv$ CH) are 12 – 14 kJ/mol; and on Cu(I)-composites the values rise drastically up to 21, 29 and 46 kJ/mol, correspondingly. The deposit to the adsorption  $\Delta Q_{\text{spec}}$  of Ph-CH=CH<sub>2</sub> on the initial CX and on Cu(I)-composites is much less than the deposit for Ph-C $\equiv$ CH. Correlation between the heats and selectivity of adsorption on copper-containing composites with the hydrocarbons structure is observed. So the selectivity of adsorption  $\alpha$  (Ph-C $\equiv$ CH/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> /) on the surface of Cu(I)/CX achieves the value of 25, in comparison with selectivity on Cu(II)-composite ( $\alpha$  =9.0) and on the initial CX ( $\alpha$  = 6.0).

Ni(II)-composites were synthesized by the sorption of ammoniate Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on inorganic carriers. The influence of the nature and specific surface quantity of the carriers was studied, as well as the influence of the temperature of heat treatment of Ni(II)-composites on the adsorption of phenylacetylene Ph-C $\equiv$ CH. The following table contains the partition coefficients of Ph-C $\equiv$ CH from octane K, ml/g on heat-treated Ni(II)-composites and on the initial carriers. The immobilized of Ni(II) into different carriers (silica oxide, aluminosilicate and alumina) increases the adsorption of Ph-C $\equiv$ CH. The maximum adsorption was observed on Ni(II)/SiO<sub>2</sub>. The increase of silica specific surface is almost of scale from 80 to 600 m<sup>2</sup>/g slightly influences on the adsorption of Ni(II)/SiO<sub>2</sub>. Adsorption activity of the composites increases with the increase of temperature of heat treatment from 120 to 300 °C (probably as a result of exclusion of the water from the surface) and decreases after achieving of 600 °C due to the formation of NiO particles on the surface.

T, °C	Silica gel (600 m <sup>2</sup> /g)		Silochrome (80 m <sup>2</sup> /g)		Aluminosilicate (46 m <sup>2</sup> /g)		Alumina (80 m <sup>2</sup> /g)	
	initial	Ni(II)-	initial	Ni(II)-	initial	Ni(II)-	initial	Ni(II)-
120	105	160	0	95			20	70
160	140	210			100	125	30	115
300	110	240	28	190	45	123	30	150
600	105	135	120	67			43	95

*The work was fulfilled with financial support from RFBR (grant № 10-03-00999 and 11-0301011).*

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ДЕСОРБЦИИ НА СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА

Т.В. Смотрина, Л.П. Кулакова, И.А. Николаев  
*Марийский государственный технический университет*  
424000, РМЭ, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3  
tatyana-smotrina@yandex.ru

Одним из важных этапов изготовления материалов на основе целлюлозы, в ходе которого происходит образование связей между волокнами и формирование физико-механических свойств, является сушка полученной после варки пульпы. Процесс удаления воды протекает в несколько стадий. В первую очередь удаляется свободная вода, затем слабо связанная (кластерная) и, наконец, вода, прочно связанная с активными центрами. Однако вопросам, касающимся влияния условий сушки на структуру целлюлозы и состояние сорбированной воды, не уделяется должного внимания.

Для исследований использовали органосольventную целлюлозу производственной выработки со степенями помола от 30 до 60 <sup>0</sup>ШР. Начальная влажность образцов после предварительного механического отжима составляла ~ 200%. Сушку проводили методами термодесорбции при температурах 105 <sup>0</sup>С, 20 <sup>0</sup>С (на воздухе) и – 22 <sup>0</sup>С (криосушка), а также путем снятия изотермы десорбции изопиестическим методом. Состояние компонентов системы целлюлоза – вода анализировали импульсным методом ядерного магнитного резонанса.

Анализ зависимостей времени спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ) протонов воды и спин-решеточной ( $T_1$ ) релаксации протонов целлюлозы от влагосодержания показал, что на структуру целлюлозы и подвижность сорбированной воды, основное влияние оказывает скорость десорбции.

Подвижность воды в целлюлозе, подверженной сушке на воздухе при 105 и 20 <sup>0</sup>С, уменьшается по закону, близкому к экспоненциальному, т.е. формирование системы водородных связей происходит постепенно по мере удаления воды и сокращения межволоконных, межфибриллярных и внутрифибриллярных пространств. В ходе термодесорбции при 105 <sup>0</sup>С до влагосодержания ~ 1 г/г термические эффекты (высокий темп испарения влаги, нарастающее давление паров в толще материала) препятствуют формированию межволоконных связей на начальных этапах десорбции, поэтому целлюлоза дольше сохраняет исходную структуру.

При малой скорости удаления сорбированной влаги (изопиестический метод) происходит глубокая перестройка системы водородных связей, сопровождающаяся переходом структуры в более равновесное состояние. Это приводит к изменению характера зависимости  $T_2$  от влагосодержания, анализ которой позволил выделить формы связи воды с сорбентом и критические точки, соответствующие переходу от одной формы связи к другой. Обнаружено, что с увеличением степени помола увеличивается количество воды, находящейся в слабосвязанном состоянии.

Сопоставление экспериментальных данных по термодесорбции (при 105, 20 и – 22 <sup>0</sup>С) для образцов с различными степенями помола показало, что глубина структурных изменений в большей степени зависит от способа удаления влаги, а не от условий механического модифицирования.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что, изменяя условия десорбции воды, можно целенаправленно воздействовать на структуру целлюлозных материалов.



## THE INFLUENCE OF DESORPTION CONDITIONS ON THE STATE OF CELLULOSE-WATER SYSTEM

T.V. Smotrina, L.P. Kulakova, I.A. Nikolaev  
*Mari State Technical University*  
424000, Russia, Mari El, Yoshkar-Ola, pl. Lenina, 3  
tatyana-smotrina@yandex.ru

One of the important stages of cellulose-based materials production, when bonds among the fibers are formed and physical and mechanical properties are finalized, is drying the pulp after boiling. The process of removing water occurs in several stages. Firstly, the free water is removed, then loosely bonded (so-called "clustered") water, and finally, water which is strongly bonded by the active centers. However, issues relating to the influence of drying conditions on the structure of cellulose and the state of sorpted water, are not observed with due attention.

Factory produced organic-solvent cellulose grinded from 30 to 60<sup>0</sup> (Shopper-Riegler scale) was used for the investigation. Humidity of samples after preliminary mechanical wringing was about 200%. Drying was processed by thermal desorption at temperatures 105<sup>0</sup>C, 20<sup>0</sup>C (air drying) and -22<sup>0</sup>C (cryodrying). Also isopiestic method was used to obtain isotherms of desorption. Cellulose-water system state was analyzed by pulsed nuclear magnetic resonance.

The analysis of the dependence of spin-spin relaxation time ( $T_2$ ) and spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) on water content illustrated that desorption speed is the main factor influencing cellulose structure and sorpted water mobility.

Water mobility in cellulose, which was air-dried at 105 и 20<sup>0</sup>C, falls down practically exponentially. Hydrogen bonds forming goes step by step when water is removed and also inter- and intrafibrillar space decreases. During thermal desorption at 105<sup>0</sup>C when achieved water content was around 1 g/g thermal effects like high speed of water removing and internal steam pressure increasing are the thresholds for the interfibrillar bonds forming. It is the reason why cellulose maintains the structure for a long time.

If speed of water removing is not so high (isopiestic method) deep changes of hydrogen bonds occur. The structure becomes more equilibrium. It leads to changes of the dependence of  $T_2$  on water content. The analysis of such dependence uncovered states of water-sorbent system and critical points which don't allow type changes of hydrogen bonds. It also was discovered, that the increasing of grinding degree leads to increasing of low-bonded water content.

The comparison of experimental data given at 105, 20 и -22<sup>0</sup>C by thermal desorption showed that the degree of structural changes is rather sensitive to water removing technique than to mechanical modification conditions.

The results of described investigations allow the conclusion, that manipulation by water sorption conditions is the purposeful technique for cellulose structure forming.

## ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОПКАЛИТА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ

Н.И. Сотникова<sup>1</sup>, С.Г. Киреев<sup>1</sup>, В.М. Мухин<sup>1</sup>, В.Н. Клушин<sup>2</sup>, С.Н. Ткаченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь Московской обл.;

144001, ул. К. Маркса, д. 4; e-mail: neorg.el@mail.ru

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

<sup>3</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Одним из основных источников получения текстурных характеристик твердых катализаторов гетерогенных реакции является обработка результатов адсорбционных измерений. В настоящей работе исследовали адсорбцию азота на гопкалите и его компонентах при температуре 77 К. Использовали гопкалит ГФГ, который представляет собой экструдаты диаметром 1 мм и длиной 3-7 мм и состоит из диоксида марганца – основы катализатора, оксида меди – промотора каталитической реакции окисления оксида углерода кислородом, а также связующего вещества – бентонитовой глины (БГ). Образцы перед адсорбционными измерениями высушивали на воздухе при температуре 300 °С, а затем откачивали при давлении менее 1 Па в течение 3 часов.

Таблица – Характеристика пористой структуры гопкалита ГФГ и его компонентов

( $T_{\text{от}}$  – температура откачки образца; размерность емкости монослоя по БЭТ ( $a_v$ ) и объема сорбционного пространства ( $V_s$ ) – см<sup>3</sup>/г НТД).

Образец	Состав			$T_{\text{от}} 30\text{ }^{\circ}\text{C}$				$T_{\text{от}} 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	MnO <sub>2</sub>	CuO	БГ	$a_m$	C	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$
MnO <sub>2</sub>	1,0	-	-	13,5	99	58,6	123,3	63,5	128,6
CuO	-	1,0	-	18,9	154	82,5	184,1	57,3	168,7
БГ	-	-	1,0	9,3	310	40,3	45,1	44,7	50,6
MnO <sub>2</sub> :CuO	0,88	0,12	-	15,3	128	66,4	140,5	58,3	146,0
MnO <sub>2</sub> /CuO	0,88	0,12	-	42,4	99	184,6	144,2	203,7	164,4
MnO <sub>2</sub> /CuO/БГ	0,84	0,11	0,05	42,7	105	185,8	133,2	202,9	149,2
MnO <sub>2</sub> /CuO/БГ	0,79	0,11	0,10	40,3	102	175,3	127,2	193,8	143,8
MnO <sub>2</sub> /CuO/БГ	0,75	0,10	0,15	38,5	100	167,5	123,0	186,4	138,4

Из индивидуальных компонентов гопкалита наибольшей удельной поверхностью обладает CuO. Причем его удельная поверхность и объем сорбционного пространства с ростом температуры откачки снижаются на 31 и 8,4 %, вероятно, в результате спекания. Для MnO<sub>2</sub> в то же время  $S_{\text{уд}}$  и  $V_s$  увеличиваются соответственно на 8,4 и 4,3 %, для БГ – на 10,9 и 12,2 %, вследствие более глубокой дегидратации, что может также свидетельствовать о термической устойчивости этих компонентов катализатора.

При промотировании MnO<sub>2</sub> важную роль играет способ выполнения этой технологической операции. Для механической смеси отдельно приготовленных оксидов (MnO<sub>2</sub>:CuO) в отношении удельной поверхности в первом приближении выполняется правило аддитивности: расчетное значение  $S_{\text{уд}}$  для образцов, откачанных при 30 и 300 °С, составляет 61,5 и 62,8 м<sup>2</sup>/г, что достаточно близко к экспериментально определенным величинам. Однако при осаждении такого же количества CuO в присутствии суспензии диоксида марганца (MnO<sub>2</sub>/CuO) наблюдается почти трехкратный рост удельной поверхности, что указывает на синергический эффект. С другой стороны, формирование MnO<sub>2</sub>/CuO с различным количеством связующего вещества приводит к серии образцов (MnO<sub>2</sub>/CuO/БГ), емкость монослоя и удельная поверхность которых, в целом, удовлетворяют правилу аддитивности. Таким образом, в процессе получения гопкалита при эволюции пористой структуры диоксида марганца наблюдаются как синергический эффект, так и следование правилу аддитивности в отношении удельной поверхности катализатора.

## TEXTURE CHARACTERISTICS OF HOPCALITE AND ITS COMPONENTS

N.I. Sotnikova<sup>1</sup>, S.G. Kireev<sup>1</sup>, V.M. Mukhin<sup>1</sup>, V.N. Klushin<sup>2</sup>, S.N. Tkachenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>JSC ESPA "Neorganika";

<sup>4</sup>K. Marx str., Elektrostal Moscow region 144001

e-mail: [neorg.el@mail.ru](mailto:neorg.el@mail.ru)

<sup>2</sup>RCTU after D.I. Mendeleev, Moscow

<sup>3</sup>Chemical department of MSU after M.V. Lomonosov, Moscow

One of main sources of receiving texture characteristics of solid catalysts of heterogenous reaction is treating the results of adsorptive measurement. The present work investigates the adsorption of nitrogen on hopcalite and its components at temperature 77 K. We used hopcalite GFG, the extrudate with diameter 1 mm and length 3-7 mm consisting of manganese dioxide – the basis of catalyst, black copper oxide – the promoter of catalytic reaction of oxidation of carbon monoxide with oxygen and binder – bentonitic clay (BC). Before adsorptive measurement the samples were dried with air at temperature 300°C and held at pressure < 1 Pa during 3 hours.

The table presents the characteristics of porous structure of hopcalite GFG and its components ( $T_{tr}$  is the temperature of pumping out the sample; the capacity of monolayer according to BET ( $a_{sp}$ ) and the volume of sorptive volume ( $V_s$ ) are measured in  $cm^3/g$  STP).

Sample	Structure			$T_{tr}$ 30°C				$T_{tr}$ 300°C	
	MnO <sub>2</sub>	CuO	BC	$a_m$	C	$S_{sp}, m^2/g$	$V_s$	$S_{sp}, m^2/g$	$V_s$
MnO <sub>2</sub>	1.0	-	-	13.5	99	58.6	123.3	63.5	128.6
CuO	-	1.0	-	18.9	154	82.5	184.1	57.3	168.7
BC	-	-	1.0	9.3	310	40.3	45.1	44.7	50.6
MnO <sub>2</sub> :CuO	0.88	0.12	-	15.3	128	66.4	140.5	58.3	146.0
MnO <sub>2</sub> /CuO	0.88	0.12	-	42.4	99	184.6	144.1	203.7	164.4
MnO <sub>2</sub> /CuO/BC	0.84	0.11	0.05	42.7	105	185.8	133.2	202.9	149.2
MnO <sub>2</sub> /CuO/BC	0.79	0.11	0.10	40.3	102	175.3	127.2	193.8	143.8
MnO <sub>2</sub> /CuO/BC	0.75	0.10	0.15	38.5	100	167.5	123.0	186.4	138.4

CuO as an individual component of hopcalite possesses the biggest specific surface area. Its specific surface area and the volume of sorptive area are reduced by 31 and 8.4% with the increase of the temperature of pumping out probably as a result of sintering.  $S_{sp}$  and  $V_s$  of MnO<sub>2</sub> rise accordingly by 8.4 and 4.3%, for BC – by 10.9 and 12.2% on account of deeper dehydration that may also testify the thermal stability of the components of catalyst.

The method of fulfilling this technological operation plays an important role for the promotion of MnO<sub>2</sub>. The rule of additivity is performed for the mechanical mixture of separately prepared oxides (MnO<sub>2</sub>:CuO) concerning specific surface area to a first approximation: the calculated value of  $S_{sp}$  for the samples pumped out at 30 °C and 300 °C is 61.5 and 62.8  $m^2/g$  approaching the experimentally received values. Nevertheless when we prepare CuO in the same quantity in presence of suspension of manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>/CuO) specific surface area increases almost three times showing synergetic effect. On the other hand molding MnO<sub>2</sub>/CuO with different quantity of binder leads to receiving a number of samples (MnO<sub>2</sub>/CuO/BC) with the capacity of monolayer and specific surface area satisfying the rule of additivity.

Thus we see both synergetic effect and following the rule of additivity in respect of specific surface area of catalyst with the evolution of porous structure of manganese dioxide in the process of receiving hopcalite.

## АССОЦИИРОВАННЫЕ С АДсорбцией ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Р.Н. Куклин, В.В. Емец

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 31*  
rnkuklin@mail.ru

Специфическая адсорбция на металлических электродах, контактирующих с растворами электролитов, играет фундаментальную роль в электрохимических явлениях. В качестве адсорбата могут выступать как ионогенные (анионы, катионы), так и неионогенные (молекулы органического вещества) компоненты раствора. Указанные вещества по-разному взаимодействуют как с раствором в объеме электролита, так и с поверхностью электрода вблизи межфазной границы, но в их основе лежат механизмы, связанные с электронным обменом. В указанном аспекте существенно отметить, что этот обмен происходит при участии многих других степеней свободы сложной системы, поэтому, строго говоря, он должен являться предметом рассмотрения с позиций диссипативной квантовой механики [1].

Если ограничиться рассмотрением наиболее распространенных видов равновесных адсорбционных систем: анионов и органических веществ, то следует отметить, что специфическое взаимодействие здесь обусловлено поляризационными процессами и частичным переносом заряда между металлом и адсорбатом. В деталях их физической природы еще предстоит разобраться. Авторы предлагают модельное рассмотрение адсорбционного состояния на металлической поверхности. Предполагается, что рассматриваемые системы обладают отличающейся электроотрицательностью. При контакте происходит частичный перенос электронной плотности, вследствие выравнивания химических потенциалов, локально нарушающий электронейтральность системы. Возникающее локальное электрическое поле создает рассеивающий фактор для электронного газа металла. Электронные блоховские волны, рассеиваясь на указанном возмущении, вызывают перераспределение электронной плотности, эффект которого компенсирует последствия действия первоначального возмущения. В результате общий эффект действия адсорбата не распространяется за пределы области порядка радиуса томасфермиевского экранирования. Электронейтральность возмущенной системы соблюдается благодаря правилу сумм Фриделя [2].

Электронная система молекулы, частично погруженная в металл, отделена от его электронов межатомным потенциальным барьером, через который поддерживается общее динамическое равновесие. Электронный НОМО-уровень адсорбированной молекулы размыт из-за метастабильности состояния на величину  $\Delta E \sim \hbar/\Gamma$ , где  $\Gamma$  — время жизни. Стабильное существование адсорбата на поверхности металла обеспечивается равновесием с фермионным резервуаром (электронным газом в металле). Резонансное рассеяние электронов металла с энергией Ферми характеризуется временем задержки  $\Gamma$ , которое определяется тем же фактором туннельной проницаемости межатомного потенциального барьера, что и время жизни электрона в адсорбированной молекуле.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Legget A.J. and all. Rev. Mod. Phys. 1987. V.59. P. 1
2. Фридель Ж. УФН. 1975. Т. 117. С. 543

## ELECTRONIC RESONANCES AT METAL SURFACES ASSOCIATED WITH ADSORPTION

R.N. Kuklin, V.V. Emets

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119991, Moscow, Leninskii prospect 31, e-mail: [mkuklin@mail.ru](mailto:mkuklin@mail.ru)*

Specific adsorption on metal electrodes contacting with electrolyte solutions plays a fundamental role in the electrochemical phenomena. Ionic components of the solution (anions, cations) and nonionic (molecules of organic matter), as well, can act as the adsorbate. These substances interact differently with the solution of an electrolyte in the bulk and with the surface of the metal electrode near the interface, but these based mechanisms are related to electron exchange. In that aspect it is important to note that this exchange takes place with a participation of many other degrees of freedom of a complex system, therefore, strictly speaking, it should be considered in terms of dissipative quantum mechanics [1].

If we restrict our consideration to the most common types of equilibrium adsorption systems: anion and organic substances, it should be noted that the specific interaction here is due to the polarization process and the partial charge transfer between metal and adsorbate. Details of their physical nature are to be answered. Many authors propose a model examination of the adsorption states on metal surfaces. It is assumed, that the systems have different electronegativity. When contacting each other, a partial transfer of electron density occurs due to alignment of the chemical potentials, violating the local electroneutrality of the system. A local electric field, that appears, creates a scatter factor for electron gas of metal. Electronic Bloch waves, scattered by a specified perturbation, cause the redistribution of electron density, which compensates for the effect of an initial disturbance. As a result, an overall effect of the adsorbate activity does not go beyond the areal of the Thomas-Fermi screening radius. Electroneutrality of the perturbed system is conserved by Friedel sum rule [2].

The electronic system of a molecule, partially submerged in a metal, is separated from metal electrons by an interface potential barrier, nevertheless it is supported a general dynamic equilibrium of electron gas through the last on account of his tunnel transparency. Electronic HOMO-level of the adsorbed molecules is diffused by an amount  $\Delta E \sim \hbar / \Gamma$  through metastability of the state, where  $\Gamma$  is his lifetime. A reservoir of fermions (electron gas in the metal) provides a stability balance of the adsorbate's existence on the metal surface. Resonant scattering of the metal electrons with the Fermi energy is characterized by a delay time  $\Gamma$ , which is determined by the same factor of the tunneling permeability of interface potential barrier, as the lifetime of a metastable state of the adsorbed molecule.

### REFERENCES

1. Legget A.J. and all. *Rev. Mod. Phys.* 1987. V.59. P. 1
2. Fridel J. *Uspechi Physicheskikh Nauk* 1975. V. 117. P. 543

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОННО - АКТИВНОГО ПАВ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ТАЛЬКА

А.А. Яковлева, Е.В. Кудрявцева, М.А. Бочарова

*Национальный Исследовательский*

*Иркутский Государственный Технический Университет, кафедра химии,*

*664034 Иркутск, ул. Лермонтова, 83*

*e-mail: kalininsk69@istu.edu*

Порошки талька, используемые в бумагоперерабатывающей промышленности, представляют собой системы с широким диапазоном размеров частиц. При изучении свойств суспензий талька это необходимо учитывать, поэтому для исследования тонкодисперсных фракций использовали турбидиметрический метод.

Методика исследования была следующей:

- готовили суспензии талька в растворах с разной концентрацией катионо-активного ПАВ (N-цетилпиридиний хлористый) и после 30-минутного перемешивания помещали их в градуированные цилиндры;

- после 5 минутного отстаивания (за это время в осадок переходили грубодисперсные фракции) производили отбор проб с разных высот и определяли в них оптическую плотность  $D$  на ФКК-3;

- вычисляли мутности в исследуемых системах  $\tau$ :  $\tau = \frac{2,3D}{l}$ ,  $l$  - толщина поглощающего слоя.

Подставляя экспериментально определенные значения мутности  $\tau$  в уравнение Рея, определяли радиус частиц дисперсной фазы:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 C_v} \left( \frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2},$$

где  $\lambda$  - длина волны (540 нм),  $n_0$  - показатель преломления раствора,  $n_1$  - показатель преломления талька,  $C_v$  - объемная доля дисперсной фазы.

Были получены значения радиусов коллоидных частиц (взвесей) в суспензиях с разной концентрацией ПАВ (рис.).

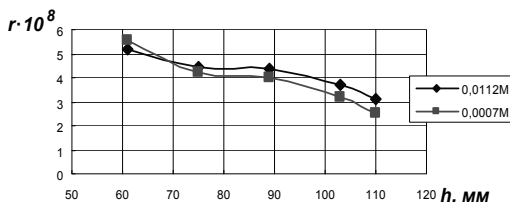


Рис. Влияние концентрации катионо-активного ПАВ на изменение размера частиц талька.

На основании рисунка можно сделать вывод, что модифицирование суспензий талька катионо-активным ПАВ влияет на свойства суспензий талька, а так же на размер его частиц. Влияние концентрации имеет сложный характер и выражено тем существеннее, чем выше концентрации ПАВ.

## THE INFLUENCE OF CATIONIC SURFACTANT CONCENTRATIONS ON THE PARTICLE SIZE OF TALC

A.A. Yakovleva, E.V. Kudryavtseva, M.A. Bocharova  
*National Research Irkutsk State Technical University,  
 Department of Chemistry, 664074 Irkutsk, Lermontov st., 83  
 e-mail: kalininsk69@istu.edu*

Talcum powder used in paper industry, is a system with a wide range of particle sizes. In studying the properties of suspensions of talc it is necessary to consider, therefore, to investigate the fine-dispersed fractions turbidimetric method was used.

Procedure of investigation was as follows:

- prepared suspensions of talc in solutions with different concentrations of cationic surfactant (N-cetylpyridine chloride) and after 30 minutes of mixing them, were placed in a graduated cylinder;

- after 5 minutes of settling (for this time of the sediment ruder-dispersed, fractions came to sediment,) took out aliquots at different heights and determined their optical density D on a KFK-3;

- calculated the turbidity in these systems  $\tau$ :  $\tau = \frac{2,3D}{l}$ ,  $l$ -the thickness of the absorbing layer.

Placing the experimentally determined values of turbidity  $\tau$  in the equation Releu, was determined by the radius of the dispersed phase:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 C_v} \left( \frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2}$$

where  $\lambda$  - the wavelength (540 nm),  $n_0$  - refractive index of the solution,  $n_1$  - the refractive index of talc,  $C_v$  - the volume fraction of the dispersed phase.

Were obtained radii of colloidal particles in suspensions with different concentrations of surfactant (fig.).

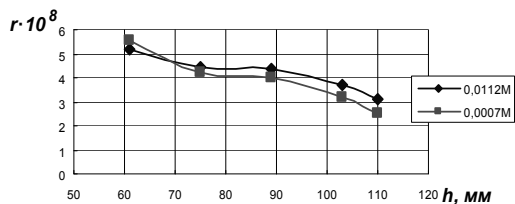


Fig. The Influence of cationic surfactant concentrations on modifying the particle size of talc

On the basis of the figure, we can conclude that modification of talc suspensions by cationic surfactant affects the properties of talc suspensions, as well as its particle size. Effect of concentration is a complicated characteristic and is expressed more substantial at the higher concentrations of surfactant.

## АДСОРБЦИЯ N-ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА НА ТАЛКЕ ОНОТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. Яковлева, Чыонг Суан Нам, Ле Мань Линь  
*Иркутский государственный технический университет,  
664033 г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, e-mail: ayakov@istu.edu*

Использование тонкоизмельченного талька для удаления смолы и жиров из бумажной массы считается экономически выгодным, технически эффективным и экологически безопасным. Для слоистых минералов, подобных тальку, важно соотношение гидрофильных и гидрофобных поверхностей. Вклад каждой поверхности в общую определяет адсорбционные свойства талька, сам же, в свою очередь, зависит как от степени раздробленности минерала, так и от его природных особенностей – совершенства кристаллической решетки, присутствия примесей и других факторов, которые придают неповторимый характер получаемым продуктам. В качестве объекта исследования использовали образцы талька Онотского месторождения различной степени дисперсности. В продолжение исследований, представленных в [1], изучена адсорбция катионного ПАВ (кПАВ) – N-цетилпиридиний хлорида (рис. 1). Предполагается, что с помощью адсорбции кПАВ на отрицательно-заряженной боковой грани можно определить соотношение между гидрофильной и гидрофобной долей [2].

Изотермы адсорбции получили классическим методом, основанным на анализе разности исходных и равновесных концентраций адсорбата в растворе при сравнении поверхностного натяжения, измеренного методом максимального давления в пузырьке газа, проскакивающем из капилляра через жидкость (рис. 2).

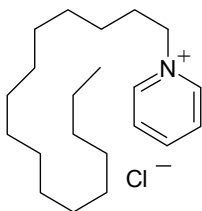


Рис. 1. Структурная схема N-цетилпиридиний хлорида

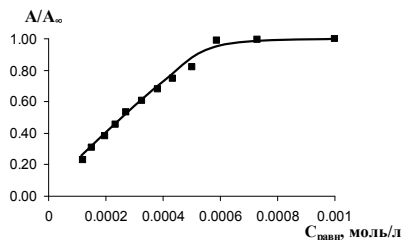


Рис. 2 – Зависимость степени заполнения поверхности талька ММ-20 молекулами ПАВ

Адсорбция в рассматриваемом случае является результатом двух процессов: отчасти это специфическая адсорбция за счет электростатической силы между положительно-заряженной группой кПАВ и отрицательно-заряженной боковой граней частиц талька, отчасти - физическая адсорбция кПАВ за счет вандерваальсовой силы между гидрофобными радикалами кПАВ и гидрофобным участком поверхности талька.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлева А.А., Чыонг Суан Нам. Адсорбция олеата натрия в суспензиях талька. // XIV Всеросс. симп. с участ. иностр. ученых. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. 2010. Москва-Клязьма. С. 181.
2. C. Charnay, S. Lagerge, S. Partyka. Determination of surface heterogeneity of talc materials. *Progr Colloid Polym Sci* (2000) 115: 66-71.



## N-CETYLPIRIDINE CHLORIDE ADSORPTION ONTO TALC OF ONOTSK DEPOSIT

A.A. Yakovleva, Truong Xuan Nam, Le Manh Linh  
*Irkutsk state technical university, 664033 Irkutsk city, Lermontova st., 83,*  
*e-mail: [ayakov@istu.edu](mailto:ayakov@istu.edu)*

The use of fine-grained talc for removing pitch from pulp is considered as economically profitable, technically effective and ecologically safe. According to laminated minerals, such as talc, the hydrophilic-hydrophobic site ratio is very important. Contribution of every site to the total one determines the adsorption property of talc, and itself, depends not only on the crushing degree of mineral but also on natural characteristics - lattice perfection, presence of impurities and other factors that decide unique property of received product. Talc samples of Onotsk deposit of different dispersion degree were the investigated objects. For continuing the work, presented in [1], the adsorption of cationic surfactant – N-cetylpyridine chloride (fig. 1) was studied. It is suggested that by adsorption of cationic surfactant on the negatively-charged lateral surface is possible to determine the hydrophilic-hydrophobic site ratio [2].

Adsorption isotherms were obtained by the classical method based on an analysis of the difference between the initial and equilibrium concentrations of adsorbate in solution by comparing the surface tension, measured by maximum pressure of gas bubble slipping through the liquid from the capillary (fig. 2).

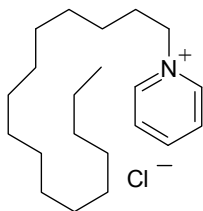


Fig. 1. Structural schematic of N-cetylpyridinium chloride

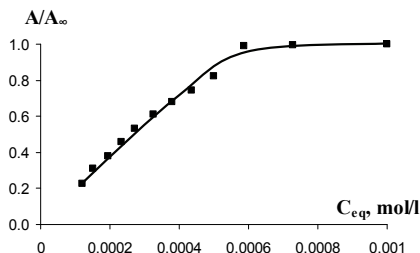


Fig. 2 – Dependence of surface covering degree of talc MM-20 with surfactant molecules

Experiments were conducted with 5% and 10% suspensions of talc. Adsorption in this case can be explained as the result of two processes: firstly specific adsorption due to electrostatic force between positively charged cationic group and negatively charged site of talc particles, secondly physical adsorption of cationic surfactant due to vanderwaals force between hydrophobic radicals of cationic surfactant and hydrophobic site of talc.

### REFERENCES

1. C. Charnay, S. Lagerge, S. Partyka. Determination of surface heterogeneity of talc materials. *Progr Colloid Polym Sci* (2000) 115: 66-71.
2. Yakovleva A.A., Truong Xuan Nam. Adsorpsia oleata natria v suspenziakh talka. // XIV Vseross. simp. s uchast. Inostr. uchenykh. Aktualnyie problemy teorii adsorbtsii, poristosti i adsorbtsyonnyy selectivnosti. 2010. Moscow – Kliazma. P. 181.

## ПОЗИТРОННАЯ АННИГИЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ АТОМНО-ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТОВ

И.И. Бардышев

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4*

*E-mail: bardyshev@phyche.ac.ru*

Широкое распространение наноструктурированных адсорбционных материалов в различных областях вызывает необходимость тщательного изучения особенностей атомно-электронного строения этих объектов. В этой связи весьма актуально использование высокочувствительного ядерно-физического метода, основанного на измерении характеристик электрон-позитронной аннигиляции инжектированных в исследуемое вещество позитронов (АП).

В ИФХЭ РАН методом АП в течении нескольких лет проводятся исследования адсорбентов различного типа, используемых в современных технологиях. Получены данные об атомно-электронной структуре различных модификаций технического углерода, активных углей, силикагелей, цеолитов, полимерных материалов, темплатов, углеродных нановолокон. Исследованы особенности механизма абсорбции водорода палладием.

В качестве основного метода использовалось измерение кривых угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) в модификации 1D-геометрии. УКАИ представляет собой распределение по углам разлета пар жестких (511 кэВ) гамма-квантов, испускаемых при аннигиляции позитронов в изучаемом образце  $C(\Theta)$ . Источником позитронов служил изотоп  $^{22}\text{Na}$ . Так как форма кривой  $C(\Theta)$  определяется волновой функцией аннигилирующих электронов  $\psi(r)$ , для исследованных материалов на основании кривых УКАИ получены распределения по импульсам валентных электронов  $N(p)$ .

Основным преимуществом метода АП в исследовании адсорбентов является избирательная чувствительность к присутствию в структуре материала пустот наноразмерного диапазона. Микроступности молекулярного размера (нанопоры) являются эффективными ловушками диффундирующих в объеме материала атомов позитрония (Ps). Это позволяет количественно определить размер ( $R_v$ ) и концентрацию ( $N_v$ ) нанопор, совокупность которых составляет так называемый свободный объем материала.

При захвате атомов Ps в нанопоры в кривых УКАИ в области малых углов разлета (менее 5 мрад) появляется так называемая "узкая" компонента  $C_n$ , полуширина которой  $\Theta_{1/2}$  зависит от размера ловушек:

$$R_v = 16.60/\Theta_{1/2} - 1.656 \quad (10^{-8}\text{см})$$

Полуширина  $\Theta_{1/2}$  определяется из экспериментальной кривой УКАИ с учетом углового разрешения установки  $\Theta_{1/2} = (W_N^2 - 1)^{1/2}$ . Интенсивность узкой компоненты  $I_N$  тем больше, чем выше концентрация ловушек  $N_v$ . Используя так называемую «модель захвата» позитронов, можно рассчитать концентрацию нанопор – ловушек Ps :

$$N_v = I_N \tau^{-1} \{ (P/4 - I_N) R_v D_{Ps} 4\pi \}^{-1}$$

где  $\tau$  – время жизни позитронов,  $P$  – вероятность образования атомов Ps,  $D_{Ps}$  – коэффициент диффузии Ps в веществе.

## POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY FOR ATOMIC-ELECTRON STRUCTURE OF ADSORBENTS STUDY

I.I. Bardyshev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr., building 4, Moscow, 119071 Russia  
E-mail: bardyshev@phyche.ac.ru*

Wide spreading of nanostructured adsorption materials in various engineering spheres defines a necessity of the careful atomic-electron structure study of these objects. In this connection is highly actually to utilize of the high sensitive nuclear physical method based on the of electron-positron annihilation process characteristics measuring for positrons injected into material under study (PAS).

In IPCE RAN by PAS method in the course of several years are carried out the studies of the various types of adsorbents utilized in modern technologies. The data have been obtained about atomic-electron structure of various modification carbon black, activated carbons, silica gels, zeolites, polymer materials, templates, carbon nanofibres. The hydrogen adsorption mechanism peculiarities in palladium have been studied.

As the base method the angular correlation of annihilation radiation (ACAR) curves measuring in 1-D geometry modification has been utilized. ACAR curves is fly angles of hard (511keV) annihilation gamma quanta radiated when positron annihilation in matter under study occur  $C(\Theta)$ . Positron source was  $^{22}\text{Na}$  isotope. As  $C(\Theta)$  curves shape depends on the annihilating electrons wave function, on the base of experimental ACAR curves the momentum distribution of the valent electrons have been calculated.

The main advantage of PAS method for adsorbent study is the high selective sensitivity to the nano dimensions voids presence in the material under study. The microvoids of molecular dimension (nanopores) are the effective traps of positronium atoms (Ps) diffusing in the material bulk. It allows to quantitative determine the mean dimension ( $R_v$ ) and concentration ( $N_v$ ) of nanopores. The nanopores totality is so called free volume of material.

When Ps atoms captured into nanopores ACAR curve near small angles (less than 5 milliradians) appeared so called "narrow" component  $C_n$  of half width  $\Theta_{1/2}$  depends on traps dimension  $R_v$  :

$$R_v = 16.60/\Theta_{1/2} - 1.656 \quad (10^{-8}\text{cm})$$

The half width  $\Theta_{1/2}$  may be obtained from experimental ACAR curve with due regard for angular resolution of apparatus  $\Theta_{1/2} = (W_N^2 - 1)^{1/2}$ . The narrow component intensity  $I_N$  the more the more voids concentration  $N_v$ . With the help of positron "trapping model" one can to calculate the nanopores - Ps traps concentration in the sample under study:

$$N_v = I_N \tau^{-1} \{(P/4 - I_N) R_v D_{Ps} 4\pi\}^{-1}$$

where  $\tau$  – positron lifetime, P - Ps atoms formation probability,  $D_{Ps}$  – Ps diffusion constant

## НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InSb–CdS

И.А. Кировская

*Омский государственный технический университет  
644050, г. Омск, пр. Мира, 11. E-mail: phiscem@omgtu.ru*

Работа выполнена в плане поиска новых адсорбентов и материалов современной, в том числе, нано-, сенсорной техники на основе бинарных и многокомпонентных полупроводников системы InSb–CdS [1]. Твердые растворы в порошкообразном и пленочном состояниях получали соответственно методами изотермической диффузии бинарных компонентов (InSb, CdS) в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах ( $T = 1273$  К) и дискретным термическим напылением на различные подложки с последующим гомогенизирующим отжигом. Для аттестации впервые полученных твердых растворов проводили рентгенографические, термографические, электрофизические, микроструктурные исследования. Кислотно-основные свойства изучали методами гидролитической адсорбции (определение pH изосостояния), механохимии и неводного кондуктометрического титрования. *На основе рентгенографических исследований* сделано заключение: интервал растворимости CdS в InSb составляет 0 – (3–4) мол %. Его малую протяженность логично связать с энергетическим и геометрическим факторами. Эндотермические эффекты на *термограммах* отвечают температурам плавления образцов; причиной экзотермических эффектов является, скорее всего, образование продуктов окисления. Пленки всех изученных компонентов системы InSb–CdS *имеют поликристаллическую структуру* с неоднородным характером распределения кристаллитов. Последние ассоциируются в агломераты, объединяющие зерна размером 300–400 Å.

*Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям*, поверхность компонентов системы, как и других алмазоподобных полупроводников, представлена преимущественно адсорбированными молекулами  $H_2O$ , группами  $OH^-$ ,  $CO_2$  и в меньшей мере кислородными и водородными соединениями углерода.

Использование совокупности методов (определения  $pH_{изо}$ , механохимии, кондуктометрического титрования, ИК-спектроскопии) позволило оценить силу, концентрацию, природу кислотных центров поверхности компонентов системы InSb–CdS. *Зависимости*  $pH_{изо} = f(x_{CdS})$ , как и  $\sigma_s = f(x_{CdS})$ , носят экстремальный характер:  $pH_{изо}$  максимальна,  $\sigma_s$  минимальна для твердого раствора  $(InSb)_{0,98}(CdS)_{0,02}$ .

*Влияние более основных свойств соединения типа  $A^{II}B^{VI}(CdS)$  на кислотно-основное состояние поверхности твердых растворов системы InSb–CdS подтверждают* результаты механохимических исследований ее бинарных компонентов (InSb, CdS). Они показали: в процессе механического диспергирования InSb и CdS в воде в обоих случаях среда подкисляется, но более заметно при диспергировании InSb, свидетельствуя о его более кислой поверхности. *Существенным дополнением явились результаты неводного кондуктометрического титрования*. Они позволили подтвердить природу и определить концентрацию кислотных центров на поверхности компонентов системы InSb–CdS (ответственными за кислотные центры выступают координационно-ненасыщенные атомы, в данном случае In, Cd, адсорбированные молекулы воды и группы  $OH^-$ ). В целом наденные закономерности изменения кислотно-основных свойств поверхности компонентов системы InSb–CdS с составом являются отражением особенностей донорно-акцепторного взаимодействия в твердых растворах. Сделано предварительное заключение о наиболее активных адсорбентах системы InSb–CdS.

[1]. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

## NEW ADSORBENTS ON THE BASIS OF InSb-CdS SYSTEM

I.A. Kirovskaya

*Omsk state technical university*

*644050, Omsk, avenue of the World, 11. E-mail: phiscem@omgtu.ru*

The work is fulfilled in respect of searching new adsorbents and materials of modern, including, nano -, and sensor techniques on the basis of binary and multicomponent semiconductors of InSb-CdS system [1].

Powders and films of the solid solutions were prepared by means of accordingly the isothermal diffusion of binary compounds (InSb, CdS) in evacuated sealed quartz ampoules at 1273 K and by discrete thermal sputtering onto various substrates with subsequent annealing. To validation of the first time received solid solutions performed RXD analysis, thermographic, electrophysical, microstructural researches. The acid-base properties were studied by hydrolytic adsorption (determination of the pH of isoelectric state), mechanochemistry and non-aqueous conductometric titration

*On the basis the results of RXD analysis* the conclusion is made: the solubility interval of CdS in InSb makes 0 - (3-4) mol. %. It is logical to connect its small extent with energy and geometrical factors. The endothermic effects *on thermograms* agree with melting temperatures of samples; the reason of exothermal effects, most likely, is the formation of products of oxidation.

Films of all studied components of InSb-CdS system *have polycrystalline structure* with non-homogeneous character of crystallite distribution. The last associate in the agglomerates uniting grains in the size 300-400 Å.

*According to IR spectroscopy researches*, the components systems surface, as well as other diamond-like semiconductors, is prepared by mainly adsorbed H<sub>2</sub>O molecules, OH<sup>-</sup> groups, CO<sub>2</sub>, and in a smaller degree oxygen and hydrogen carbon compounds.

The using of methods totality (determination of the pH of isoelectric state, mechanochemistry, nonaqueous conductometric titration, IR spectroscopy) has allowed to estimate force, concentration, the nature of acid sites on the surfaces of the components of InSb-CdS system.

*Dependences*  $pH_{iso} = f(x_{CdS})$ , as well as  $\sigma_s = f(x_{CdS})$ , have extreme character:  $pH_{iso}$  it is maximum,  $\sigma_s$  it is minimum for a solid solution (InSb)<sub>0.98</sub>(CdS)<sub>0.02</sub>.

The results of mechanochemistry researches of binary components (InSb, CdS) *confirm influence of more basic properties of compounds of A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> type* (CdS) on the acid-base condition of a surface of solid solutions of InSb-CdS system. They have shown: when InSb and CdS thereof in water were ground, acidification of the medium was observed in both case but is more appreciable in case of InSb, testifying about its more acid surface.

*Nonaqueous conductometric titration results became an essential addition.* They have allowed to prove the nature and determine the concentration of acid sites on surfaces of the components of the InSb-CdS system (coordinatively unsaturated atoms, In, Cd in this case, asorbed H<sub>2</sub>O molecules and OH<sup>-</sup> groups responsible for the acid sites).

As a whole the found laws of change of the acid-base properties of a surface of components InSb-CdS system with composition are reflexion of features donor-acceptor interactions in solid solutions. The preliminary conclusion about the most active adsorbents of InSb-CdS system is made.

### REFERENCES

[1]. The Kirovskaya I.A. Solid solutions of binary and multicomponent semi-conductor systems. Omsk: Publishing house OmGtU, 2010. - 400 p.

## АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{InSb})_x(\text{CdS})_{1-x}$

И.А. Кировская

*Омский государственный технический университет  
644050, г. Омск, пр. Мира, 11. E-mail: [phissem@omgtu.ru](mailto:phissem@omgtu.ru)*

Работа посвящена выяснению природы, механизма адсорбции, а также возможности применения адсорбентов системы  $\text{InSb}-\text{CdS}$  в качестве чувствительных и селективных первичных преобразователей сенсоров-датчиков на  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$ [1].

Величины адсорбции названных газов имеют порядок  $10^{-5}-10^{-4}$  моль/м<sup>2</sup>, нарастая с повышением температуры и давления.

Изобары адсорбции  $a_p=f(T)$  в совокупности с равновесными и кинетическими изотермами адсорбции позволяют говорить о протекании на всех компонентах системы в интервале 273-293 К преимущественно физической, а в интервале 293-353 – преимущественно химической адсорбции.

Химическую природу адсорбции газов подтверждают величины теплот ( $q_a$ ) и энергий активации ( $E_a$ ) адсорбции, найденные соответственно по уравнению, предложенному автором, и уравнению С.З. Рогинского. Увеличение энергии активации и уменьшение теплоты адсорбции с заполнением поверхности свидетельствуют о ее неоднородном характере и присутствии различных по силе активных центров. На это же указывают кривые неводного кондуктометрического титрования и прямые изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

Зависимости адсорбционных характеристик ( $\alpha$ ,  $q_a$ ,  $E_a$ ) от состава системы  $\text{InSb}-\text{CdS}$  свидетельствуют об удовлетворительной согласованности их между собой и с зависимостями «кислотно-основная характеристика – состав», «электрофизическая характеристика ( $\sigma$ ,  $\Delta\sigma$ ) – состав», что важно для заключения о природе активных центров и механизме адсорбции.

Характер изменения электропроводности (ее рост) позволяет говорить о донорном действии молекул аммиака и диоксида азота (IV), соответственно положительном заряде поверхности и подтверждает предложенные схемы донорно-акцепторного механизма адсорбции. Здесь несомненный интерес представляет и внешний вид кинетических кривых изменения электропроводности (кривых заряжения поверхности)  $\Delta\sigma_T = f(t)$ . Его сходство с внешним видом кинетических кривых адсорбции  $\alpha_T = f(t)$  свидетельствует о преобладающей роли в кинетике заряжения поверхности адсорбционных состояний и о том, что молекулы адсорбата в процессе адсорбции блокируют активные центры, одновременно ответственные и за адсорбцию, и за поверхностную проводимость.

Совокупный анализ результатов исследования адсорбционных, кислотно-основных и электрофизических свойств показал: как и на других алмазоподобных полупроводниках, активными центрами на поверхности компонентов системы  $\text{InSb}-\text{CdS}$  по отношению к изученным газам являются преимущественно координационно-ненасыщенные атомы (In, Cd), функциональная способность которых существенно зависит от их эффективного заряда, ближайшего координационного окружения.

На основе уже упомянутых зависимостей «кислотно-основная, адсорбционная, электрофизическая характеристика – состав» найдены наиболее активные адсорбенты и соответственно эффективные материалы для сенсоров-датчиков на  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

### ЛИТЕРАТУРА

[1]. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 400 с.

## ADSORPTION AND ELECTROPHYSICAL RESEARCHES OF SOLID SOLUTIONS $(\text{InSb})_x(\text{CdS})_{1-x}$

I.A. Kirovskaya

*Omsk state technical university*

644050, Omsk, avenue of the World, 11. E-mail: [phiscem@omgtu.ru](mailto:phiscem@omgtu.ru)

The work is devoted to clarification nature, adsorption mechanism, and also application possibility adsorbents of InSb-CdS system as sensitive and selective primary converters of sensors on  $\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_3$  [1].

*Sizes of adsorption* of the named gases have an order  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  mol/m<sup>2</sup>, accruing with the rise of temperature and pressure.

*Adsorption isobars*  $a_p=f(T)$  in aggregate with equilibrium and kinetic isotherms of adsorption allow to speak about availability on all components of system in the range of 273-293 mainly physical, and in the range of 293-353 - mainly chemical adsorption.

*The chemical nature of adsorption* of gases is proved by sizes of warmth ( $q_a$ ) and energies of activation ( $E_a$ ) of adsorption found accordingly on the equation, offered by the author, and S.Z.Roginsky's to equation. The increase of activation energy and reduction of adsorption warmth with surface infill testify to its non-homogeneous character and presence of various on force active sites. The nonaqueous conductometric titration curves and the direct images received by atomic force microscopy specify on same.

*The adsorption characteristics dependences* ( $\alpha$ ,  $q_a$ ,  $E_a$ ) with InSb-CdS system *composition* testify to their satisfactory coordination among themselves and with dependences «acid-base characteristic - composition», «electrophysical characteristic ( $\sigma$ ,  $\Delta\sigma$ ) - composition», that is important for the conclusion about the nature of the active sites and the adsorption mechanism.

The electric conductivity change character (its growth) allows to speak about donor action of molecules of ammonia and nitrogen oxide (IV), accordingly positive loading of a surface and confirms the offered schemes of donor-acceptor adsorption mechanism. Here doubtless interest represents also appearance of kinetic curves of electric conductivity change (curves of loading of a surface)  $\Delta\sigma_T = f(t)$ . Its similarity to appearance of kinetic curves of adsorption  $\alpha_T = f(t)$  testifies to a prevailing role of adsorption conditions in kinetic surface loading and that adsorbate molecules block the active sites simultaneously responsible both for adsorption, and for superficial conductivity during adsorption process.

The joint analysis of research results of adsorption, the acid-base and electrophysical properties has shown: as well as on other diamond-like semiconductors, the active sites on a surface of components of system InSb-CdS in relation to the studied gases are mainly coordinatively unsaturated atoms (In, Cd) which functional ability essentially depends on their effective charge, the nearest coordination environment.

On the basis of already mentioned dependences «acid-base, adsorption, electrophysical characteristic - composition» the most active adsorbents and accordingly effective materials for sensors on  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$  are found.

### REFERENCES

[1]. The Kirovskaya I.A. Solid solutions of binary and multicomponent semi-conductor systems. Omsk: Publishing house OmGtU, 2010. - 400 p.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ $M^{+2}/ZrO_2$ , $M^{+2}$ -NZP МЕТОДАМИ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

И.И. Михаленко, А.И. Пылинина

*Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6  
imikhalenko@mail.ru*

Предложены методики комплексного адсорбционного и каталитического анализа активной поверхности модифицированных оксидов и фосфатов для исследования кислотно-основных и окислительно-восстановительных центров.

**Цель работы** – определить кислотные центры /КЦ/ поверхности  $ZrO_2$  и  $NaZr_2(PO_4)_3$  /NZP/ с ионами Cu, Au, Ag, Ni, Co, Pd по адсорбции пиридина и индикаторным реакциям методами УФ-Вид-спектроскопии и хроматографии.

КЦ тестируются по активности образцов в образовании катион-радикала  $SH^+$  из адсорбированного на КЦ диамина или красителя в присутствии нафтаола. Эти реакции различной спектральной чувствительности позволяют выявить неоднородность центров  $Cu^{+2}/NZP$ , отличающихся степенью окисления меди и её локализации в порах (каналах проводимости твердого электролита).

По характеристикам десорбции и превращения адсорбированных  $C_3, C_4$ -спиртов анализируется влияние природы вводимого иона на кислотно-основные свойства поверхности. Так, отношение констант скорости десорбции и дегидратации бутанола-2 на  $Na_3MZr_2(PO_4)_3$   $M = Co, Cu, Zn$  изменяется согласно значениям потенциала восстановления  $E_{red}^0$  и радиуса ионов  $r_i(M^{+2})$ .

Для ионов металлов IВ группы, нанесенных на  $ZrO_2$ , были получены линейные корреляции – рост скорости адсорбции  $Pu$  на сильных и слабых КЦ и равновесной гиббсовской адсорбции  $Pu$  с уменьшением  $r_i$  и  $E_{red}^0$  в ряду  $Au^+ \rightarrow Ag^+ \rightarrow Cu^{+2}$ . В этом же ряду наблюдается рост выхода продукта реакции дегидрирования спирта, для которой важно участие  $M^{+n}$  в чередующихся процессах окисления-восстановления, например,  $Cu^{+2} \leftrightarrow Cu^{+1} \leftrightarrow Cu^0$ .

В случае бинарных систем  $Cu^{+2}-Pd^{+2}/ZrO_2$  показано, что наибольшая общая кислотность у образца  $Cu^{+2}/Pd^{+2} = 40$  ат. %, при этом энергия активации и число центров образования бутена (I) проходят через максимум, а для кетона (II) – через минимум. Число центров пропорционально предфактору  $A$ .

Характеристика	$ZrO_2$	$Pd^{+2}/ZrO_2$	$Cu^{+2} - Pd^{+2}/ZrO_2$	$Cu^{+2}/ZrO_2$
Адсорбция $Pu$ (нмоль/г)	15,2	20,6	<b>31,1</b>	18,6
$E_a$ (I), кДж/моль	75	123	<b>131</b>	47
$\ln A$ (I)	18,2	27,4	<b>28,8</b>	11,6
$E_a$ (II), кДж/моль	54	13	<b>11</b>	61
$\ln A$ (II)	14,1	5,2	<b>4,4</b>	15,5



## STUDY OF ACID'S CENTERS OF $M^{+2}/ZrO_2$ or $M^{+2}$ -N/ZP BY METHODS OF SELECTIVE ADSORPTION AND CATALYSIS

I.I. Mikhaleiko, A.I. Pylina

*Russian University of Peoples' Friendship, Moscow, 117198 ul. Mikluho-Maklay, 6 Russia,  
E-mail: imikhaleiko@mail.ru*

The complex adsorption and catalytic analysis of acid-basic and oxidative-reducing sites of active surface of modified oxides and phosphates is offered.

The objective of the study is to determine the surface acidity of  $ZrO_2$  and solid electrolyte  $NaZr_2(PO_4)_3$  /N/ZP/ with ions Cu, Au, Ag, Ni, Co, Pd by means of pyridine /Py/ adsorption measurements and indicator reactions with UV-VIS-spectroscopic and chromatographic control.

The acidic properties of the samples were characterized by its activity in semiquinone  $SH^+$  formation from diamine, adsorbed on electron-acceptor centers, or in dye formation reaction in presence of naphthol. These reactions with different spectral sensibility reveal inhomogeneous acid sites of  $Cu^{+2}$ /N/ZP distinguished by degree of copper oxidation and localization in pores (conduction channels).

Using the characteristics of desorption and conversions of adsorbed  $C_3, C_4$ -alcohols it is possible to make clear the influence of added ion nature on acid-basic properties of the adsorbents and catalysts surface. Thus, for butanol-2 adsorbed on  $Na_3MZr_2(PO_4)_3$ , where  $M = Co, Cu, Zn$ , the ratio of the desorption and dehydration reaction rate constants changes according the reduction potentials  $E_{red}^0$  and ion's radius  $r_i (M^{+2})$ . In the case of supported on  $ZrO_2$  metals of IB group the linear correlations were obtained – the rate of Py adsorption on strong and weak acid sites, and equilibrium adsorption rise with lowering of  $r_i$  and  $E_{red}^0$  in row  $Au^+ \rightarrow Ag^+ \rightarrow Cu^{+2}$  as well as intensification of dehydrogenation reaction, in which  $M^{+n}$  participate in alternating oxidation-reduction stages, for example  $Cu^{+2} \leftrightarrow Cu^{+1} \leftrightarrow Cu^0$ .

Among mono- and the binary systems  $Cu^{+2}$ - $Pd^{+2}$ / $ZrO_2$  the highest total acidity demonstrates the sample with ratio  $Cu^{+2}/Pd^{+2} = 40$  at. %: the activation energy and number of dehydration centers (butane formation -I) have maximum values, but in alcohol dehydrogenation (ketene formation - II) – minimum values. See table, where the number of the centers is proportional by pre-factor  $A$ .

Characteristics	$ZrO_2$	$Pd^{+2}/ZrO_2$	$Cu^{+2} - Pd^{+2}/ZrO_2$	$Cu^{+2}/ZrO_2$
Adsorption (Py, nmol/g)	15,2	20,6	<b>31,1</b>	18,6
$E_a$ (I), kJ/mol	75	123	<b>131</b>	47
$\ln A$ (I)	18,2	27,4	<b>28,8</b>	11,6
$E_a$ (II), kJ/mol	54	13	<b>11</b>	61
$\ln A$ (II)	14,1	5,2	<b>4,4</b>	15,5

## МУЛЬТИРЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

В.Н. Симонов, О.К. Красильникова, Н.Л. Матисон<sup>b</sup>

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991, Российская Федерация,  
e-mail: VNSimonov@mephi.ru*

*<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет  
Московский инженерно-физический институт,  
Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Российская Федерация, e-mail: nata-  
lia.matison@gmail.ru*

Традиционно в кварцевых микро- и нановесах используется лишь один, максимум два частотных резонанса. Однако в каждом пьезорезонаторе существует множество резонансов упругих колебаний пьезоэлемента. Использование системы акустических резонансов различных форм колебаний для измерения имеет ряд существенных преимуществ перед традиционными технологиями. В данной работе для иллюстрации возможностей мультирезонансного метода приводятся результаты исследований некоторых свойств тонких хитозановых пленок с использованием системы из одного или нескольких акустических резонансов одного или нескольких пьезоэлектрических резонаторов. В первом исследовании изучалось влияние температуры на изотермы сорбции паров воды. Оно проводилось с помощью системы из трех резонаторов: термостабильного резонатора АТ-среза (4985 кГц) с исследуемой пленкой, термостабильного резонатора АТ-среза (5010 кГц) с влагочувствительной пленкой поли-ε-капроамида (ВР) и термочувствительного резонатора (ТР) LC-среза (5000 кГц). Влагочувствительный и термочувствительный резонаторы предварительно были откалиброваны по относительной влажности и температуре. Все три резонатора помещались в один бокс и располагались в непосредственной близости друг к другу, что обеспечивало для резонаторов высокую степень идентичности термодинамических условий. Для задания относительной влажности использовались водные растворы солей (изопиестический метод). Для получения пленок приготавливался раствор хитозана в уксусной кислоте в концентрации от 0,01 до 0,1%, капля которого непосредственно наносилась на поверхность резонатора. Толщина полученной после испарения растворителя пленки рассчитывалась по изменению частоты  $\Delta f_r$  резонатора, весу капли, её площади и заданной концентрации и составляла от 90 нм до 4,5 мкм. После высушивания пленок бокс с кварцевыми резонаторами и задающим влажностью раствором помещался в термостат.

Другая мультирезонансная система была использована для исследования процесса десорбции воды из свежеприготовленной пленки хитозана, а также для оценки изменения во времени модуля упругости пленок хитозана. Для этого три кварцевых резонатора АТ-среза частотой основного резонанса 9970 кГц с нанесенными на их поверхность свежими пленками хитозана помещались в бокс с предварительно прокаленным силикагелем. Сразу после нанесения пленок бокс закрывался и герметизировался. По значениям резонансных частот гармонических колебаний рассчитывалась масса и модуль сдвига материала пленки. Измерения проводились с интервалом от нескольких минут и часов до нескольких суток в течение месяца. В докладе приводятся результаты исследования.

## MULTIRESONANCE METHODS OF INVESTIGATION OF THIN POLYMER FILMS

V.N. Simonov, O.K. Krasilnikova, N.L. Matison<sup>b</sup>

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Science, Leninskii prospect, 31, Moscow, 11999, Russian Federation,  
e-mail: VNSimonov@mephi.ru*

*<sup>b</sup>National Research Nuclear University, Moscow Physical Engineering Institute, Kashirskoe sh., 31, Moscow, 115409, Russian Federation,  
e-mail: natalia.matison@gmail.ru*

Traditionally, the quartz micro- and nanobalance uses only one or at most two frequency resonance. However, in each piezoelectric resonator there is a set of elastic vibration resonances. The use of different acoustic resonance modes for measurement has some significant advantages over conventional technologies. In this paper, to illustrate the possibilities of the multiresonance method the results of investigations of some properties of chitosan thin films using a system of one or more acoustic resonances of one or more piezoelectric resonators are presented. The first study examined the effect of temperature on sorption isotherms of water vapor. It was carried out using a system of three resonators: resonator thermo stable AT-cut (4985 kHz) to study film, thermo stable AT-cut resonator (5010 kHz) with moisture recording film from caproamid (BP) and thermo sensitive resonator (TP) LC-cut (5000 kHz.). Moisture and thermo sensitive crystals were pre-calibrated to estimate relative humidity and temperature. All three were placed in the cavity a weighing bottle and placed in close proximity to each other, which provided for a high degree of identity resonators thermodynamic conditions. Aqueous solutions of salts were used to specify the relative humidity (isopiestic method). To get the films prepared solution of chitosan in acetic acid at a concentration of 0.01 to 0.1%, a drop which is directly deposited on the surface of the cavity. The thickness of the resulting films after solvent evaporation was calculated from the change in the frequency of the resonator  $\Delta f$ , weight drop, given its size and concentration, and ranged from 90 nm to 4.5 microns. After drying, the films in the weighing bottle with a resonators and humidity set point solution were placed in the thermostat.

Another multiresonance system was used to study the process of water desorption from the film of freshly prepared chitosan, and to estimate changes of the elastic modulus of the chitosan films in time. For this three quartz resonators of AT-cut fundamental resonance frequency of 9970 kHz with fresh chitosan films on their surfaces were placed in a weighing bottle with a dried silica gel. Immediately after the deposition of films weighing bottle was hermetically sealed. From the values of the resonance frequencies of oscillations harmonics calculated mass and the shear modulus of the film material. The measurements were made at intervals of several minutes or hours to several days in a month. The report presents the results of the study.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СМЕСЯХ МЕТАНА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НЕОНА И АРГОНА

И.В. Солдатова<sup>1</sup>, В.А. Котенев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственное образовательное учреждение Московский государственный индустриальный университет, ГОУ МГИУ,  
e-mail: IVSoldatova@rambler.ru

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31  
e-mail: kotenev@phycha.ac.ru

Пленки, полученные плазмохимической полимеризацией на твердой подложке, могут обладать уникальными, ценными для практических применений свойствами: химической стойкостью, которая сочетается с высокой эластичностью и прочностью к упругим деформациям, хорошими оптическими и электрофизическими параметрами, при относительной простоте их получения. Эти пленки нашли широкое применение в различных отраслях промышленности.

В данной работе исследовалось формирование и свойства полимерных пленок на кремниевых подложках в процессе плазмохимической полимеризации в смесях  $\text{CH}_4$  с различным содержанием инертных газов. Для этого в тлеющем разряде постоянного тока в смесях  $\text{Ar} + \text{Ne} + \text{CH}_4$  в диапазоне давлений  $13 \div 520$  Па и токов разряда  $5 \div 100$  мА определялись: температура газа, напряженность продольного электрического поля, интенсивности излучения линий атомов Ne ( $3p \rightarrow 3s$ ), атомов Ar ( $4p \rightarrow 4s$ ), линии излучения атома водорода  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$  и  $\text{H}_\gamma$  серии Бальмера, концентрации атомов Ne, Ar, и H в метастабильных и резонансных состояниях, концентрации атомарного водорода, скорости роста полимерных пленок. Методом ИК-спектроскопии анализировался состав формируемых полимерных пленок. Проводилось математическое моделирование разрядов в указанных условиях. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными.

Показано, что механизм процессов, происходящих в плазме таких разрядов, существенно зависит от соотношения в смеси концентраций Ne и Ar, что приводит к качественному отличию в составе пленок, выращенных в одинаковых давлениях и токах разряда, а также к различиям в скоростях роста таких пленок. При исследовании процессов плазмохимической полимеризации в пленкообразующих смесях с различным содержанием Ar и Ne, было показано, что пленки, выращенные в смесях с большим содержанием Ne (98%), являются хорошо сшитыми, стабильны во времени, но имеют невысокую скорость роста. Пленки, выращенные в смесях с большим содержанием Ar (98%), не являются хорошо сшитыми, нестабильны во времени, но скорость роста полимерной пленки в таких смесях значительно выше. Пленки, выращенные в смеси 50% Ar + 49% Ne + 1%  $\text{CH}_4$ , являются более сшитыми, чем в смеси 98% Ar + 1% Ne + 1%  $\text{CH}_4$ , и имеют большую скорость роста, чем в смеси 98% Ne + 1% Ar + 1%  $\text{CH}_4$ . Показано, что варьируя соотношение аргона и неона в смесях с метаном, можно добиться нужного соотношения между качеством и долговечностью выращенной пленки и скоростью ее роста.

## FORMATION OF POLYMER FILMS ON SILICON SUBSTRATES IN GLOW-DISCHARGE PLASMA IN MIXTURES OF METHANE WITH VARIOUS CONTENT OF NEON AND ARGON

I.V. Soldatova<sup>a</sup>, V.A. Kotenev<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Moscow State Industrial University, Russia

e-mail: [IVSoldatova@rambler.ru](mailto:IVSoldatova@rambler.ru)

<sup>b</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

E-mail: [kotenev@phyche.ac.ru](mailto:kotenev@phyche.ac.ru)

Discharge in the mixtures of CH<sub>4</sub> with inert gases with hydrogen and small (a few percents) admixtures of hydrocarbons attracts great attention. This is due to the wide application of hydrogen plasma for treatment of the surfaces of various materials and also possibility of using hydrogen plasma in the mixtures with hydrocarbons to obtain polymer, diamond, and diamond-type coatings. DC glow discharges, HF, and UHF were used to solve these problems. In the present work formation of polymer type films on silicon substrate in glow-discharge plasma in mixtures of methane with neon and argon was investigated. The temperature of gas, the intensity of the longitudinal electric field; absolute concentrations of Ne, Ar, and H atoms in metastable and resonance states; the intensity of bands corresponding to the transitions of Ne (3p → 3s), Ar (4p → 4s), the intensity of the H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub> и H<sub>γ</sub> band of the Balmer series and the growth rates of polymer films were experimentally measured in the pressure range  $P = 13\text{--}520$  Pa and discharge currents 5–100 mA in the mixtures of Ar + Ne + CH<sub>4</sub>. Composition of polymer films was analyzed with the help of the IR spectroscopy method.

Mathematical simulation of discharges under the given conditions was performed. The calculation results were compared to the experimental data. It is shown that the mechanism of the ionization and dissociation processes in discharges with mixtures containing various ratio of concentrations Ne and Ar differ considerably that significantly affects the rate (and film composition) of the film formation processes.

It was obtained, that glow-discharge plasma in mixtures of methane with argon and considerable (98%) content of neon results in cross-linked polymer films with low rate of growth, but high stability. Contrariwise, considerable (98%) content of argon results in poorly cross-linked polymer films with high rate of growth, but low stability. The films, grown in mixtures of 50% Ar + 49% Ne + 1%CH<sub>4</sub> are more cross-linked, than in mixtures 98%Ar + 1%Ne + 1%CH<sub>4</sub> and have more increased rate of growth, than in mixture 98%Ne + 1%Ar + 1%CH<sub>4</sub>. Therefore, regulating the concentration ratio of argon to neon in the mixture with methane, it's possible to obtain polymer films with necessary rate of growth, quality and stability.

## ПОВЕДЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

А.К. Буряк, А.Ю. Эльтеков<sup>а</sup>

*Учреждение Российской Академии Наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Ленинский пр. 31, Москва, Россия, e-mail: A.Eltekov@gmail.com*

Адсорбция поверхностно активных веществ (ПАВ) из водных растворов играет важную роль в разных технологических процессах. Характерным для ПАВ является их способность образовывать агрегаты на межфазной границе при концентрациях выше концентрации мицеллообразования (ККМ). Благодаря своей амфифильной природе молекулы ПАВ при сорбции на поверхности образуют различные структуры способные изменить природу поверхности (заряд, гидрофильность/гидрофобность). Много работ было посвящено изучению адсорбции на открытых поверхностях (графит, кремневые пластины), в то время как изучению адсорбции в порах изучено значительно меньше, хотя сорбция в пористых телах имеет практическое значение, например в процессе очистки, а также стабилизации наносистем.

В данной работе по средствам нескольких вариантов жидкостной хроматографии были изучены сорбционные свойства неионогенного ПАВа, октилтетраоксиэтилена ( $C_8E_4$ ), пористыми кремнеземными сорбентами *SBA-15* ( $d_p = 6$  нм) и *MCM-41* ( $d_p = 3$  нм). Были изучены температурные зависимости и влияние диаметра пор на сорбцию ПАВа на межфазной границе вода-твердое тело.

Была определена концентрация начала мицеллообразования в порах исследуемых сорбентов. Были рассчитаны основные параметры изотермы адсорбции: константа Генри для области малых концентраций, изменение свободной энергии Гиббса. Была определена температурная зависимость и влияние размера пор на сорбционные свойства кремнезёмов. Из температурных зависимостей для области малых концентраций были рассчитаны энтальпии процесса адсорбции.

## INTERFACIAL BEHAVIOR OF NONIONIC SURFACTANT STUDIED BY CHROMATOGRAPHY

A.K. Buryak, A.Y. Eltekov<sup>a</sup>

*Institute of physical chemistry and electrochemistry Russia academy of science  
119991, Leninsky pr. 31, Moscow, Russia, <sup>a</sup>E-mail: A.Eltekov@gmail.com*

Adsorption of surfactant for aqueous solutions plays a crucial role in various technological processes. The most important features of surfactant solution is an aggregation of monomers at interface at the concentration “just above” critical micelle concentration (*CMC*). Due to their amphiphilic nature, surfactants being adsorbed on surface are able to change the nature of the surface (e.g. charge, hydrophobic/hydrophilic). In recent papers the adsorption onto flat surfaces has been widely studied. However, the adsorption into porous media has been studied much less probably due to complexity of the task. Although, adsorption in porous media plays important role in industry and pharmacy (e.g. purification processes, stabilisation of nanoparticles).

In this paper we report study of adsorption of nonionic surfactant *n-octyl tetraoxyethylen glucol* onto mesoporous silica SBA-15 ( $d_p = 6$  nm) and MCM-41 ( $d_p = 3$  nm) from aqueous solutions at two temperatures (25 and 45 °C). The influence of temperature and pore diameter onto adsorption of surfactants has been studied. The critical surface aggregate concentration (*csac*) has been determined for both systems at two temperatures. The differential enthalpy of adsorption has been elucidated from temperature dependence of adsorption. From low concentration region the free Gibbs energy and Henry's law constant has been estimated.

## ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Д.Л. Тытик<sup>1</sup>, А.А. Ревина<sup>1,2</sup>, О.В. Суворова<sup>2</sup>, В.И. Кузьмин<sup>3</sup>, А.Ф. Гадзаов<sup>3</sup>,  
Д.К. Белашенко<sup>1</sup>, А.Н. Сиренко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, [imm@phycbe.ac.ru](mailto:imm@phycbe.ac.ru)

<sup>2</sup>ООО «Лаборатория нанокompозитных материалов», 127006,  
г. Москва, ул.Малая Дмитровка, д.15

<sup>3</sup>Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики,  
119454, г. Москва, проспект Вернадского, д.78

<sup>4</sup>Национальный технологический университет "Московский институт стали и сплавов", 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4

В численных экспериментах с магическими кластерами серебра (молекулярная динамика, модель погруженного атома) обнаружен стационарный регулярный режим движения атомов [1]. Методом обобщенных сдвиговых функций [2] проведен анализ движения атомов в кластерах (147, 309 и 561 атом) и выявлены почти-периоды медленных движений, характеризующие релаксационные свойства кластеров. Эти результаты позволили поставить общую задачу поиска параметров внешних сигналов из разных частотных диапазонов, с помощью которых возможно влиять на свойства наночастиц, в частности, на их спектральные характеристики.

Проведены эксперименты по методу Д.Н.Насонова [3], в ходе которых исследовалось воздействие акустического сигнала (уровень ~140 дБ) разной частоты на обратно-мицеллярную систему (ОМС) AgNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/АОТ/изооктан/Ог, содержащую наночастицы серебра, синтезированные по методу [4,5]. Определены критические частоты акустических сигналов, воздействие которых на ОМС приводило к смещению полос в спектрах оптического поглощения ОМС после обработки по сравнению с контрольным образцом. Найдена шкала, связывающая частоты внешнего акустического сигнала с длинами волн спектров оптического поглощения, на которых возможен отклик коллоидных систем различной природы.

*Работа поддержана РФФИ грант № 11-03-00740-а.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики. Коллоидный журнал, том 70, № 3, 2008, С. 316.
2. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Методы разделения быстрых и медленных движений атомов как основа анализа динамической структуры наночастиц Российские нанотехнологии, 2010, том 5, № 11-12, С. 92.
3. Насонов Д.Н. Местная реакция протоплазмы и распространяющееся возбуждение. Изд. АН СССР, М.-Л., 1962.
4. Ревина А.А. Патент РФ № 2312741, «Препарат наноразмерных частиц металлов и способ их получения», 2006.



# PARAMETRIC RESONANCE IN THE SYSTEM OF REVERSE MICELLES CONTAINING NANOPARTICLES OF ARGENTUM. COMPUTER SIMULATION AND EXPERIMENT

D.L. Tytik<sup>1</sup>, A.A. Revina<sup>1,2</sup>, O.V. Suvorova<sup>2</sup>, V.I. Kuzmin<sup>3</sup>, A.F. Gadzaov<sup>3</sup>,  
D.K. Belashchenko<sup>4</sup>, A.N. Sirenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *A.N.Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Leninskii prosp., 31, [lmn@phyche.ac.ru](mailto:lmn@phyche.ac.ru)*

<sup>2</sup> *«Nanocomposite Materials Laboratory, Ltd», 127006, Moscow, ul. Malaya Dmitrovka, 15*

<sup>3</sup> *Moscow State Institute of Radio Engineering, Electronics, and Automation, 119454, Moscow, prosp. Vernadskogo, 78*

<sup>4</sup> *State Technological University «Moscow Institute of Steel and Alloys», 119049, Moscow, Leninskii prosp., 4*

In the computer simulations with magic clusters of argentums (molecular dynamics, embedded atom model) there has been found a steady regular regime of atomic motion [1]. The method of generalized shear functions [2] was used to perform the analysis of atomic motion in clusters (147, 309 and 561 atoms) and to identify the almost periods of slow movements characterizing relaxation behavior of clusters. These results have allowed to set the general task of conducting the search of parameters of external signals from different frequency ranges which provide the possibility of influencing the properties of nanoparticles, in particular, their spectral characteristics.

Experiments according to the method of D.N. Nasonov [3] were held to investigate the impact of an acoustic signal (level ~140 dB) of different frequencies on the reverse micellar system (RMS) AgNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/AOT/isoctane/Qr, containing nanoparticles of argentum synthesized according to the method [4, 5]. Identified were the critical frequencies of acoustic signals that made an impact on RMS causing fringe shift in the specters of RMS optical absorption after processing compared to control sample. There has been found the scale connecting frequencies of the external acoustic signals with wavelengths of optical absorption specters on which the colloid system response of different nature may be possible.

*It is a pleasure to acknowledge financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project no 11-03-00740).*

## REFERENCES

1. Kuzmin V.I., Tytik D.L., Belashchenko D.K., Sirenko A.N.. Colloid Journal, 2008, Vol. 70, No. 3, p. 284.
2. Kuzmin V.I., Gadzaov A.F., Tytik D.L., Belashchenko D.K., Sirenko A.N. Nanotechnologies in Russia, 2010, Vol. 5, nos 11-12, p. 800.
3. Nasonov D.N. Mestnaya reakciya protoplazmy i rasprostranyayushcheesya vozbuzhdenie, Izd. AN SSSR, M.-L., 1962 (in Russian).
4. Revina A.A. Patent no 2312741, Rassia, 2006.
5. Revina A.A. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2009. Vol 45, no 1, p. 58.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИОДНО-ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

И.Ж. Бунин<sup>1</sup>, И.А. Хабарова<sup>1</sup>, Е.В. Копорулина<sup>1</sup>, В.Г. Артемов<sup>2</sup>, В.Д. Травкин<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>УРАН Институт проблем комплексного освоения недр РАН,  
111020, Москва, Крюковский тупик, 4, E-mail: bunin\_i@mail.ru, xabosi@mail.ru  
<sup>2</sup>УРАН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 38, E-mail: vartemov@bk.ru

Измерение концентрационных релаксационных кривых газов в процессе адсорбции широко используется для изучения поверхности твердых тел. В работах УРАН ИОФ РАН разработан метод газовой релаксометрии, сочетающий метод объемного анализа и диодно-лазерный спектральный способ мониторинга концентрации сорбируемого водяного пара. Дипольный характер молекулы воды предопределяет ее сильное взаимодействие с поверхностью твердого тела, что выражается в сравнительно низкой скорости распространения молекул воды в адсорбентах и широком размытии выходной кривой.

В докладе представлены результаты исследования эффекта влияния мощных наносекундных импульсов (МЭМИ) на структурно-химические и адсорбционные свойства поверхности частиц сульфидных минералов (пирротина  $Fe_{1-x}S$  и пентландита  $(Fe, Ni)_9S_8$ ) с использованием метода диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС).

Предварительной электромагнитной импульсной обработке (МЭМИ:  $E \sim 10^7$  В/м;  $\tau(\text{имп}) \sim 10$  нс,  $U_a \sim 30-50$  кВ;  $W_{\text{имп}} \sim 0.1$  Дж; частота следования импульсов 100 Гц) подвергались минеральные пробы массой 2 г, помещенные в виде равномерно распределенного слоя в межэлектродное пространство генератора импульсов. Размер частиц составлял  $-0,16 + 0,08$  мм; продолжительность обработки изменялась в диапазоне от 0 до 100 с. Для оценки сорбционной (поглощительной) способности минеральных частиц использовали метод ДЛС. Проводили измерение концентрации водяного пара вблизи образцов сульфидов в диапазоне парциальных давлений 0,001 Торр – 20 Торр со скоростью до 10 изм/с, т.е. регистрировали падение давления водяного пара в оптической кювете при контакте с минеральными частицами.

Временная форма уменьшения давления молекул водяного пара зависела от структурно-химического состояния поверхности минеральных частиц. С использованием ИК-Фурье спектроскопии измерялись спектры инфракрасного отражения образцов пирротина и пентландита в диапазоне  $600 - 4000$   $cm^{-1}$ ; методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме (платформа ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ; НОЦ ИПКОН РАН) изучали особенности рельефа поверхности минералов.

По данным ИК-спектроскопии поверхность пирротина в исходном состоянии была окислена и частично покрыта тонкой гигроскопичной пленкой безводного сульфата железа  $FeSO_4$  (II). В результате электромагнитной обработки наблюдалось образование сульфатов железа (III) и формирование плотной низкоразмерной пленки сульфата железа (II). В отличие от пирротина поверхность пентландита в исходном состоянии была практически не окислена. Электроимпульсное воздействие вызывало образование каналов электрического пробоя и продуктов окисления поверхности пентландита, преимущественно сульфатов железа (II), локализованных на выступающих участках минеральных частиц (ребрах и вершинах кристаллов). Установлено, что с увеличением длительности обработки уменьшается характерное время  $\tau$  релаксационного процесса установления адсорбционного равновесия.

## APPLICATION OF DIODE LASER SPECTROSCOPY TO ANALYSIS OF STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF SULFIDE MINERALS

I.Zh. Bunin<sup>1</sup>, I.A. Khabarova<sup>1</sup>, E.V. Koporulina<sup>1</sup>, V.G. Artemov<sup>2</sup>, V.D. Travkin<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian academy of sciences, IPKON RAS, 4, Kryukovsky Tupik, Moscow, 111020, Russia;*

*E-mail: binin\_i@mail.ru, xabosi@mail.ru*

<sup>2</sup>*A.M. Prokhorov General Physics Institute Russian academy of sciences, GPI RAS, 38, Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia; E-mail: vartemov@bk.ru*

Measurements of gas concentration-relaxation curves during adsorption are widely used to study the surface of solid bodies. Gas relaxometry combines volumetric analysis and diode laser spectroscopy to monitor the sorbed water vapor concentration (A.M. Prokhorov GPI RAS). Due to its dipole character, a water molecule interacts intensely with a solids surface; this is expressed in the relatively slow speed of the water vapor's distribution in the adsorbents and the blurring of the elution curve.

This work studies the effect of high-power (high-voltage) nanosecond impulses (HPEMP) on the adsorption properties of disperse particles in semiconductive sulfide minerals (pyrrhotite  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  and pentlandite  $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ ) by means of diode laser spectroscopy. Mineral samples 2 g in weight were subjected to preliminary electric impulse processing (HPEMP:  $E \sim 10^7$  V/m;  $\tau$  (imp)  $\sim 10$  ns;  $\tau$  (front)  $\sim 1-5$  ns;  $U_a \sim 30-50$  kV;  $W$ (imp)  $\sim 0.1$ J; impulse frequency, 100 Hz). Samples were placed as a uniformly distributed layer in the interelectrode space of an impulse generator. The size of the pyrrhotite and pentlandite particles was  $-0.16 + 0.08$  mm. The duration of processing varied from 0 to 100 sec.

Diode laser spectroscopy was used to assess the sorption ability of the mineral particles. The water vapor concentration was measured over the sulfide samples under a partial pressure of 0.001–20 torr at a rate of up to 10 means/sec. Drops in the water vapor pressure were registered in the optical cell when contact was made with the mineral particles.

The temporary drop in the pressure of water vapor molecules was in dependence on the structural condition of the surfaces of the mineral particles. In this investigation, the infrared reflection spectra of pyrrhotite and pentlandite were measured in the range of 600–4000  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature using a Nexus Thermo Nicolet FT-IR spectrometer, while the relief of the mineral surface was studied by atomic force microscopy in the tapping mode on an Integra Prima platform (NT-MDT).

According to the IR-spectroscopy data, the initial pyrrhotite surface was oxidized and partially covered with a thin hygroscopic film of water-free  $\text{FeSO}_4$  iron sulfate (II). Electromagnetic processing followed by oxidation of the sulfide surface led to a smoothing of the characteristic pyrrhotite peaks (530  $\text{cm}^{-1}$ , 600  $\text{cm}^{-1}$ , and 650 $^{-1}$ ) with the simultaneous formation of iron sulfates (III) and the further formation of a compact thin film of iron sulfate (II). In contrast to pyrrhotite, the initial pentlandite surface was virtually unoxidized. Electric impulse action led to the formation of electric breakdown channels and products of surface oxidation (largely iron sulfates (II)) localized in protruding segments of mineral particles (the edges and tips of crystals).

It seems likely that the presence of the hygroscopic iron sulfate film (II) on the pyrrhotite surface, its enlargement and compaction as the time of electric impulse processing rose, led to an increase in the intensity of water vapor absorption relative to the control sample and the pentlandite particles. This hypothesis was confirmed by the increase in the processing time reducing characteristic time  $\tau$  of the relaxation of the adsorption equilibrium.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БРОМИДА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

Т.Г. Мовчан, Е.В. Плотникова

Учреждение РАН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 31, email: [movchan@phyc.che.ac.ru](mailto:movchan@phyc.che.ac.ru)

Изучение структурных изменений мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и, в частности, бромида цетилтриметиламмония (БЦТА), представляет научный и практический интерес. Научный интерес обусловлен недостаточностью как теоретических, так и экспериментальных данных о размерах и форме мицелл в широкой области концентраций и температур, а практический – применением, например, в качестве компонента при получении мезопористых материалов.

Несмотря на значительное число исследований растворов мицеллообразующих ПАВ, в теории перехода мицелл из одной формы в другую остается еще много нерешенных вопросов, требующих сведений о поведении ПАВ. Определение ККМ в растворах ионных ПАВ основано на фиксировании точек излома в концентрационных зависимостях ряда параметров.

В настоящей работе методами капиллярной вискозиметрии, кондуктометрии и УФ-спектроскопии исследовано поведение мицеллярных растворов (БЦТА) в широкой области температур (27-60°C) и концентраций ( $10^{-5}$ -0.4М).

Полученное при температуре 27°C значение ККМ<sub>1</sub> =  $9,5 \cdot 10^{-4}$  М близко к данным других авторов:  $(8-9,8) \cdot 10^{-4}$  М. Экспериментально обнаружены концентрационные интервалы нелинейного изменения соответствующих физико-химических свойств мицеллярных растворов бромида цетилтриметиламмония, отражающие процессы перехода сферических мицелл в мицеллы иной формы. Результаты исследований обнаружили нарушение линейности на кривых  $\eta_{\text{отн}} = f(c)$  при концентрациях 0.2-0.4М в области температур 27-60°C. На зависимостях эквивалентной электропроводности [ $\lambda = f(\sqrt{C})$ ] БЦТА в области структурных переходов мицелл обнаружены максимумы. Кроме того, были найдены параметры мицелл БЦТА при различных концентрациях растворов, в том числе, коэффициент связывания мицелл противоионами.

Аномальные максимумы на кривых эквивалентной электропроводности наблюдались ранее [4] для водных растворов додецилсульфата натрия (ДСН) и БЦТА в области первой ККМ. Появление указанного максимума авторы связывали с возникновением метастабильных мицелл с высокой степенью ионизации. В работе [5] теоретически обосновано возникновение максимума на концентрационной кривой эквивалентной электропроводности ПАВ для области первой ККМ. Наличие максимума на кривой [ $\lambda = f(\sqrt{C})$ ] водных растворов БЦТА, возможно, также связано с первоначальным образованием высокопроводящих мицелл, но уже асимметричных по форме.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. З.Н. Маркина, Л.П. Паничева, Н.М. Задимова. //Коллоид. журн. 1997.Т.59.№3. С.341.
2. А.И. Русанов. // Коллоид.журн. 1998. Т.60. №6. С.808

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы 6ОХНМ РАН.

# PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AQUEOUS SOLUTIONS OF THE BROMIDE CETYLTRIMETYLAMMONIUM

T.G. Movchan, E.V. Plotnikova

*Establishment of the Russian Academy of Sciences Institute of physical chemistry and electrochemistry of A.N. Frumkina of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Lenin avenue, 31, email: movchan@phyche.ac.ru*

The investigation of structural changes of surfactant micelles and, in particular, bromide Cetyltrimethylammonium (CTAB), is of scientific and practical interest. The scientific interest is caused by the lack of both theoretical and experimental data on the micelle size and shape in a wide area of concentration and temperature. The practical interest is induced by the practical application of CTAB, for example, as a component for obtaining mesoporous materials.

In spite of the considerable number of researches micellar aqueous solutions of the surfactant, in theory of transition of micelles from one form to in other are many more unsolved problems, requiring items of information on the behavior in area of CMC. The definition of CMC in solutions of ionic surfactants is based on the fixation of salient points in concentration dependence of some parameters.

In this work we have studied by methods of a capillary viscosimetry, conductometry and Uf-spectroscopy of water solutions CTAB in wide area of temperature (27-60°C) and concentration ( $10^{-5}$ -0.4M).

Obtained at the temperature of 27 surfactant, equal  $CMC_1$  to  $9.5 \cdot 10^{-4}$  M is close to the data  $(8-9,8) \cdot 10^{-4}$  M of other Authors. The concentration area indicating the process of micellar transition was experimentally discovered for water CTAB solutions. Results of researches have found out infringement of linearity on curves  $\eta_{rel} = f(c)$  at concentration 0.2-0.4 M at the temperature 27-60°C. On dependences of equivalent conductivity [ $\lambda = f(\sqrt{C})$ ] of CTAB in the field of the structural changes maxima are found out. The micellar parameters of CTAB solutions of different concentrations including, degrees of counterion binding micelles have also been found.

Abnormal maxima on the curves of equivalent conductivity were observed earlier [1] for water solutions Dodecylsulfat sodium (DSS) and CTAB in the field of the first CMC. Authors connected occurrence of the specified maximum to occurrence metastable with high degree of ionization micelles. In work [2] occurrence of a maximum on the concentration curve of equivalent conductivity of Surfactants for area of the first CMC is theoretically proved. Presence of a maximum on the curve [ $\lambda = f(\sqrt{C})$ ] water solutions CTAB, probably, also is connected to initial formation metastable with high degree of ionization micelles, but already asymmetric under the form.

## REFERENCES

1. Z.N.Markina, L.P.Panicheva, N.M.Zadymova. // Colloid. J. 1997. B. 59. №3. P. 341-349.
2. A.I. Rusanov. // Colloid. J. 1998. B.60. №6. P. 808

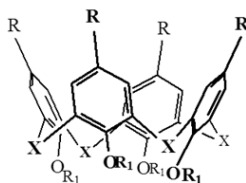
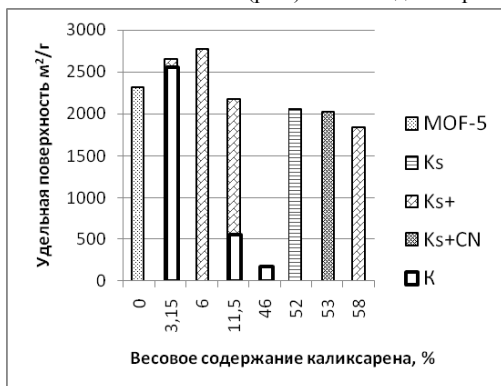
Work is executed at financial support in program 60XHM the Russian Academy of Sciences.

## ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ АЗОТА НА КОМПЗИТНЫХ СИСТЕМАХ MOF-5/КАЛИКС[4]АРЕН

Е.В. Афонина, В.И. Исаева, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов  
 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
 119333, Москва, Ленинский проспект, д.47  
 E-mail: [sharf@ioc.ac.ru](mailto:sharf@ioc.ac.ru), [AfoninaEV.msu@gmail.ru](mailto:AfoninaEV.msu@gmail.ru)

Металлоорганические каркасные структуры (MOFs) представляют собой пористые кристаллические координационные полимеры, образованные ионами металла и органическими лигандами. Наиболее изученным на сегодняшний день представителем этого класса соединений является структура MOF-5 - трёхмерный координационный полимер на основе ионов  $Zn^{2+}$  и 1,4-бензолдикарбоксилатных лигандов. К настоящему времени MOFs зарекомендовали себя в первую очередь, как перспективные системы для хранения и разделения газов.

Целью настоящей работы является изучение адсорбционных свойств по азоту синтезированных композитных систем MOF-5/каликс[4]арен. Каликс[4]арены с различными заместителями (рис.) были введены при синтезе *in situ* в каркасную структуру



K: R=H, R1=CH<sub>2</sub>COOH; X=CH<sub>2</sub>  
 Ks: R=H, R1=CH<sub>2</sub>COOH; X=S  
 Ks+: R=t-Bu, R1=CH<sub>2</sub>COOH; X=S  
 Ks+CN: R=t-Bu, R1=OCH<sub>2</sub>CN; X=S  
 (1,3-альтернат)

MOF-5. Оказалось, что адсорбционная ёмкость по азоту композитной

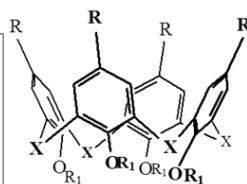
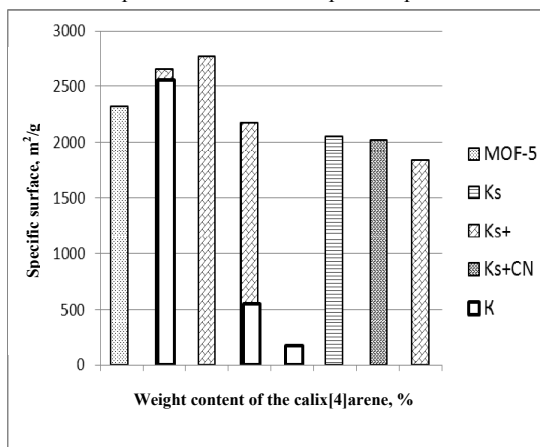
системы существенно зависит от структуры вводимого каликс[4]арена и его весового содержания в образце MOF. При небольших содержаниях (до 3,0-6 вес%) каликс[4]аренов удельная поверхность для композитного образца возрастает по сравнению с исходным MOF-5 ~ на 400 м<sup>2</sup>/г независимо от типа заместителей в каликс[4]арене. Дальнейшее увеличение содержания каликс[4]арена в образце приводит к снижению удельной поверхности, при этом для менее объемного каликс[4]арена *K* наблюдается резкое снижение измеряемого значения этой характеристики. Так, при эквимолярном отношении каликс[4]арен *K* : MOF-5 (при синтезе композитной системы) наблюдается падение  $S_{уд}$  от 2320 м<sup>2</sup>/г до 168 м<sup>2</sup>/г. Это может указывать на, по крайней мере частичное, заполнение молекулами каликс[4]арен *K* полостей MOF-5. При введении каликс[4]аренов с более объемными заместителями ( $K_s$ ,  $K_s^+$  и  $K_s^+CN$ ) удельная поверхность остается высокой (~ 1840 м<sup>2</sup>/г) даже при эквимолярном отношении каликс[4]арен : MOF-5. Эти данные могут указывать на темплатный эффект пространственно-затрудненных каликс[4]аренов при формировании пористой структуры MOFs.

## INVESTIGATION OF N<sub>2</sub> ADSORPTION ON THE MOF-5/CALIX[4]ARENE MATERIALS

E.V. Afonina, V.I. Isaeva, G.I. Kapustin, L.M. Kustov  
*Institute of Organic Chemistry*  
 119333, Moscow, Leninsky prospect 47  
 E-mail: [sharf@ioc.ac.ru](mailto:sharf@ioc.ac.ru), [AfoninaEV.msu@gmail.com](mailto:AfoninaEV.msu@gmail.com)

Metal-organic frameworks (MOFs) are the porous crystalline coordination polymers composed by metal ions and organic ligands. MOF-5 is the most studied system among that class of compound. It is a three-dimensional coordination polymer based on Zn<sup>2+</sup> ions- and 1,4-benzenedicarboxylate ligands. Presently MOFs are considered as the perspective systems for gas storage and separation.

Our work was aimed at N<sub>2</sub> adsorption properties of the synthesized composite systems MOF-5/calix[4]arene. Calix[4]arene with different substitutes (Figure) were introduced *in situ* in the MOF-5 framework during the synthesis. The remarkable dependence of the adsorption capacities of the



K: R=H, R1=CH<sub>2</sub>COOH; X=CH<sub>2</sub>  
 Ks: R=H, R1=CH<sub>2</sub>COOH; X=S  
 Ks+: R=t-Bu, R1=CH<sub>2</sub>COOH; X=S  
 Ks+CN: R=t-Bu, R1=OCH<sub>2</sub>CN; X=S  
 (1,3- alternate)

composite materials on the calix[4]arene structure and its weight content in the MOF sample was observed. In case of the low loaded samples (below 3 - 6 weight % of calix[4]arene) the specific surface area increases in comparison with the same parameter measured for parent MOF-5. This increase is about ~ 400 m<sup>2</sup>/g regardless of calix[4]arene structure. The further increase of the calix[4]arene content leads to specific surface area diminution. The much pronounced decrease of this characteristics is observed for less bulky calix[4]arene *K*. At the equimolar ratio calix[4]arene *K* : MOF-5 (under synthesis conditions) the specific surface area decreases from 2320 m<sup>2</sup>/g to 168 m<sup>2</sup>/g. Probably it indicates at least partially filling the MOF-5 cavities by the calix[4]arene molecules. In case of calix[4]arenes with bulky substitutes (K<sub>s</sub>, K<sub>s</sub><sup>+</sup> и K<sub>s</sub><sup>+</sup>CN) the specific surface areas are high (~ 1840 m<sup>2</sup>/g) even at equimolar ratio calix[4]arene : MOF-5.

The results of our work show the template effect of the steric hindrance calix[4]arenes on the formation of MOF-5 porous structure.

## АДСОРБЦИОННОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ПИРИДИНОМ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

Е.И. Поварова, А.И. Пылинина, И.И. Михаленко

*Российский университет дружбы народов, Москва, 117198, Миклухо-Маклая, 6  
E-mail: imikhalenko@mail.ru*

Состав сложных ортофосфатов циркония, изоструктурных двойному фосфату  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  /NZP/, легко варьировать, замещая полностью или частично ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Zr}^{+4}$ . Соединения семейства NZP относятся к твердым электролитам NASICON и проявляют каталитическую активность в реакциях кислотного и окислительно-восстановительного типа. Тройные фосфаты были получены нами золь-гель методом с последующими термообработками при высоких температурах для стабилизации структуры NASICON (данные рентгенофазового анализа).

**Цель работы** – определить содержание титруемых по адсорбции пиридина кислотных центров NZP с  $\text{M}^{+2} = \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$  до и после катализа.

Адсорбцию рассчитывали по изменению концентрации Ру в растворе гептане, определяемой на основании УФ спектров Ру после выдерживания адсорбционных систем при  $t_1=25^\circ\text{C}$  (24 ч) и  $t_2=60^\circ\text{C}$  (0,5 ч). Повышение температуры способствует диффузии молекул тест-вещества к центрам, расположенным в нанопорах – каналах проводимости NASICON. Значение  $\gamma > 1$ , показывает рост адсорбции за счёт заполнения таких центров.

Состояние образца	t адс. °C	Адсорбция Ру, мкмоль /г					
		x = 0,125			x = 0,25		
		Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
<b>I. До катализа</b>	25 <sup>0</sup>	14	16	21	38	6	16
	60 <sup>0</sup>	15	18	21	71	32	56
<b>II. После катализа</b> Дегидрирование спирта	25 <sup>0</sup>	7	14	14	8	14	11
	60 <sup>0</sup>	16	6	15	40	48	47
<b>I.</b> $\gamma = \Gamma(t_2) / \Gamma(t_1)$		1,1	1,1	1,0	1,9	5,3	3,5
	<b>II.</b>	2,3	0,6	1,1	5,0	3,4	4,3

Из данных таблицы видно, что число кислотных центров, титруемых при 25 °С, в случае исходных образцов (I), увеличивается с ростом  $x_{\text{M}}$  только для Cu-NZP, но при повышении температуры адсорбция Ру возрастает в несколько раз при переходе от серии  $x = 0,125$  к серии  $x = 0,25$ . Доля кислотных центров, расположенных в порах, зависит от природы вводимого в катионную часть NZP иона, его количества и проведения каталитических опытов. До катализа  $\gamma$  возрастает в ряду  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co}$  образцов серии  $x_{\text{M}} = 0,25$ , но после катализа наибольшее значение  $\gamma$  у Cu-NZP (ряд  $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ ). Полученные данные были использованы при обсуждении активности и селективности катализаторов класса модифицированных Na-Zr-фосфатов.



**ADSORPTION TESTING BY PYRIDIN OF SURFACE ACIDITY  
OF PHOSPHATE CATALYSTS  $\text{Na}_{(1-2x)}\text{M}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$**

E.I. Povarova, A.I. Pylinina, I.I. Mikhaleenko  
Peoples Friendship University, ul. Miklukho-Maklaya 6, Moscow, 11719, Russia  
[pylinina@list.ru](mailto:pylinina@list.ru)

Variation of the composition of the complex zirconium's orthophosphates, isostructural to double phosphate  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NZN}$ , is easy through full or partial replacement of the  $\text{Na}^+$  and  $\text{Zr}^{4+}$  ions. NZP-compounds are the solid electrolytes of NASICON- family and proved to be active catalysts of acid- and red-ox – reactions. The complex phosphates were prepared using the sol-gel method with thermal treatments for structure NASICON stabilization (data X-ray phase analysis).

The aim of this study was to determine the number of acid centers (electron acceptor sites) on the surface of NZPs with added  $\text{M}^{+2} = \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$  before and after catalysis that are titrated by adsorbed pyridine (Py).

The adsorption values were calculated from changes in the concentration of Py which was determined by recording the UV spectra of its heptanes solutions at  $t_1=25^\circ\text{C}$  (24 h) and  $t_2=60^\circ\text{C}$  (0,5 h). The temperature rise is favored for the diffusion of pyridine molecules into NASICON's nanoporous conductivity channels. The value  $\gamma > 1$  shows the increase of adsorption due to the filling of such sites.

Состояние образца	t ads. °C	Py adsorption, $\mu\text{mol/g}$					
		x = 0,125			x = 0,25		
		Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
<b>I. Before catalysis</b>	25 <sup>0</sup>	14	16	21	38	6	16
	60 <sup>0</sup>	15	18	21	71	32	56
<b>II. After catalysis</b> alcohol dehydrogenation	25 <sup>0</sup>	7	14	14	8	14	11
	60 <sup>0</sup>	16	6	15	40	48	47
<b>I.</b>		1,1	1,1	1,0	1,9	5,3	3,5
<b>II.</b> $\gamma = \Gamma(t_2) / \Gamma(t_1)$		2,3	0,6	1,1	5,0	3,4	4,3

It can be seen from table that the number of acid centers, titrated at 25 °C, increases as  $x_M$  grows only for initial sample Cu-NZP, but with temperature rise the number augments in several times in compassion series with  $x = 0,125$  and  $x = 0,25$ . The fraction of internal acid sites depends on the nature of ion, introduced in cationic framework NZP, its content and catalytic procedures. Before catalysis  $\gamma$  increases in row  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co}$  for samples with  $x_M = 0,25$ , but after catalysis the greatest value  $\gamma$  was obtained for Cu-NZP (row  $\text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$ ). Taking into account this data the analysis of activity and selectivity for modified Na-Zr-phosphates catalysts has been carried out.

## ЭЛЕКТРОНО-ИОННООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА МЕДИ

М.В. Зильберман<sup>1</sup>, Н.Б. Ходяшев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем г.Пермь, 614039 Комсомольский пр., 61а,  
e-mail: zilberman@ecology.perm.ru

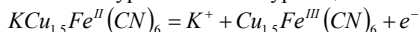
<sup>2</sup> Пермский государственный технический университет 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru

Ионообменные свойства гексацианоферратов d-элементов известны давно [vi] и в свое время были объектом интенсивного изучения в связи с проблемами извлечения малых количеств ионов рубидия, цезия и таллия из сложных по составу растворов.

Исследования окислительно-восстановительных свойств этих соединений, выполненные в 70 – 80 годах прошлого века, показали тесную связь между степенью окисления железа и количеством обменных катионов в составе гексацианоферратов [vii]. Примерно в это же время была отработана технология получения композиционных материалов на основе гексацианоферратов и полимерных связующих. Эта технология позволила создать осмотически устойчивые грануляты [viii] и материалы для ионоселективных электродов [ix]. В настоящей работе эта технология была использована для изготовления мембран на основе гексацианоферрата меди.

Конструктивно исследованные образцы мембран представляли собой трубки диаметром 25 мм, выполненные из стеклоткани, пропитанной суспензией гексацианоферрата меди в растворе ацетилцеллюлозы в диметилацетамиде. С внутренней и внешней сторон этих трубок были выполнены токосъемники из углеродного волокна.

Исследование электропроводности полученных мембран показало, что их проводимость обусловлена переносом одновалентных катионов в теле мембраны. Движущей силой этого переноса является различие степеней окисления ионов железа по разные стороны мембраны в соответствии с уравнением полуреакции:



Было выявлено, что исследованные мембраны обладают значительной электрической емкостью, что объясняется тем, что в ходе переноса заряда возникает градиент степени окисления ионов железа, направленный вдоль электрического поля.

Показано, что исследованные устройства могут использоваться, в частности, как топливные элементы, преобразующие энергию окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию, характерной особенностью которых является не критичность к тому, какая именно пара окислитель – восстановитель используется в качестве источника энергии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б. и др. Химия ферроцианидов. – М.: Наука, 1971. – 320 с.
2. Зильберман М.В., Вольхин В.В. и др. //Изв. АН СССР, Неорганич. матер. – 1975. – № 4. – С. 709–712.
3. Вольхин В.В., Калужный А.В. и др. //Химия и технология неорганических сорбентов: Межвуз. сб. научн. тр. – Пермь, 1980. – С. 57–61.
4. Ходяшев Н.Б., Вольхин В.В. и др. //Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений: Сб. научн. тр. – Пермь, 2000. – вып. 3. – С. 87–92.

## ELECTRON ION – EXCHANGE MEMBRANES ON THE BASIS OF COOPER FERROCYANIDE

M.V. Zilberman<sup>1</sup>, N.B. Khodyashev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ural State Scientific-Research Institute of Regional Ecological Problems, Perm, 614039  
Komsomolskiy Ave, 61a, e-mail: [zilberman@ecology.perm.ru](mailto:zilberman@ecology.perm.ru)

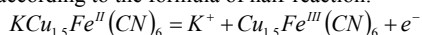
<sup>2</sup> Perm State Technical University 614990, Perm, Komsomolskiy Ave., 29, e-mail:  
[vvv@purec.pstu.ac.ru](mailto:vvv@purec.pstu.ac.ru)

Ion-exchange properties of d-elements ferrocyanides have long been known [1], and at one time were the subject of intensive study in connection with the problems of extracting small amounts of rubidium, cesium and thallium ions from the complex composition solutions.

Study of redox properties of these compounds, performed in the 70s–80s of the last century, showed a close connection between the degree of iron oxidation and the amount of exchangeable cations in the composition of ferrocyanides [2]. Around the same time the technology of producing of composite materials based on ferrocyanides and polymer binders was worked out. This technology allowed to create osmotically stable granulates [3] and materials for ion-selective electrodes [4]. In this research the technology has been used for membranes production on the basis of copper ferrocyanide.

Structurally examined samples of the membranes were tubes with a diameter of 25 mm, made of fiberglass impregnated with a suspension of copper ferrocyanide in a solution of acetylcellulose and dimethyl acetamide. Carbon fiber collectors were made at the inner and outer sides of those tubes.

Investigation of electrical conductivity of the obtained membranes showed that their conductivity is due to the transfer of monovalent cations in the body of the membrane. The moving force behind this transfer is the difference between oxidation states of iron ions on opposite sides of the membrane according to the formula of half-reaction:



It was found that investigated membranes have a significant electrical capacitance, which is explained by the fact that during the charge transfer gradient of the oxidation rate of iron ions, directed along the electric field, occurs.

It is shown that the studied devices may be used, inter alia, as fuel elements that convert the energy of the redox reaction into electrical energy, a characteristic feature of which is noncriticality to which exactly pair of oxidizing - reducing agent is used as a source of energy.

### REFERENCES

1. Tananaev I.V., Seifer G.B. et al. Chemistry of ferrocyanides. - Moscow: Nauka, 1971. - 320p.
2. Zilberman M.V., Volkhin V.V. et al, // Izv. AS USSR, Nonorg. Mater. - 1975. - № 4. - pp. 709-712.
3. Volkhin V.V., Kalyuzhny A.V. et al. // Chemistry and Technology of Nonorganic sorbing agents: Interuniversity edited volume - Perm, 1980. - pp. 57-61.
4. Hodyashev N.B., Volkhin V.V. et al, // Chemistry, Technology, Industrial Ecology of Nonorganic sorbing agents: Ed. vol. - Perm, 2000. - Vol. 3. - pp. 87-92.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АДсорбЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ РУТЕНИЯ И РОДИЯ В ОБРАТНО- МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

А.А. Ревина, М.А. Кузнецов, С.А. Бусев, В.И. Золотаревский  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, РАН, Москва,  
E-mail: [alex\\_revina@mail.ru](mailto:alex_revina@mail.ru)

Полученные ранее [1] высокие значения удельной каталитической активности нанокомпозигов на основе  $\square$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  («Трилистник») и наночастиц рутения в отношении реакций изотопного обмена в молекулярном водороде показали перспективность практического применения наночастиц различных металлов платиновой группы.

В данной работе представлены результаты получения наночастиц рутения (НЧ Ru) и родия (НЧ Rh) в обратно мицеллярных растворах 0.15M АОТ в изооктане при различных значениях коэффициента солиubilизации  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$ ,  $\omega_0$ , в диапазоне от 1 до 10. Были использованы два метода синтеза НЧ (лаборатории нанокомпозитных материалов «ООО Ланаком»): *радиационно-химический* (RadChem) - восстановление ионов металлов сольватированными электронами и радикалами, образующимися при воздействии ионизирующего излучения [2] и *химический* метод (Chem) - в присутствии восстановителя из группы гетероциклических соединений, природных пигментов - флавоноида [3].

Спектры оптического поглощения мицеллярных растворов НЧ Ru и НЧ Rh, исходных и после контакта с адсорбентом, регистрировали в диапазоне длин волн (190 – 900) нм при использовании спектрофотометра U-3310 «Hitachi». Проведен анализ спектров оптического поглощения и результатов измерений методами атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии наночастиц, полученных при различных условиях синтеза, в зависимости от времени хранения исходных растворов и времени контакта с поверхностью адсорбентов.

Исследование изменений оптической плотности обратномицеллярных растворов НЧ Ru и НЧ Rh через выбранные промежутки времени контакта наночастиц с поверхностью адсорбента позволило провести оценку кинетических параметров адсорбции НЧ. Величина активной поверхности нанокомпозитов с НЧ металлов рутения и родия, полученных в различных условиях при контролируемых параметрах синтеза в обратных мицеллах, определена по результатам хемосорбции молекулярного водорода при температуре 77 К.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузнецов М.А., Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Ревина А.А., Боева О.А. Каталитические свойства наночастиц рутения, полученных в обратно-мицеллярных растворах // Сб. тезисов на Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики», Черноголовка, 2011 г. С.37.
- [2] Патент РФ № 2322327. Бюл. № 11. 20.04.2008.
- [3] Патент РФ № 2312741. Бюл. № 35. 20.12.2007.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 09-08-00758

# PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ABSORPTION ACTIVITY OF RUTHENIUM AND RHODIUM NANOPARTICLES IN REVERSE MICELLAR SOLUTIONS

A.A. Revina, M.A. Kuznetsov, S.A. Busev, V.I. Zolotarevski  
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
E-mail: [alex\\_revina@mail.ru](mailto:alex_revina@mail.ru)

High catalytic activity of ruthenium nanoparticles deposited on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ("Trefoil") in the reaction of homomolecular isotopic exchange of hydrogen has shown unique properties of these systems and suggests further studies of platinum group nanoparticles [1].

Ruthenium, Ru NP, and rhodium, Rh NP nanoparticles were obtained using radiochemical (RadChem) and chemical (Chem) methods ("Lanacom" Ltd., Moscow) in reverse micelle systems. The source of ionization radiation was a  $\gamma$ -<sup>60</sup>Co setup. These systems represent micelles formed on the basis of surfactants (sodium *bis*(2-ethylhexyl)sulfosuccinate, 0.15 M AOT) in isooctane containing a solubilized aqueous Ru and Rh salt solutions. One method (RadChem) requires reduction of metal ions processing by system irradiation with solvated electrons, the other (Chem) – introduction of reducing agent from heterogenic group, for example, natural pigment – flavonoid. Certain advantage of these methods as compared to other methods is seen in possibility of varying the given size of stable nanoparticles providing minimal size distribution, which is achieved mainly through selection of molar ratio of [H<sub>2</sub>O]/[AOT],  $\omega_0$ . This value variation allows changing the size of micelles in the system and, correspondingly, the size of the obtained nanoparticles. Stability of formed nanoparticles in the end product is preserved by the shells of AOT molecules, which prevent particles aggregation.

Several methods of analysis were used to confirm formation of the obtained ruthenium and rhodium nanoparticles, their size and form in reverse micelle solutions: UV-VIS spectrophotometry in the range of 190-900 nm, and microscopy (AFM and TEM). The adsorption of Ru- and Rh- nanoparticles from reverse micellar systems on the support surface as a function of contact time was studied using same methods.

Adsorptive properties of the particles, their stability in time and values of the metal active surface area were determined on the basis of hydrogen chemisorption at 77 K.

In the course of the work, the dependences of optical properties and absorption activity of Ru- and Rh NPs on the chosen support type, the value of solubilization coefficient  $\omega_0$  of the initial solutions determining the size of particles and their properties were found.

## REFERENCES

- [1]. M.A. Kuznetsov., Sergeev M.O., Antonov A.Yu., A.A. Revina., Boeva O.A. Catalytic properties of ruthenium nanoparticles obtained in reverse micelle solutions // Abstracts of All Russian conference «Advances of Chemical Physics», Chernogolovka, 2011 r. C.37.
- [2] RF Patent № 2322327. Bull. № 11. 20.04.2008.
- [3] RF Patent № 2312741 Bull. № 35. 20.12.2007.

*The study was supported by RFFR grant № 09-08-00758.*

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Г.Н. Дударева, Нгуен Нгок Ань Туан, Ю.С. Сырых, Е.Г. Филатова  
*Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, кафедра общеобразовательных дисциплин ЗВФ  
г. Иркутск, ул.Лермонтова, 83; E-mail:anton\_irk83@mail.ru*

На фоне роста мировой экономики и увеличения производства никеля актуальной проблемой является потери никеля с производственными и сточными водами. Сточные воды процесса никелирования содержат никеля в 150 раз больше, чем это допускается нормативами. Поэтому проблема разработки новых, высокоэффективных технологий извлечения никеля с низкой себестоимостью является актуальной экологической и экономической задачей. Сорбционный метод является одним из наиболее перспективных в решении этой проблемы.

Целью работы является адсорбционное извлечения ионов никеля из оборотных растворов никелирования. Извлечение никеля проводили с помощью углеродных адсорбентов АД-05-2 и Сибунит и их модифицированных аналогов. Удельная поверхность изучаемых образцов находится в интервале 430–550 м<sup>2</sup>/г. С целью повышения сорбционной емкости сорбентов по никелю проведено их модифицирование избирательными к ионам никеля (II) органическим соединением – диметилглиоксимом. Установлено, что 1 г сорбента АД-05-2 сорбируется примерно 32,2 мг ДМГ (0,28 ммоль), 1 г Сибунита - 31,2 мг ДМГ (0,27 ммоль).

На величину сорбционной емкости материалов существенное влияние оказывает кислотность среды. Максимальная сорбция никеля как на исходных, так и на модифицированных образцах наблюдается в интервале pH 9–11,5. Так как процесс сорбции проводили из аммиачных растворов, предположительно формой присутствия никеля в растворе с учетом его констант гидролиза может быть  $Ni(NH_3)_n(OH)^+$ . По кинетическим кривым сорбции время достижения равновесия для изучаемых сорбентов составляет 2 часа. Значения величин статической адсорбционной емкости по никелю для АД-05-2 составляет 5,5 мг/г, для исходного сорбента Сибунит – 1 мг/г, для их модифицированных аналогов – 8,5 мг/г и 7 мг/г соответственно. Значения констант Фрейндлиха, вычисленных для температур 25, 45 и 65 °С показывают, что с ростом температуры К и n увеличиваются. Это свидетельствует о повышении сорбционной активности сорбентов. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции: константы уравнения Ленгмюра, энергия Гиббса, теплота сорбции, энергия активации.

Для извлечения ионов никеля с насыщенного сорбента проводили десорбцию 2,25 % (1:13) соляной кислотой. При этом степень десорбции ионов никеля в динамическом режиме более 94%.

Выполнено математическое моделирование процесса сорбции на сорбенте АД-05-2. Уравнение сорбции имеет общий вид  $A = f(C, T, \tau)$ . Рассчитаны оптимальные значения  $C_{opt} = 28,78$  мг/л;  $\tau_{opt} = 235,5$  мин;  $T_{opt} = 298 - 325$ °К;  $A_{opt} = 7,55$  мг/г. Полученное значение  $A_{\infty}$  отличается от экспериментального значения в пределах 0,66%.

Рассмотрены вопросы применения углеродных сорбентов для извлечения никеля из отработанных растворов никелирования и представлены экспериментальные данные. Предложена технологическая схема извлечения никеля из оборотных растворов гальванического производства.

## THE SORPTION EXTRACTION OF NICKEL FROM RECYCLED SOLUTIONS OF NICKELIZING

G.N. Dudareva, Nguyen Ngoc Anh Tuan, Yu.S. Syrykh, E.G. Filatova  
National Research Irkutsk State Technical University, Lermontova st.,83,  
Irkutsk city, 664074, Russia  
e-mail: anton\_irk83@mail.ru

On the background of the growth of international economy and the increase of nickel production actual problem is the loss of nickel from industrial and waste water. The nickel contents of waste water from nickel-plating process are 150 times higher than permitted standards. Therefore, finding out a newly high-performance technology to extract nickel with low cost actually is environmental and economic problem. Sorption method is one of the most promising solution to this problem.

The purpose of this work is adsorption extraction of Ni(II) ions from recycled solutions of nickelizing. The extraction of Ni(II) ions was conducted by using AD-05-2 and Sibunit carbon adsorbents and their modified analogs. Specific surface of studied samples is in the range of 430-550 m<sup>2</sup>/g. To increase the nickel adsorption capacity sorbents were modified with organic compound – dimethylglioksim (DMG), which is selective to nickel ions.

It is determined that 1 g of AD-05-2 sorbent adsorbs about 32.2 mg of DMG (0.28 mmol), 1 g of Sibunit sorbent - 31.2 mg of DMG (0.27 mmol). The acidity of solution has a significant influence on the sorption capacity of materials. The maximum nickel sorption of both initial and modified samples is observed in the range of pH 9-11.5. As the adsorption process was carried out in ammonia solutions, presence form of nickel in solution is suggested to be Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(OH)<sup>+</sup> with counting its constant of hydrolysis. By the kinetic sorption curves of studied sorbents time to reach equilibrium is 2 hours. The value of nickel static adsorption capacity for the AD-05-2 is 5.5 mg/g, for the Sibunit - 1 mg/g, for their modified analogs - 8.5 mg/g and 7 mg/g, respectively. The Freundlich constants were calculated at temperatures 25, 45 and 65°C show that the higher temperature is, the more value K and n become. This factor witnesses an increase of sorption capacity of sorbents. The thermodynamic parameters of sorption were calculated: constants of Langmuir's equation, Gibbs energy, heat of adsorption, activation energy. To extract Ni(II) ions from the saturated sorbent desorption of nickel ion was conducted with 2.25% (1:13) hydrochloric acid. The degree of Ni(II) ions desorption in dynamic condition is more than 94%. The mathematical simulation of sorption onto AD-05-2 sorbent is performed. The equation of sorption has the general form  $A = f(C, T, \tau)$ . The optimal values of  $C_{opt}$  is 28.78 mg/l;  $\tau_{opt}$  - 235.5 min;  $T_{opt} = 298 - 325^{\circ}\text{K}$ ;  $A_{opt} = 7.55 \text{ mg/g}$ . The received  $A_{\infty}$  value differs from the experimental one within 0.66%.

The problems of application of carbon sorbents for the extraction of Ni(II) ion from waste solutions of nickel plating are considered and the experimental data are presented. A flow diagram of nickel extraction from recycled solutions of galvanic production was offered.

## ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ АДсорбЕНТА ЗА СЧЁТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

М.О. Сергеев<sup>1</sup>, А.Ю. Антонов<sup>1</sup>, К.Ф. Нуртдинова<sup>1</sup>, О.А. Боева<sup>1</sup>, А.А. Ревина<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,  
Москва, Миусская пл., д. 9  
<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991,  
Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31  
e-mail: Mihail-Ol-Sergeev@yandex.ru

В каталитических процессах, связанных с активацией молекулярного водорода, наиболее активными являются катализаторы на основе металлов платиновой группы. Изучение каталитической реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода позволяет тестировать и предвидеть активности катализаторов в отношении многочисленных реакций, идущих с участием водорода. Предшествующими этапами каталитических исследований являются стадии синтеза наночастиц и нанесение (адсорбция) наночастиц на носители различной природы. Для определения активной поверхности катализаторов проводится низкотемпературная адсорбция водорода.

Цель данной работы – изучение кинетики адсорбции наночастиц металлов на различные типы носителей и изучение процесса адсорбции водорода на высаженных наночастицах.

Наночастицы платины, палладия и серебра синтезированы в обратномцеллярных растворах, представляющих собой трёхкомпонентную систему водный раствор соли/АОТ/изооктан. Синтез проводился двумя способами: радиационно-химическим (RadCh, восстановление ионов соли под действием  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Co) и химическим (Ch, восстановитель – кверцетин). На основе полученных наночастиц приготовлены композитные системы: Pt<sup>RadCh</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd<sup>Ch</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sup>RadCh</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sup>Ch</sup>/SiO<sub>2</sub>, Ag<sup>Ch</sup>/C (углерод в виде сибунита). Композитные системы различаются коэффициентами сольубилизации (мольным отношением воды к АОТ), взятых для приготовления исходных обратномцеллярных растворов.

В работе показано, что кинетика адсорбции наночастиц металлов зависит от типа используемого металла, от размеров наночастиц этого металла и от типа носителя, на котором проводится адсорбция наночастиц. Выявлены определённые закономерности и характер протекания процесса адсорбции. Предложено объяснение этих процессов.

Показано, что водород диссоциативно хемосорбируется на поверхности наночастиц металла. Изотерма адсорбции водорода имеет ярко выраженное плато, которое принимается за монослой хемосорбированного водорода. По величине адсорбции водорода при температуре 77 К рассчитана активная поверхность и дисперсность нанесённых металлов. Проведено исследование адсорбции водорода в диапазоне температур от 77 К до 300 К, построена изобара адсорбции. Показано, что с ростом температуры адсорбция водорода снижается и при температурах выше 200 К адсорбции водорода не наблюдается. Изучено влияние температурной обработки нанокompозитных систем на величину удельной активной поверхности. Результаты исследований ряда других свойств наночастиц металлов и нанокompозитов на их основе представлены в работе [1].

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Sergeev M.O., Kuznetsov M.A., Boeva O.A., Revina A.A. Synthesis of nanoparticles in reverse micelle systems //Abstracts 9<sup>th</sup> International Frumkin symposium, Moscow, 2010.



## CHANGE OF SUPERFICIAL PROPERTIES OF THE ADSORBENT AT THE EXPENSE OF MODIFYING BY NANOPARTICLES OF METALS

M.O. Sergeev<sup>1</sup>, A.Yu. Antonov<sup>1</sup>, K.F. Nurtdinova<sup>1</sup>, O.A. Boeva<sup>1</sup>, A.A. Revina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya square., 9*

<sup>2</sup> *Russian academy of sciences A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, 119991, Moscow, Leninsky prospect, 31*  
*e-mail: Mihail-Ol-Sergeev@yandex.ru*

In the catalytic processes connected with activation of molecular hydrogen, catalysts on the basis of metals of platinum group are most active. Studying of catalytic reaction of a homomolecular isotope exchange of hydrogen allows testing and expecting activity of catalysts concerning the numerous reactions going with participation of hydrogen. Previous stages of catalytic researches are stages of synthesis of nanoparticles and adsorption of particles on carriers of the various natures. For definition of an active surface of catalysts low temperature adsorption of hydrogen is spent.

The purpose of the given work is studying kinetics adsorptions of nanoparticles of metals on various types of carriers and studying of process of adsorption of hydrogen on the landed nanoparticles.

The nanoparticles of platinum, palladium and silver is synthesized in the reverse micelle solutions representing ternary system a water solution of salt/AOT/ISOCTANE. Synthesis was spent by two ways: radiation-chemical (RadCh, restoration of ions of salt under the influence of  $\gamma$ -radiation  $^{60}\text{Co}$ ) and chemical (Ch, a reducer is quercetine). On the basis of received nanoparticles composite systems are prepared:  $\text{Pt}^{\text{RadCh}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}^{\text{Ch}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}^{\text{RadCh}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}^{\text{Ch}}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ag}^{\text{Ch}}/\text{C}$  (carbon in a kind synthetic carbon materials "SIBUNIT"). Composite systems are differ with factors solubilization (molar the water relation to AOT), taken for preparation initial reverse micelle solutions.

In work it is shown that kinetics adsorptions of nanoparticles of metals depends on type of used metal, from the sizes of nanoparticles of this metal and from carrier type on which adsorption of particles is spent. Certain laws and character of course of process of adsorption are revealed. The explanation of these processes is offered.

It is shown that hydrogen dissociative chemisorb on a surface of nanoparticles of metal. The isotherm of adsorption of hydrogen has a strongly pronounced plateau which is accepted to monolayer chemisorbed hydrogen. On quantity of adsorption of hydrogen at temperature 77 K To the active surface and dispersion of the put metals is calculated. Research of adsorption of hydrogen is conducted in a range of temperatures from 77 K to 300 K, the adsorption isobar is constructed. It is shown that with growth of temperature hydrogen adsorption decreases and at temperatures above 200 K hydrogen adsorption is not observed. Influence of temperature processing of nanocomposite systems on size of a specific active surface is studied. Results of researches of some other properties of nanoparticles of metals and nanocomposites on their basis are presented in work [1].

### REFERENCES

[1] Sergeev M.O., Kuznetsov M.A., Boeva O.A., Revina A.A. Synthesis of nanoparticles in reverse micelle systems // Abstracts 9<sup>th</sup> International Frumkin symposium, Moscow, 2010

## БЫСТРЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Д.М. Курмашева<sup>1</sup>, П.О. Капралов<sup>2</sup>, В.Г. Артёмов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

E-mail: darya\_mk@inbox.ru

Сообщается об оригинальной методике ускорения процесса измерения изотерм сорбции водяного пара на микро- и нанопористых средах: адсорбентах, катализаторах, геологических породах и других объектах. Метод основан на модельном анализе релаксационных кривых концентрации молекул воды, приводимых в контакт с адсорбентом [1] и одновременном использовании концентрационного и теплового градиентов для ускорения установления адсорбционного равновесия между газом и адсорбентом [2].

Оригинальность установки [3] состоит в спектральном способе детектирования концентрации пара в процессе динамической сорбции, что позволяет иметь широкий диапазон (0.1 - 5000 Па) и высокую скорость (до 1000 с<sup>-1</sup>) измерений, наряду с высокой точностью и селективностью по H<sub>2</sub>O. Данный способ дает возможность на порядок сократить время снятия изотерм в сравнении со стандартными методиками интервальной сорбции, основанными на гравиметрических измерениях.

Предлагаемый метод и установка видятся перспективными для изучения кинетических и равновесных процессов идущих с участием молекул воды в системах газ-адсорбент.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Капралов П.О., Артёмов В.Г., Гусев Г.А., Тихонов В.И., Волков А.А., Кинетика диффузии молекул воды в нанопористом адсорбенте // Известия РАН, сер. Физ., 2008, Т. 72, №12, С. 1791–1795.

[2] Ruthven, D.M. Principles of Adsorption & Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, (1984)

[3] Патент на полезную модель №86747 «Устройство для определения молекулярно-сорбционных свойств вещества»

## FAST METHOD FOR MEASURING ADSORPTION ISOTHERMS OF WATER VAPOR ON POROUS MEDIA

D.M. Kurmasheva<sup>1</sup>, P.O. Kapralov<sup>2</sup>, V.G. Artemov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University*

<sup>2</sup>*A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow 119991, Vavilov str., 38*

*E-mail: darya\_mk@inbox.ru*

We report about original technique which accelerates the measurement of sorption isotherms of water vapor on micro-and nanoporous media: adsorbents, catalysts, geological formations and other objects. The method is based on a model analysis of the relaxation curves of concentration of water molecules given in contact with the adsorbent [1] and use of concentration and thermal gradients to accelerate the adsorption equilibrium between gas and adsorbent [2].

The originality of the setup [3] is spectral method of detecting vapor concentrations in the process of dynamic sorption. It allows measure in wide range (0.1 - 5000 Pa) and high speed (up to 1000 s<sup>-1</sup>), along with high accuracy and selectivity for H<sub>2</sub>O. This method makes possible to reduce measuring time of sorption isotherm up to one order in comparison with standard methods of interval sorption, based on gravimetric measurements.

The proposed method and setup are seen promising for the study of kinetic and equilibrium processes with participation of water molecules in the gas-adsorbent system.

[1] P.O. Kapralov, V.G. Artemov, G.A. Gusev, V.I. Tikhonov, and A.A. Volkov, Diffusion Kinetics of Water Molecules in a Nanoporous Adsorbent // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2008, V. 72, No. 12, P. 1679

[2] Ruthven, D.M. Principles of Adsorption & Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, (1984)

[3] Russian Patent № 86747 "Device for determining the molecular sorption properties of matter"

## **СОРБЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ОБЛЕГЧЕННЫХ РЕСПИРАТОРОВ**

С.Д. Колосенцев, А.В. Коробейникова, Г.В. Подплетнева, В.С. Астахов  
*СЗНТЦ «Портативные средства индивидуальной защиты» им. А.А.Гуляева*  
*г. Санкт-Петербург, Магнитогорская ул. д. 52 e-mail: koralva@yandex.ru*  
*Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)*  
*198013 г. Санкт-Петербург, Московский пр., д.26 e-mail: sorbent@lti-gti.ru*

Защита населения от малых концентраций вредных примесей в воздухе требует разработки облегченных средств защиты органов дыхания (СИЗОД), предназначенных как для целевого использования в производственных и бытовых условиях, так и применения в случае возникновения чрезвычайных ситуаций локального или широко масштабного характера

В настоящее время разработан основной конструкционный принцип создания облегченных СИЗОД в виде фильтрующих полумасок, обладающих малыми габаритами и весом, которые могут находиться у пользователя в состоянии постоянной готовности к применению.

Фильтрующие свойства портативных СИЗОД по отношению к аэрозолям обеспечиваются наличием в составе фильтрующей полумаски противоаэрозольного фильтрующего волокнистого материала. Защита от аэрозолей, паров и газов вредных примесей обеспечивается введением в состав полумаски сорбирующе-фильтрующих материалов, разработанных по специальной технологии наполнения фильтрующей волокнистой основы тонкодисперсными сорбентами, химическими поглотителями и катализаторами. В качестве волокнистой основы используются углеродные активированные ткани и ионообменные материалы. Различное сочетание основы и наполнителя позволяет как усиливать защитные свойства матрицы, так и повышать их универсальность при наличии в окружающей атмосфере вредных веществ различной природы. Рассмотрены примеры защитного действия портативных респираторов на основе композиционных сорбирующе-фильтрующих материалов по отношению к парам циклогексана, аммиака, хлора и СО. Обосновывается необходимость разработки технологии получения СФМ с высоким наполнением поглотителем при сохранении эргономических свойств изделий.

## **ADSORBENT FILTER MATERIALS FOR FILTERING LIGHT WEIGHT PORTABLE FACEPIECE RESPIRATORS**

S. Kolosencev, A. Korobeynikova, G. Podpletneva, V. Astakhov  
*North-West Research and Development Centre "Portative Personal Protective Equipment"  
named after A.A.Gunyaev", 52, Magnitogorskaya st., St Petersburg,  
e-mail: koralva@yandex.ru*  
*Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University) 198013, 26, Moskovsky  
prospect, St Petersburg e-mail: sorbent@lti-gti.ru*

Protection of the population from weak concentration of harmful agents in the air calls for development of new respiratory protective equipment (RPE), designed both for intended use in working or living environment and in case of emergency.

Nowadays, the main construction principle of cutting-edge filtering face masks (light RPE) has been created. Such face masks are always ready for use, have small size and light weight.

Such RPE can be efficiently applied in aerosol protection due to the fibrous anti-aerosol filter media. Enhanced protection against aerosols, vapors, gases and other hazardous agents is ensured by adsorbent filter materials created with the help of special technology of incorporating fine adsorbents, chemical absorbents and catalysts into the fibrous mount. The fibrous mount is presented by activated carbon fiber and ion exchange materials. Changing the proportion between the mount and the filling allows to enforce protection properties of the matrix, or make it universal in case of various contaminants are present in the ambient air. The protection properties of light respirators with composite adsorbent filter materials on vapors of cyclohexane, ammonia (NH<sub>3</sub>), chlorine (CL) and carbon monoxide (CO) have been analyzed. The necessity of developing the technology for obtaining high-filled adsorbent filter materials, while maintaining ergonomic properties of the product

## ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ НИЗКООСНОВНЫХ АНИОНООБМЕННИКОВ ПРИ СОРБЦИИ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

И.В. Воронюк, Т.В. Елисеева  
Воронежский государственный университет  
394006, Воронеж, Университетская пл., д.1  
e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)

Поглощение альдегидов низкоосновными анионообменниками с первичными и вторичными функциональными аминогруппами осуществляется за счет хемосорбции с образованием устойчивых соединений в фазе сорбента. Исследование свойств ионообменной смолы до и после сорбции необходимо для понимания особенностей процесса, протекающего в системе.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено изменение морфологии поверхности гранул сорбента при извлечении альдегидов из водного раствора. Микрофотографии поверхности образцов ионообменников получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL SEM JSM-6380 LV. Образцы предварительно подготавливались, для чего на поверхность гранулы напылялся токопроводящий слой из золота. Для исследований использовались низкоосновные анионообменники с разной матрицей и типом ионогенных групп: анионообменник D 309 с матрицей на основе стирола и дивинилбензола и первичными аминами в качестве функциональных групп, а также анионообменник А 830 с полиакриловой матрицей и функциональными группами в виде полиаминов. Микрофотографии поверхности сняты для образцов сорбентов в форме свободного основания и форме, насыщенной в водных растворах метанала или этанала, с увеличением изображения в 10000 раз.

Исследования показали, что поверхность гранулы анионообменника со стирол-дивинилбензольной матрицей (D 309) характеризуется малым размером пор (менее 0.1 мкм), и при сорбции альдегидов наблюдается заполнение поверхности продуктами реакции сорбата с функциональными группами сорбента, в результате чего размер пор уменьшается и поверхность становится практически однородной. В случае полифункционального анионообменника А 830 наблюдается несколько иная картина. Размер пор данного сорбента в форме свободного основания может достигать значения до 1 мкм, что значительно увеличивает доступность функциональных групп. При этом после поглощения метанала и этанала диаметр пор уменьшается незначительно. Отношение размера пор анионообменника с полиакриловой матрицей к размеру молекул альдегидов (2-3 Å) намного больше, чем для полимера с матрицей на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Таким образом, при сорбции алифатических альдегидов на поверхности гранул анионообменника А 830 возникает меньше стерических затруднений, чем при сорбции на D 309. Следствием этого является неполная реализация емкости по альдегидам монофункционального сорбента по сравнению с сорбентом, содержащим лишь часть реакционноспособных первичных и вторичных аминогрупп (А 830).

Исследование морфологии поверхности позволило установить один из важных критериев выбора низкоосновного анионообменника для извлечения альдегидов из жидких сред. Поверхность гранулы сорбента должна быть максимально развитой с величиной пор до 1 мкм для того, чтобы обеспечить пространственную доступность реакционноспособных групп при поглощении карбонильных соединений.

*Воронюк И.В. благодарит Международный благотворительный научный фонд им. академика К.И. Замараева за поддержку*

## CHANGES IN SURFACE MORPHOLOGY OF WEAK BASE ANION-EXCHANGER GRANULES AFTER THE ALDEHYDES SORPTION FROM AQUEOUS MEDIA

I.V. Voronyuk, T.V. Eliseeva  
Voronezh State University  
Universitetskaya pl., 1, 394006, Voronezh  
e-mail: [chem.vrn@mail.ru](mailto:chem.vrn@mail.ru)

The aldehydes sorption by weak base anion-exchangers with primary and secondary amines as functional groups occurs due to the chemical interactions with the formation of stable compounds in the sorbent phase (chemisorption). Studies of ion-exchange resin properties before and after sorption are necessary for the deep understanding of the process taking place in the system.

Changes in surface morphology of the sorbent granules after the extraction of aldehydes from water solution were revealed by the method of scanning electron microscopy (SEM). Microphotographs of the ion-exchange resin samples surface were obtained using the scanning electron microscope JEOL SEM JSM-6380 LV. The samples were preliminary prepared by the deposition of gold conductive layer on the surface of granules. There were studied weak base anion-exchangers with various matrix and various types of ionogenic groups: anion-exchanger D 309 with styrene-divinylbenzene matrix and primary amines as functional groups and anion-exchanger A 830 with polyacrylic matrix and polyamines as functional groups. Microphotographs of the surface were made for the samples of sorbents in the form of free base and in the form saturated in aqueous solution of methanal or ethanal (magnification 10000).

The studies show that the surface of anion-exchanger granules with styrene-divinylbenzene matrix (D 309) is characterized by small size of pores (lower than 0.1 micron) and during the sorption of the aldehydes it is observed filling of the surface by the products of the reaction of sorbate with the functional amino-groups of the sorbent, resulting in pore size decrease and almost homogeneous surface state. For the polyfunctional anion-exchanger A 830 one can observe the other picture. Free base form of this resin is characterized by the existence of pores with sizes up to 1 micron that leads to the increase of accessible ionogenic groups quantity. After methanal or ethanal sorption one can find out some decrease of pore sizes but it is not considerable decrease. The ratio of pore size to the size of aldehydes molecules (2-3 Å) for the anion-exchanger with polyacrylic matrix is more than for the sorbent with styrene-divinylbenzene matrix. Therefore during the sorption of aliphatic aldehydes at the surface of anion-exchanger D 309 granules there are more steric hindrances than during the sorption by A 830. As a consequence one can observe not fully realized capacity of monofunctional resin to aldehydes in comparison with the sorbent containing only the fraction of reactive primary and secondary amino-groups along with tertiary (A 830).

The study of surface morphology allows the revealing one of the important criteria for the choice of weak base anion-exchange resin suitable for the extraction of aldehydes from a liquid media. The surface of the granules should have pores with sizes up to 1 micron in order to provide the accessibility of reactive groups during the sorption of carbonyl compounds.

*Kind acknowledgments of Voronyuk I.V. to the International Scientific Fund named after Academician K.I. Zamarayev for the support*

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В ПЕРФТОРИРОВАННУЮ СУЛЬФОКАТИОНИТОВУЮ МЕМБРАНУ МФ-4СК

А.А. Ревина, С.А. Бусев, А.Н. Пономарев\*, А.И. Калининчев

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва,*

*\*Институт энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка, Моск. обл.*

*E-mail: alex\_revina@mail.ru*

Ионообменные мембраны находят широкое применение в различных сферах современных технологий. В настоящее время для электрохимических исследований и изготовления низкотемпературных топливных элементов наиболее часто применяются перфторированные сульфокатионитовые протонпроводящие мембраны типа «Нафион» (фирма Дюпон, США) и их российские аналоги – мембраны типа МФ-4СК. Важным направлением является создание новых нанокompозитных материалов на основе наночастиц металлов и изучение их свойств и функциональной активности [1].

В данной работе описано получение нанокompозитного материала за счет адсорбционного взаимодействия наночастиц (НЧ) палладия в обратно мицеллярных растворах 0.15М АОТ в изооктане при различных значениях коэффициента сольubilизации,  $\omega_0$ , равному  $[H_2O]/[AOT]$ , с мембраной МФ-4СК. Изучив изменение концентрации НЧ Pd и формы их спектров оптического поглощения в мицеллярном растворе после контакта с поверхностью адсорбента сделаны выводы о сорбционных свойствах мембраны МФ-4СК.

Спектры оптического поглощения мицеллярных растворов НЧ Pd, исходных и после контакта с мембраной, регистрировали с помощью спектрофотометра U-3310 «Хитачи». Проведен анализ спектров поглощения и результатов АСМ-измерений. Стабильные в жидкой фазе НЧ Pd получены радиационно-химическим восстановлением ионов  $Pd^{2+}$  в обратно-мицеллярной системе  $Pd^{2+}/H_2O/AOT/$ изооктан по описанной ранее методике [2]. Полная стабилизация НЧ Pd заканчивается через двое суток. С помощью измерения оптической плотности растворов НЧ палладия через выбранные промежутки времени проведена оценка кинетических параметров адсорбции НЧ палладия мембранами МФ-4СК.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т.А. Кравченко, Л.Н. Полянский, А.И. Калининчев, Д.В. Конев. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. – 39.
- [2] А.А. Ревина, А.Н. Кезиков, О.Г. Ларионов, В.Т. Дубинчук // Рос. Хим. Ж. 2006. Т. 50. № 4. С. 55-60.

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 09-08-00758*



## SPECTROPHOTOMETRY INVESTIGATION OF PALLADIUM NANOPARTICLE INCORPORATION INTO PERFLUOROSULFONATED CATIONIC MEMBRANE MF-4SK

A. Revina, S. Busev, A. Ponomarev\*, A. Kalinitchev

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow*

*\*Institute of Energy Problem of Chemical Physics; the branch Chernogolovka*

*E-mail: [alex\\_revina@mail.ru](mailto:alex_revina@mail.ru)*

Ion exchange membranes represent widely applicable materials in various areas of the modern technologies. At the present time there are often applied sulpho-cationite proton conductive membranes ( "Nafion" type, USA, Dupon company), together with the russian analogies (MF-4SK membranes) for the fulfilment of low temperature fuel cells, and for the electrochemical investigations. The important direction is the creation of the new nanocomposite materials including nano-particles (NP) of the metals in the membranes and the studies of their properties, and functional activities [1].

The preparation of the metal - ion exchanger nanocomposites by adsorption interaction of the palladium NP with the perfluoro-sulfonated cationic membrane MF-4SK in the inversed micelle solution is described. After determination of the Pd NP concentration changes, and the optical adsorption spectra forms some conclusions about the membrane adsorption and kinetics properties were made.

The conclusions about the sorption properties of the MF-4SK membrane were made after its contact with the adsorbent surface. There were measured the optical adsorption spectra in the initial state of the material and after its contacts with the membrane.

The spectra were registered by the spectrophotometer "Hitachi" U-3310.

It was fulfilled the analyses of the adsorption spectra and the results of the ASM measurements. The stable Pd NP in the liquid phase were obtained by the radiation-chemical reduction of Pd<sup>2+</sup> ions in the reverse micellar system Pd<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O/AOT/isooctane according to the technique described earlier [2]. It was shown that the complete stabilization of the palladium nanoparticles has been finished after two days.

[1] T. Kravchenko, L. Polyanskiy, A. Kalinichev, D. Konev, Nanocomposites metal ion exchanger. M.: Nauka, 2009. – 391P.

[2] A. Revina, A. Kezikov, O. Larionov, B. Dubinchuk // Rus. Chem.J., 2006. V. 50. № 4. P. 55-60.

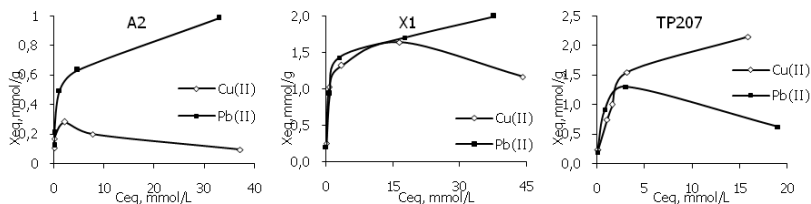
## ИЗУЧЕНИЕ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕДИ (II) И СВИНЦА (II) НА ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Д.В. Байгозин,<sup>1</sup> Л.М. Иванюха,<sup>1,2</sup> А.Г. Митилинеос<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «Аквафор», химический отдел, 197110, СПб, ул. Пионерская, 29  
<sup>2</sup> СПбГУ, Химический факультет, 198504, СПб, Университетский пр., 26  
 aquascience@yandex.ru

В работе рассмотрена конкурентная сорбция [1] катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на промышленных ионообменных сорбентах: волокнах Аквален-2 (A2) производства ООО «Аквафор» и Фибан-Х1 (X1) производства института ФОХ НАН Беларуси, и традиционной ионообменной смоле Lewatit TP207 (TP207) производства Lanxess (Германия). Волокнистые материалы представляют собой модифицированный полиакрилонитрил, содержащий группы: карбоксильные – A2 (2 мг-экв/г), X1 (4,1 мг-экв/г), аминные/иминные – A2 (0,2 мг-экв/г), иминодиацетатные – X1 (0,8 мг-экв/г). Смола TP207 представляет собой макропористый хелатный катионит на основе стирол-дивинилбензола с иминодиацетатными группами (2,2 мг-экв/г).

Конкурентную сорбцию катионов свинца и меди изучали в статическом режиме при различных исходных концентрациях и фиксированном мольном соотношении  $\nu(\text{Cu}^{2+}) : \nu(\text{Pb}^{2+}) = 1:1$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  и  $\text{pH}=5,00\pm 0,2$ . После сорбции измеряли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе. По данным экспериментов были построены изотермы конкурентной сорбции:



Ход изотерм указывает на то, что в условиях конкурентной сорбции материалы Аквален-2 и Фибан-Х1 обладают более высоким сродством к катионам свинца, а смола TP207 – к катионам меди. Конкурентные константы связывания ионов тяжелых металлов –  $K(\text{Cu}^{2+})$  и  $K(\text{Pb}^{2+})$  – были рассчитаны по расширенному уравнению Ленгмюра [2]:

Материал	$K(\text{Cu}^{2+})$ , л/ммоль	$K(\text{Pb}^{2+})$ , л/ммоль
Аквален-2	0,43	1,51
Фибан-Х1	0,93	1,20
TP207	1,60	0,38

Учитывая различие в содержании различных комплексообразующих групп на разных ионитах и склонность катионов  $\text{Cu}$  (II) к образованию донорно-акцепторных связей с азотом amino- и иминогрупп, можно сделать вывод о взаимосвязи между константами конкурентной сорбции данной пары металлов и набором функциональных групп в составе сорбента.

- [1] Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L. J. Hazard. Mater. **2007**, 140, 308.  
 [2] Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Chem. Eng. Process. **2009**, 48, 370.

## STUDY OF COPPER (II) AND LEAD (II) COMPETITIVE ADSORPTION ONTO ION-EXCHANGE ADSORBENTS OF VARIOUS NATURE

D.V. Baygozin,<sup>1</sup> L.M. Ivanyukha,<sup>1,2</sup> A.G. Mitilineos<sup>1</sup>

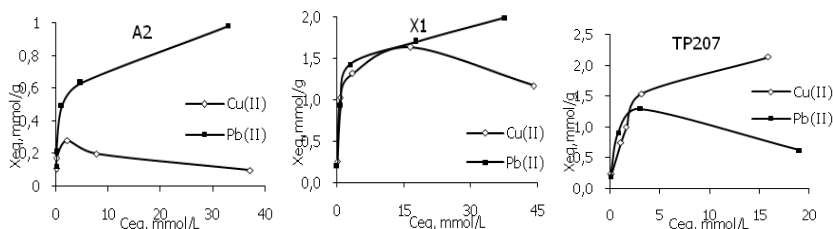
<sup>1</sup> Aquaphor Corp., R&D Dept, St. Petersburg 197110, Pionerskaya st., 29

<sup>2</sup> SPSU, Dept of Chemistry, St. Petersburg 198504, Universitetskij pr.

aquascience@yandex.ru

Competitive adsorption [1] of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  onto industrial ion-exchange adsorbents is reported. Fibrous polyacrylonitrile-based ion-exchangers Aqualen-2 (A2) produced by Aquaphor Corp. and Fiban-X1 (X1) produced by IFOCH NASB (Belarus) contain carboxylic – A2 (2 meq/g), X1 (4,1 meq/g), amine/imine – A2 (0,2 meq/g) and iminodiacetic – X1 (0,8 meq/g) functional groups. Lewatit TP207 (TP207) produced by Lanxess (Germany) is a macroporous styrene-divinylbenzene based chelating cation-exchange resin with iminodiacetic groups (2,2 meq/g).

Competitive adsorption experiments were carried out in a batch mode using various initial concentrations and  $\text{Cu}^{2+} : \text{Pb}^{2+}$  mol ratio fixed at 1:1 ( $t=20^{\circ}\text{C}$  and  $\text{pH}=5,00\pm 0,2$ ). Equilibrium concentration of heavy metal ions in solutions were measured after adsorption. The resulted competitive isotherms are presented below.



The appearance of isotherms demonstrates higher affinity of Aqualen-2 and Fiban-X1 to  $\text{Pb}^{2+}$  and Lewatit TP207 to  $\text{Cu}^{2+}$ . Extended Langmuir equation [2] was used to calculate competitive binding constants  $K(\text{Cu}^{2+})$  and  $K(\text{Pb}^{2+})$ .

Material	$K(\text{Cu}^{2+})$ , L/mmol	$K(\text{Pb}^{2+})$ , L/mmol
Aqualen-2	0,43	1,51
Fiban-X1	0,93	1,20
TP207	1,60	0,38

The composition of ion-exchange groups in materials and the tendency of copper cations to form coordination complexes with amine and imine groups, allow us to assume correlation between competitive binding constants of examined heavy metal ions and distribution of functional groups in adsorbents.

[1] Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L. J. Hazard. Mater. **2007**, 140, 308.

[2] Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Chem. Eng. Process. **2009**, 48, 370.

## СОРБЦИОННО–ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ВЫСОКОЙ ЕМКОСТИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

Вольфович Ю.М., Михалин А.А. , Бограчев Д.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, E-mail: yuvolf40@mail.ru*

Исследованы электрохимические свойства электродов на основе активированного углерода (АУ): уголь АДГ и ткани СН-900 и ТСА с удельной поверхностью 1000 - 1500 м<sup>2</sup>/г в концентрированных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в широком диапазоне потенциалов от -1 до +1 В о.в.э. Проведено сравнение циклических вольтамперных кривых, измеренных в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0.1 до 0.9 В) и в области глубокого заряжения (от -0.8 до 1 В). В области обратимости происходит заряжение двойного электрического слоя (ДЭС) и быстрые редокс- реакции поверхностных групп за времена порядка десятков - ста секунд с суммарным удельным зарядом ~ 200 Кл/г. В области отрицательных потенциалов (< -0,1 В) наблюдается протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью и с временами заряжения от сотен секунд до десятков часов с суммарным зарядом до 1300 Кл/г. При этом успевают протекать не только указанные быстрые процессы. Предполагается, что протекают также процессы хемосорбции водорода и электрохимической интеркаляции водорода в углерод. Процесс интеркаляции контролируется замедленной твердофазной диффузией водорода, что может объяснять очень высокое максимальное время заряда - до 100 часов - а также пропорциональность предельного тока корню квадратному из скорости развертки потенциала. Предельный заряд возрастает с ростом концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 30 до 60 %. Получена максимальная величина заряда 1500 Кл/г. В результате проведения аналогичной работы в концентрированной фосфорной кислоте получен максимальный заряд ~ 1000 Кл/г. Проведены импедансные исследования а также измерения активного сопротивления электродов при постоянном токе в специальной ячейке. Установлено, что в процессе глубокого катодного заряжения происходит существенное (в десятки раз) увеличение электросопротивления данных электродов, что вероятно обусловлено образованием интеркаляционного соединения типа C<sub>n</sub>H. Возможная предельная формула - C<sub>6</sub>H, аналогичная C<sub>6</sub>Li.

Разработана двумерная математическая модель заряда- разряда высокодисперсного углеродного электрода, учитывающая диффузионно- миграционный ионный перенос в порах, заряжение ДЭС, адсорбцию водорода, электрохимическую интеркаляцию водорода в углерод, твердофазную диффузию и характеристики пористой структуры электрода.

Работа поддержана РФФИ, проект № 09-03-00288

## **SORPTION-CAPACITANCE PROPERTIES OF SUPERCAPACITOR ELECTRODES WITH HIGH CAPACITY ON THE BASED OF ACTIVATED CARBON**

Volkovich Yu.M., Mikhailin A.A., Bograchev D.A.

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia  
119991, Moscow, Leninsky prospect, 31*

In the framework of high specific energy electrochemical capacitors elaboration, the electrodes based on activated carbons (powder ADG and carbon-cloth CH-900 and TSA) with specific surface area 1000 -1500 m<sup>2</sup>/g in concentrated solution of sulphuric acid (30%-60% mass fraction) at the wide applied voltage range (from -1V to +1V) have been studied.

For the purpose of processes charging separation, cycle volt-ampere curves measured at two voltage ranges have been compared. These voltage ranges can be named as a reversible range (from 0.1V to 0.9V) and a deep charging range (от -0.8V до 1V). The first one corresponds to the charging of electric double layer and fast redox-reaction of surface groups in approximately 10-100s time. Here total specific charge is about 200 C/g. As for the second one, in the range of negative potential (< -0.1 B) the faraday processes with extremely high pseudo capacity values and charging time from hundreds of seconds to tens of hours are observed (total specific charge is up to 1300 C/g). At these times, not only above mentioned fast processes proceed. Taking into account obtained results, it can be assumed that there are also the processes of chemical hydrogen adsorption on interfacial area carbon/electrolyte and the electrochemical hydrogen intercalation in carbon at deep cathode charging of activate carbons take place. The intercalation process is governed by slowed solid-phase hydrogen diffusion, which may explain very high maximal time of charging until 100 hours as well as the proportionality peak current and square root from the potential scan rate. The values of charge spent on adsorption and intercalation are comparable. The fact of limiting charge growth with increasing of sulphuric acid concentration (from to 30% to 60%) has been established and the maximal total charge of 1560 C/g has been obtained. The similar experiments in phosphoric acid have been produced and the maximal total charge of about 1000 C/g has been obtained. Impedance spectroscopy researches of activated carbons electrodes and the active resistance measuring of these electrodes in special cell at direct current have been made. The essential increase (in dozens of times) of electrodes resistance at deep cathode charging process has been found. It may be due to formation of intercalated C<sub>n</sub>H type compound. Possible limit composition is C<sub>6</sub>H, an analogous one is C<sub>6</sub>Li.

A two-dimensional mathematical model of carbon electrode charge-discharge process has been developed. The model takes into account the following factors: charging of electric double layer, chemical adsorption of hydrogen at an interface carbon/electrolyte, electrochemical hydrogen intercalation into carbon, solid-diffusion, diffusion-migration ion transport in the pores, the characteristics of the electrode porous structure measured by using the method of standard contact porometry.

This work has been supported by the Russian Foundation for Fundamental Researches (Project # 09-03-00288).

## ПЛОТНОСТЬ ПРИВИВКИ И АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ФТОРИРОВАННЫХ ЛИОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

Т.М. Рощина\*, Н.К. Шония\*, О.Я. Таякина\*, О.П. Ткаченко\*\*, Л.М. Кустов\*\*,  
F. Bernardoni\*\*\*, A.Y. Fadeev\*\*\*

\* *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

\*\* *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47*

\*\*\* *Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, USA  
E-mail: [2474747@mail.ru](mailto:2474747@mail.ru); [tayakina.olya@mail.ru](mailto:tayakina.olya@mail.ru); [ot@ioc.ac.ru](mailto:ot@ioc.ac.ru)*

Применяя различные методы модифицирования поверхности полифторорганическими соединениями получают материалы с лиофобными нанопокрывтиями, для которых характерны антикоррозионные, бактериостатические, антифрикционные и другие важные свойства. Во многих случаях эксплуатационные качества нанопокрывтий определяются распределением молекул на поверхности и их плотностью прививки.

В работе выполнено комплексное исследование лиофобизованных кремнезёмов, содержащих сравнительно небольшое число привитых фторгексильных ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, 1.1 нм<sup>-2</sup>) и фторбутильных ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>), 1.7 нм<sup>-2</sup>) групп. Результаты сопоставлены с полученными нами ранее [1] для серии образцов с плотнейшими фторалкильными монослоями (≈2.1 нм<sup>-2</sup>). Обсуждаются эффекты влияния плотности прививки и размера фторсодержащих групп на адсорбционные свойства и однородность поверхности.

Адсорбционно-статическим и газохроматографическим (ГХ) методами показано, что чем выше концентрация и меньше длина привитой цепи, тем более резко (от 2-х до 25-ти раз) снижаются величины адсорбции углеводородов в результате модифицирования. Это отражает увеличение степени олеофобизации поверхности при образовании полифторорганических покрытий. К отличиям сравнительно низкоплотного образца (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> относится высокая специфичность поверхности по отношению к бензолу, обусловленная, вероятно, активным участием в адсорбционном процессе полярного фрагмента частично фторированной привитой цепи (CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>).

Согласно ИК-спектрам диффузного отражения в спектрах низкоплотных образцов отсутствует как полоса 3740-3750 см<sup>-1</sup>, так и полоса в области 4540-4550 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний изолированных Si-OH групп. При этом обнаружено, что на поверхности этих образцов, в отличие от полифторалкилкремнезема с высокой концентрацией привитых групп, присутствуют остаточные гидроксильные группы, способные взаимодействовать с бензолом через образование водородной связи. Различия в сдвигах полос поглощения после адсорбции бензола указывают на то, что силанолы образца с перфторбутильными группами обладают меньшей адсорбционной активностью в отношении бензола, чем образца с перфторгексильными слоями. Этот результат согласуется с адсорбционными и ГХ данными. ТГА исследования говорят о высокой термической стабильности фторкремнезёмов. Начало их термодеструкции в токе азота наблюдается при 300°C с максимальной скоростью потери веса при 500-550°C.

1. *Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С., Фадеев А. Ю. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 3. С. 470.*

## GRAFTING DENSITY AND VAPOR ADSORPTION OF HYDROCARBONS ON FLUORINATED LYOPHOBIC SILICAS

T.M. Roshchina\*, N.K. Shoniya\*, O.Ya. Tayakina\*, O.P. Tkachenko\*\*, L.M. Kustov\*\*, F. Bernardoni\*\*\*, and A.Y. Fadeev\*\*\*

\* *M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russia*

\*\* *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 119991 Moscow, Russia*

\*\*\* *Department of Chemistry and Biochemistry, Seton Hall University, 07079 NJ, USA*  
*E-mail: 2474747@mail.ru; tayakina.olya@mail.ru; ot@ioc.ac.ru*

Functionalization of surfaces with fluorinated organic compounds is a powerful approach in preparation of nano-coated materials with lyophobic, anticorrosive, low friction, bio-nonfouling and other valuable properties. In many cases, the performance of nano-coatings is largely determined by the organization of molecules on the surface and their grafting density. In this work, we report the comprehensive characterization of lyophobic silicas with medium coverage fluoroethyl ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>), 1.1 group/nm<sup>2</sup>) and fluorobutyl ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) groups (1.7 group/nm<sup>2</sup>). The results are compared with those previously reported by our group [1] for the silicas with high coverage of fluoroalkyl groups (≈2.1 group/nm<sup>2</sup>). The effects of grafting density and the size of fluorinated groups on the adsorption properties and surface uniformity are discussed.

Static (isotherms) and dynamic (gas chromatography) adsorption studies demonstrated that the adsorption of hydrocarbon vapors on silicas was reduced greatly (from 2 to 25-times) due to attachment of fluoroalkyls indicating lyophobic surfaces. As shown, the most significant reduction was observed for the more densely packed groups of smaller size. The medium coverage (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> sample demonstrated relatively high specificity of benzene adsorption, which was attributed to the presence of polar fragments of partially fluorinated groups (CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>). The IR diffuse reflectance spectra showed neither bands at 3740-3750 cm<sup>-1</sup> and nor at 4540-4550 cm<sup>-1</sup> characteristics of the isolated Si-OH groups. Unlike the high-coverage fluorinated silicas, the medium coverage ones demonstrated the residual Si-OH groups capable for hydrogen bond interactions with benzene. The shifts of the IR bands indicated that these interactions were weaker for fluorobutyl- than for fluoroethyl-surfaces. This finding was further corroborated by the static and dynamic adsorption. The TGA study demonstrated high thermal stability of fluorinated surfaces. The onset of thermal degradation of fluorinated silicas in nitrogen flow was observed above 300°C with the maximal rate of weight loss at 500-550°C.

1. *T.M. Roshchina, N.K. Shoniya, M.S. Lagutova, and A. Y. Fadeev, Zh. Fiz. Khim. 2008. V. 82. № 3. P. 470.*

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНООБМЕННИКАХ

Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев\*

*ГОУВПО Воронежская государственная технологическая академия,  
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru*

*\* ГОУВПО Воронежский государственный университет  
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: journal@chem.vsu.ru*

Для расширения теоретических представлений о сорбции бифункциональных соединений на ионообменниках, выбора рациональных условий проведения и оптимизации разделения аминокислот на сорбентах в биотехнологических процессах весьма важны исследования равновесий в модельных сложных системах, состоящих из ионообменников, аминокислот и катионов металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны комплексообразующие карбоксильные (КБ-2, КБ-4) и фосфоновые (КРФ-5п и КФ-7) катионообменники, аминокислотный (АНКБ-35) и аминофосфоновый (Purolite S950), полиамфолиты в протонированной и депротонированной (натриевой) формах, которые взаимодействуют с алифатическими аминокислотами – глицином, аланином, валином и метионином, имеющими близкое строение и кислотно-основные свойства и различную длину углеводородного радикала.

Определенные в работе микрокалориметрическим, спектрофотометрическим, спектроскопическими, потенциометрическим и сорбционным методами статическая обменная емкость, коэффициенты сорбционного равновесия, энтальпии сорбции отражают закономерности влияния ионной формы ионообменников на взаимодействие с ними аминокислот. Установлено, что аминокислоты проявляют повышенное сродство к водородной форме карбоксильных катионитов.

На взаимодействие аминокислот с карбоксильными катионообменниками оказывает существенное влияние кислотность раствора, проявляющаяся как в изменении ионной формы сорбента и сорбтива, так и в характере протекающих реакций. Степень извлечения, сродство и энтальпия сорбции аминокислот возрастают с ростом pH внешнего раствора для катионообменников в протонированной форме. Полиамфолиты, напротив, проявляют максимальную емкость при сорбции аминокислот из нейтральных растворов. Особенность взаимодействия аминокислот с аминокислотным ионообменником объясняется его структурной организацией и наличием водородных связей практически при любом значении pH. В карбоксильном катионообменнике, обладающем глобулярной структурой, ионы сорбата продвигаются вглубь зерна через межглобулярное пространство, распределяясь по всему объему равномерно. Энергетические затраты на диффузию ионов и изменение положения функциональных групп карбоксильного полимера выше.

Полученные результаты позволили установить характер сорбционных взаимодействий в системах комплексообразующий ионообменник – алифатическая аминокислота. При малых степенях заполнения сорбентов происходит обменное взаимодействие, после насыщения активных центров – необменное поглощение аминокислоты. Дополнительными активными центрами сорбента являются поглощенные аминокислоты, которые в дальнейшем принимают участие в сорбат-сорбатном взаимодействии. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П11041.



## FEATURES OF ALIPHATIC AMINOACIDS SORPTION ON HELATING ION EXCHANGERS

L. P. Bondareva, V.F. Selemenev \*

*Voronezh State Technological Academy, 394036, Voronezh, Revolution av., 19,  
e-mail: larbon@mail.ru*

*\* Voronezh State University, 394006, Voronezh, Universitetskaya pl., 1,  
e-mail: [journal@chem.vsu.ru](mailto:journal@chem.vsu.ru)*

To extend the theoretical concepts of the sorption of bifunctional compounds on ion exchangers, the choice of rational examination conditions and optimize the separation of amino acids on sorbents in biotechnological processes are very important study of equilibria in the model complex systems, consisting of ion-exchangers, amino acids and metal cations.

As objects of study were chosen complexing car-boksilnye (CB-2, CB-4) and phosphonic (KRF-5s and CF-7) cation exchangers, amino, carboxyl (ANKB-35) and aminophosphonic (Purolite S950) polyampholytes in the proto- screened and deprotonated (sodium) forms that interact with the aliphatic amino acids - glycine, alanine, valine and methionine, which have similar structure and acid-base properties and different length of carbon-hydrogen radical.

Defined in the microcalorimetric, spectrophotometric, spectroscopic, potentiometric and sorption methods of static exchange capacity, sorption equilibrium coefficients, enthalpy of sorption patterns reflect the influence of the ionic form of ion exchangers on the interaction with amino acids. Established that amino acids show increased affinity to the hydrogen form of carboxyl cation exchangers.

On the interaction of amino acids with carboxyl cation exchanger turns out to be a significant influence acidity, which is manifested as a change in the ionic form of the sorbent and sorbative, and in the nature of the reactions. The degree of extraction, affinity and enthalpy of sorption of amino acids increases with the pH of the external solution for cation exchangers in the protonated form. Polyampholytes, on the contrary, exhibit a maximum capacity for sorption of amino acids from neutral solutions. Feature of the interaction of amino acids with aminokarboksilnym exchanger due to its structural organization and the presence of hydrogen bonds in almost any pH. In the carboxyl cation exchanger, possessing a general globular structure, the ions sorbate move deeper into, is distributed throughout uniformly. Energy costs on the diffusion of ions and the change in the position of functional groups of carboxyl-strong polymer above.

The results allowed to establish the nature of sorption interactions in the systems of a complexing ion exchanger - an aliphatic amino lot. At small coverages sorbents are exchanged interaction, after the saturation of active sites - off-exchange absorption of amino acids. Additional active centers of sorbent is the absorption of amino lots, which then participate in the sorbate-sorbent interaction.

This work was supported by the Federal Program "Research and scientific-pedagogical cadres Innovative Russia" in 2009 - 2013 years, the state contract number P1041.

## АДСОРБЦИЯ ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА АМИНОКРЕМНЕЗЕМЕ И ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ. СВОЙСТВА Au(III) и Au(0)-КОМПОЗИТОВ

Т.Д. Хохлова, Н.А. Зубарева

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет Ленинские горы, д.1/стр.3, 119991, Москва, Россия, [adsorption@phys.chem.msu.ru](mailto:adsorption@phys.chem.msu.ru)*

Исследована адсорбция  $\text{HAuCl}_4$  на кремнеземе, модифицированном  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоаном (аминокремнеземе) и на оксиде алюминия. Аминокремнезем и оксид алюминия обладают большой емкостью в отношении  $\text{HAuCl}_4$ . Измерены спектры диффузного рассеяния в видимой (390 – 750 нм) и инфракрасной областях этих Au(III)компози́тов. Au(III)компози́ты селективны в отношении адсорбции фенилацетилена (ФА) из октана за счет образования  $\pi$ -комплексов с Au(III). Характеристики Au(III)-компози́тов - содержание  $[\text{AuCl}_4^-]$  мкмоль/г, поверхностная концентрация  $S_{\text{AuCl}_4^-}$ , мкмоль/м<sup>2</sup>, положение максимума полосы поглощения (п.п.)  $\lambda_{\text{макс}}$  и предельная адсорбция ФА -  $A_m$ , мкмоль/г и  $a_m$ , моль ФА/моль  $\text{AuCl}_4^-$  приведены в таблице. Композит на основе оксида алюминия обладает существенно большей емкостью по ФА, чем аминокремнеземный с тем же содержанием золота. При одинаковом содержании

Носитель	$[\text{AuCl}_4^-]$ , мкмоль/г	$S_{\text{AuCl}_4^-}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$A_m$ , мкмоль/г	$a_m$ , моль/моль	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
Амино- кремнезем $S = 100\text{м}^2/\text{г}$ , $[-\text{NH}_2] = 500$ мкмоль/г	400	4.0	110	0.28	408
	120	1.2	6	0.05	522
	60	0.06	10	0.17	546
	0	0	18	-	-
Оксид алюми- ния $S = 80\text{м}^2/\text{г}$	120	1.5	105	0.88	410
	0	0	0	0	-

$[\text{AuCl}_4^-] = 120$  мкмоль/г его емкость по ФА ( $A_m = 105$  мкмоль/г) в 18 раз больше. Для композита на основе оксида алюминия с  $[\text{AuCl}_4^-] = 120$  мкмоль/г величина  $a_m = 0.88$  примерно в 3 раза больше чем наибольшее значение  $a_m = 0.28$ , полученное на аминокремнеземе со значительно большим содержанием  $[\text{AuCl}_4^-] = 400$  мкмоль/г. Вероятно, образование координационных связей между свободными аминпропильными группами кремнеземного носителя и атомом золота препятствует адсорбции ФА. Об образовании таких связей свидетельствует, по-видимому, смещение  $\lambda_{\text{макс}}$  от 408 до 522 и 546 нм при уменьшении  $[\text{AuCl}_4^-]$  от 400 до 120 и 60 мкмоль/г. Уменьшение интенсивности и смещение в область низких частот п.п. валентных колебаний  $\text{NH}_2$  групп после модифицирования  $\text{HAuCl}_4$  также подтверждает это предположение. В ИК спектре Au(III)-компози́та на основе оксида алюминия полностью исчезает п.п. ОН групп поверхности  $3080\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектрах Au(0)-компози́тов, приготовленных восстановлением аминокремнеземных Au(III)-компози́тов прокаливанием при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , в результате удаления связанных гидроксидов появляются п.п. свободных гидроксидов. Электронные спектры ( $\lambda_{\text{макс}}$  511, 504 и 512 нм) близки для трех образцов, что, вероятно, свидетельствует о близости размеров иммобилизованных наночастиц Au(0).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00999 и № 11-03-01011).*

## ADSORPTION OF GOLDHYDROCHLORIC ACID ON AMINOSILICA AND ALUMINA. PROPERTIES OF Au (III) AND Au (0) COMPOSITES

T.D. Khokhlova, N.A. Zubareva

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Leninskie gory, 1/str.3,  
Moscow State University, Moscow 119991, Russia,  
[adsorption@phys.chem.msu.ru](mailto:adsorption@phys.chem.msu.ru)*

Adsorption of HAuCl<sub>4</sub> on silica modified with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (aminosilica) and on alumina is investigated. Aminosilica and alumina have a large capacity for HAuCl<sub>4</sub>. Their specific surface area are 100 and 80 m<sup>2</sup>/g, respectively. The spectra of the diffuse scattering in the visible (390 - 750 nm) and infrared regions of the Au (III) composites are measured. Au (III) composites are selective at adsorption of phenylacetylene (PhA) from octane by forming  $\pi$ -complexes with Au (III). Characteristics of Au (III)-composites - content [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>]  $\mu$ mol/g, the surface concentration C<sub>AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup></sub>,  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>, the position of the absorption band  $\lambda_{\text{max}}$ , limiting adsorption PhA - A<sub>m</sub>,  $\mu$ mol/g, and a<sub>m</sub>, mol PhA/mol AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> are shown in the table.

Carrier	[AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ], $\mu$ mol/g	C <sub>AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> , $\mu$ mol /m <sup>2</sup>	A <sub>m</sub> , $\mu$ mol /g	a <sub>m</sub> , mol/mol	$\lambda_{\text{max}}$ , nm
Aminosilica [-NH <sub>2</sub> ] = 500 $\mu$ mol /g	400	4.0	110	0.28	408
	120	1.2	6	0.05	522
	60	0.06	10	0.17	546
	0	0	18	-	-
Alumina	120	1.5	105	0.88	410
	0	0	0	0	-

Alumina Au (III)-composite have the greater capacity for PhA than aminosilica composite with the same AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> content. With the content [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 120  $\mu$ mol/g of its capacity for PhA was 18 times greater. For the composite based on alumina with [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 120  $\mu$ mol/g value a<sub>m</sub> = 0.88 about 3 times larger than the largest value a<sub>m</sub> = 0.28, obtained for aminosilica containing [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 400  $\mu$ mol/g. Probably, the formation of coordination bonds between free aminopropyl groups of silica carrier and a gold atom prevents adsorption of the PhA. On the formation of these bonds indicates, apparently, shift of  $\lambda_{\text{max}}$  from 408 to 522 and 546 nm with [AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] decreasing from 400 to 120 and 60  $\mu$ mol/g. Decrease in intensity and shift to lower frequencies of absorption bands stretching vibrations of NH<sub>2</sub> groups after modifying with HAuCl<sub>4</sub> also confirms this assumption. In the IR spectrum of alumina Au (III)-composite completely disappears absorption band of OH groups of the surface 3080 cm<sup>-1</sup>. The IR spectra of Au(0)-composites prepared by reduction of the aminosilica Au (III)-composites, calcined at 600 ° C, the removal of associated hydroxyls appear absorption band of free hydroxyls. Electronic spectra ( $\lambda_{\text{max}}$  511, 504 and 512 nm) are close for three samples of Au (0) composites that probably indicates the proximity of the size of immobilized Au(0)-nanoparticles.

*This work was supported by RFBR (grants №10-03-00999 and № 11-03-01011).*

## АДСОРБЦИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГИДРОКСИСТИЛЬБЕНОВ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

К.Е. Полунин, И.А. Полунина, А.В. Ларин

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, [larin@phyc.ac.ru](mailto:larin@phyc.ac.ru)

Природные полифенольные соединения – стильбеноиды, обладают уникальными физико-химическими и физиологическими свойствами. Исследование адсорбции полифенолов из неводных растворов имеет большое значение как для фундаментальной науки, так и практического применения. При разделении многокомпонентных смесей растительных экстрактов и выделении конечного продукта химического синтеза широко используются адсорбционные методы (колоночной и тонкослойной хроматографии). В качестве подвижной фазы используют органические растворители, так как стильбеноиды практически не растворимы в воде. Объектом исследования служили малоизученные гидроксипризводные *транс*-стильбена: 4-гидроксистильбен, диэтилстильбэстрол, пиностильбен, резвератрол, рапонтигенин и пицеатаннол, содержащие от 1 до 4 ОН групп.

Адсорбционные взаимодействия указанных производных *транс*-стильбена изучены статическим методом и методами высокоэффективной и тонкослойной хроматографии. В качестве адсорбента был выбран непористый аэросил фирмы Degussa. Адсорбция из смеси этилацетата и *n*-гексана в объемном соотношении 1:1 изучена при 20 °С. Обнаружено, что в интервале концентраций от 0,5 до 40 ммоль/л изотермы адсорбции всех изученных веществ удовлетворительно аппроксимируются уравнением Фрейндлиха. При концентрациях 30-40 ммоль/л изотермы адсорбции выходят на плато. Величины максимальной адсорбции изученных веществ пропорционально увеличиваются от 4-гидроксистильбена до пицеатаннола с увеличением числа гидроксигрупп в молекуле адсорбата. Проведено сравнение адсорбции производных стильбена и бензола с одинаковым количеством ОН групп.

Методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silica gel F<sub>254</sub> (Merck) измерены факторы  $R_f$  в смесях *n*-гексана с различными полярными модификаторами. Обнаружена практически линейная зависимость  $1/R_f$  от числа гидроксигрупп в молекуле адсорбата. Получены корреляции между эмпирическими коэффициентами  $R_f$  и  $k'$ . Коэффициенты  $k'$  измерены методом НФ ВЭЖХ с использованием Силохрома-600. В билогарифмических координатах обнаружены линейные зависимости  $k'$  от доли полярного модификатора (этилацетата) в подвижной фазе (*n*-гексан). Показано, что адсорбция производных стильбена на оксиде кремния определяется, в основном, числом и положением гидроксигрупп в молекуле стильбеноида. Метоксигруппы на их адсорбцию почти не влияют.

Численные значения полученных коэффициентов были использованы для проведения численного моделирования процессов динамического разделения смесей физиологически активных производных стильбена в линейной области изотерм адсорбции. Обнаруженные закономерности могут быть использованы для оптимизации условий практического разделения смесей гидроксистильбенов из растительных экстрактов и из смесей продуктов химического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-08-01083 и 09-08-01231).

## ADSORPTION OF PHYSIOLOGICAL ACTIVE HYDROXYSTILBENES FROM NON-AQUEOUS SOLUTIONS ON SILICA

K.E. Polunin, I.A. Polunina, A.V. Larin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Russian Federation, 119991 Moscow, Leninsky Prospekt, 31. e-mail: [larin@phyche.ac.ru](mailto:larin@phyche.ac.ru)*

Natural stilbenoids are characterized by a number of unique physical-chemical and physiological properties. Study of the polyphenol adsorption from non-aqueous solutions is of a great importance for both fundamental knowledge and practical application. In particular, the separation of multicomponent mixtures of plant extracts and isolation of the final product of chemical synthesis widely uses the adsorption methods, such as column and thin layer chromatography. Still now, adsorption behavior of these solutes is not studied in details.

The objects of the research were physiological active *trans*-hydroxystilbenes: 4-hydroxystilbene,  $\alpha\alpha'$ -diethyl-4,4'-dihydroxystilbene (diethylstilbestrol), 3,4'-dihydroxy-5-methoxystilbene (pinostilbene), 3,5,4'-trihydroxystilbene (resveratrol), 3,5,5'-trihydroxy-4'-methoxystilbene (rapontigenine) and 3,5,4',5'-tetrahydroxystilbene (piceatannol). In all cases, organic solvents have been used because polyphenols are practically insoluble in water.

The adsorption interaction of these stilbene derivatives was studied by the batch method and by high-performance and thin-layer chromatography. Silica aerogel from Degussa was selected as a non-porous adsorbent. Adsorption of stilbenes from mixture of ethyl acetate and *n*-hexane in a volume ratio of 1:1 was studied at 20 °C. We found that in the concentration range of 0.5 to 40 mmol / l the adsorption isotherms of studied substances were satisfactorily approximated by the Freundlich equation. At concentrations of 30-40 mmol / l the isotherms of stilbene adsorption reach a plateau. The values of maximal adsorption of the studied compounds are different and almost directly proportional to the number of OH groups in a molecule of adsorbate. Additionally, it was compared the adsorption of hydroxyderivatives of stilbene and benzene.

By thin layer chromatography plates Silica gel F<sub>254</sub> (Merck) were measured  $R_f$  factors in the mixtures of *n*-hexane with different polar modifiers. Reciprocals of these factors are also almost linearly dependent on the number of OH groups in molecules of stilbenoids. It was obtained the empirical correlations between  $R_f$  and  $k'$ .

The coefficients  $k'$  were measured by HPLC as the function of ethyl acetate concentration  $F$  in *n*-hexane as a mobile phase. It was found a satisfactory linear dependence between  $\log k'$  and  $\log F$  for different stilbenoids. The slopes of these curves are also almost linearly dependent on the number of OH groups in stilbenoid molecules. It was shown that the adsorption of stilbene derivatives on silica is determined mainly by the number and the position of hydroxyl groups per molecule of solute. Methoxy groups have a negligible effect on the adsorption properties of hydroxystilbenes.

The numerical values of the coefficients obtained were used for simulation of dynamic separation of mixtures of physiologically active derivatives of stilbene in the range of linear adsorption isotherms. The observed patterns can be used to optimize conditions for the practical separation of mixtures of plant extracts of hydroxystilbenes and mixtures of products of chemical synthesis.

The adsorption of stibenoids and phenols on silica is compared. It is found that their adsorption properties depend directly on the amount of hydroxyl groups and are similar for phenols and hydroxystilbenes with similar amount of hydroxyl groups.

This work was supported by RFBR (grants 11-08-01083 and 09-08-01231).

## ОПИСАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ АДсорБЕНТОВ

В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин\*  
 Тверской государственный технический университет  
 170026, г.Тверь, наб. Аф.Никитина, 22, e-mail: nabiulinvv@rambler.ru  
 \* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН

Известно, что при адсорбции газов и паров твердые тела изменяют свои размеры. Задача описания адсорбционной деформации адсорбентов важна как для теории, так и для прикладных целей. В работе рассмотрены зависимости адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B ( $W_0 = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $E_0 = 15.8 \text{ кДж/моль}$ ;  $x_0 = 0.76 \text{ нм}$ ) при адсорбции *n*-гексана. Предложено уравнение, связывающее относительную линейную деформацию всего адсорбента с деформацией одной микропоры последнего:

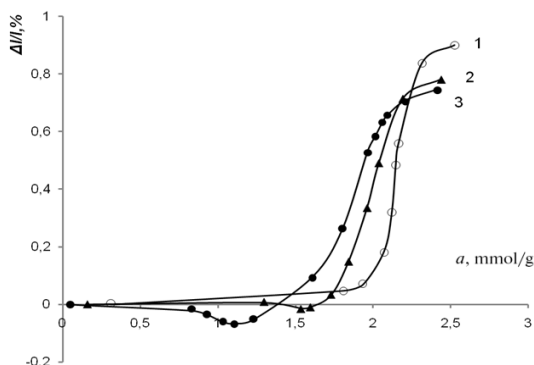
$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{2k_{п,0} \frac{\Delta d}{d}}{3 - k_{п,0} \left(1 + 2 \frac{\Delta d}{d}\right)},$$

где  $d$  - эффективная ширина микропоры;  $\Delta d / d$  - относительная линейная деформация микропоры;  $\Delta l / l$  - относительная линейная деформация адсорбента;  $k_{п,0}$  - начальная пористость адсорбента. Предложенная формула позволяет, рассматривая величину деформации в одной микропоре, определить величину деформации всего адсорбента.

Относительную линейную деформацию одной микропоры в первом приближении рассчитывали следующим образом:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{E} [-\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2]$$

где  $\sigma_1$  - давление, вызываемое адсорбированными молекулами  $N_1$  в произвольном фрагменте микропоры при взаимодействии с ее стенками;  $\sigma_2$  - давление, вызываемое в данном фрагменте адсорбированными молекулами  $N_2$ , непосредственно не контактирующими со стенками микропоры,  $E$  - модуль Юнга. Результаты расчета для углеродного микропористого адсорбента AP-B представлены на рисунке.



**Рис.** Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B от величины адсорбции паров *n*-гексана при температурах  $T, \text{ К}$ : 1 - 254.8; 2 - 273.2, 3 - 293. Символы - экспериментальные данные. Сплошные линии - расчет на основе предложенной модели.

## DESCRIPTION OF ADSORPTIVE DEFORMATION OF MICROPOROUS ADSORBENT

V.V. Nabiulin<sup>a</sup>, A.A. Fomkin<sup>b</sup>, and A.V. Tvardovskiy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Tver State Technical University, emb. Af. Nikitin 22, Tver, 170026, Russia,*

<sup>b</sup>*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Leninskii av. 31, Moscow, 119991 Russia, e-mails: nabiulinvv@ramber.ru; fomkinaa@mail.ru*

The adsorption interaction of adsorbate molecules with the surface of a solid adsorbent leads to a change in its state, particularly to deformation. The adsorption deformation of the adsorbent can have a considerable effect on the behavior of the thermodynamic functions of the adsorbent-adsorbate system.

This work studies the adsorption deformation of AR-V carbon adsorbent with a complex porous structure comprising micro-, meso-, and macropores. The structure- energy characteristics of the AR-V adsorbent, i.e., a specific volume of micropores  $W_0 = 0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a characteristic adsorption energy  $E_0 = 15.8 \text{ kJ/mol}$ , and an effective half-width of micropores  $x_0 = 0.76 \text{ nm}$ .

The equation of elastic adsorption deformation of microporous adsorbents is:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{2k_{p,0} \frac{\Delta d}{d}}{3 - k_{p,0} \left(1 + 2 \frac{\Delta d}{d}\right)} \quad (1)$$

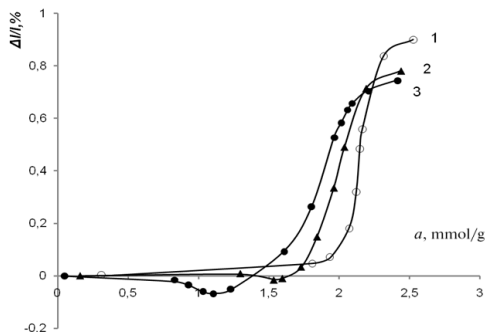
where  $d$  - effective width of micropores;  $\Delta d / d$  - relative linear deformation of micropores;  $\Delta l / l$  - relative linear deformation of the adsorbent;  $k_{p,0}$  - is the initial porosity of the adsorbent.

The relative linear deformation of micropores can be calculated as

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{E} [-\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2] \quad (2)$$

where  $\sigma_1$  - pressure caused by the adsorbed molecules  $N_1$  in any fragment of micropores at the interaction with its walls;  $\sigma_2$  - pressure caused by the adsorbed molecules  $N_2$ , directly not co-operating with walls of micropores of this fragment,  $E$  - Young's modulus.

The results of calculations using Eq. (1,2) of isotherms relative linear deformation of the AR-V carbon adsorbent on the adsorption of vapors of n-hexane are presented in Fig. (solid lines).



**Fig.** Dependences of the relative linear deformation of the AR-V carbon adsorbent on the adsorption  $a$  of vapors of n-hexane at temperatures  $T$ , K: (1) 254.8, (2) 273.2, (3).

$\Delta l / l$  is the relative linear deformation of the adsorbent;  $a$  is adsorption; symbols are experiment; solid lines show calculations using equations 1 and 2.

# REMOVAL OF REACTIVE BLACK 5 BY ADSORPTION ON CARBON BLACK

Dávila-Jiménez M.M., Elizalde-González M.P., García-Díaz L.E.  
*Universidad Autónoma de Puebla, CU Edif. 103H, Puebla, Pue 72570 Mexico*  
 Fax +0052-222-2295525, [mdavila.uap.mx@gmail.com](mailto:mdavila.uap.mx@gmail.com)

Ania C., Montes M.A.

*Instituto Nacional del Carbón INCAR, CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26. Oviedo, Spain*

The removal of color from dye wastewater is one of the most important environmental issues even at low concentrations [1]. In the present work, the adsorption of reactive Black 5 (RB5) by adsorption onto a carbon black (CB) was investigated. The adsorbent was used with its original granulometry and after ultrasonic treatment. Our aim was to investigate the decolorization by adsorption of the solution containing not-hydrolyzed and hydrolyzed species of RB5 and to determine the influence of pH on the decolorization process. The species of RB5 present during adsorption in acidic, alkaline and neutral pH were identified by HPLC-MS. Adsorption studies showed that adsorption is a quick process with a rate constant  $k_2 = 0.28 \text{ min}^{-1}$  for a *pseudo*-second order reaction according to Ho's equation. The adsorption isotherm of the fully and partially hydrolyzed RB5 dye was measured at pH 13 and was well described by the Redlich-Peterson equation.

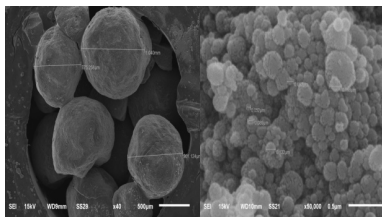
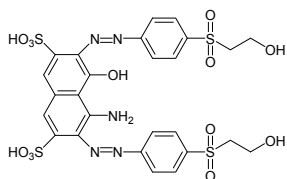


Fig. 1 Hydrolyzed dye RB5.

Fig. 2 SEM image of the studied Carbon Black.

Table 1. Textural parameters of the studied materials

Carbon	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{TOTAL}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{micropores}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_{\text{mesopores}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$W_0$ (DR, $\text{N}_2$ ) [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
CB	23	0.166	0.001	0.061	0.008
CB treated	27	0.152	0.001	0.053	0.009

## References

[5] O. J. Hao, H. Kim, P.-C. Chiang, *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449.



## СОДЕРЖАНИЕ / CONTENT

<b>А.Ю. Цивадзе, А.А. Фомкин</b> МИХАИЛ МИХАИЛОВИЧ ДУБЕНИН	4
<b>A.Yu. Tsivadze, A.A. Fomkin</b> MIKHAIL MIKHAILOVICH DUBININ	5
<b>F. Stoeckli</b> RECENT DEVELOPMENTS IN THE CHARACTERIZATION OF CARBONS USED IN SUPERCAPACITORS	6
<b>J. Kärger</b> ASSESSING GUEST DIFFUSION IN NANOPOROUS HOST SYSTEMS BY MICROSCOPIC EXPERIMENTS	7
<b>А.И. Русанов.</b> ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АДСОРБЦИОННОГО МОНОСЛОЯ	8
<b>A.I. Rusanov</b> CHEMICAL POTENTIALS AND STATE EQUATION OF ADSORPTION MONOLAYER	9
<b>F. Rodriguez-Reinoso, J. Silvestre-Albero</b> PROBLEMATIC OF THE CHARACTERIZATION OF MICROPOROUS CARBONS	10
<b>Katsumi Kaneko</b> MICROPORE FILLING OF QUANTUM MOLECULES AND IT'S APPLICATION TO SEPARATION	11
<b>Ю.К. Товбин.</b> МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ В ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ	12
<b>Yu.K. Tovbin.</b> MOLECULAR THEORY OF ADSORPTION IN POROUS MATERIALS	14
<b>А.А. Фомкин</b> АДСОРБЦИЯ В МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ	16
<b>A.A. Fomkin</b> ADSORPTION IN MICROPOROUS ADSORBENTS	17
<b>А.М. Толмачев, Г.О. Хондарь, А.В. Кучеров, А.С. Спиридонов, А.С. Матвиевко</b> ТОПОЛОГИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АДСОРБИРОВАННЫХ В МИРОПОРАХ СПИРТОВ, ДИОЛОВ И ВОДЫ	18
<b>A.M. Tolmachev, G.O. Khondar*, A.V. Kucherov, A.S. Spiridonov, A.S. Matveenko</b> SUPRAMOLECULAR STRUCTURES TOPOLOGY OF ALCOHOLS, DIOLS AND WATER ADSORBED ON MICROPOROUS CARBON ADSORBENTS	19
<b>Е.А. Устинов</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИОННОЙ ФАЗЫ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСЧЕТЫ	20
<b>E.A. Ustinov</b>	

THERMODYNAMIC FEATURES OF ADSORBED PHASE. MOLECULAR SIMULATIONS	21
<b>Н.Т. Каргель</b> ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ ПОР СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ	22
<b>N.T. Kartel</b> CHEMICAL BASIS OF PREPARATION OF SYNTHETIC CARBONS AND PECULIARITIES OF NANOSTRUCTURE OF THEIR PORES	23
<b>А.М. Толмачев, Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова, И.А. Годовиков</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКИХ	24
<b>A.M. Tolmachev, T.A. Kuznetzova, N.G. Kruchenkova, I.A. Godovikov</b> THERMODYNAMICS OF ADSORPTION ON MICROPOROUS ADSORBENTS AT OVER-CRITICAL TEMPERATURES	25
<b>А.М. Толмачев, К.М. Анучин, Т.А. Кузнецова, Н.Г. Крюченкова</b> АПРИОРНЫЕ РАСЧЕТЫ АДСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ НА МИРОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ	26
<b>A.M. Tolmachev, K.M. Anuchin, T.A. Kuznetzova, N.G. Kruchenkova</b> PRIOR CALCULATIONS OF ADSORPTION EQUILIBRIA ON THE MICROPOROUS ACTIVE CARBONS	27
<b>А.И. Власов</b> ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ. ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ПАРАМЕТРУ В МЕТОДЕ МОНТЕ-КАРЛО	28
<b>A.I. Vlasov</b> ADSORPTION ISOTHERM. INTEGRATION OVER PARAMETER IN THE MONTE-CARLO METHOD	29
<b>Н.А. Макаревич</b> ТЕОРИЯ РЕАЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ	30
<b>N.A. Makarevich</b> THE THEORY OF REAL ADSORPTION	31
<b>Е.Е. Гвоздева, В.Н. Комаров, Ю.К. Товбин</b> ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ АДСОРБЦИИ СМЕСЕЙ НА МИКРОКРИСТАЛЛАХ	32
<b>E.E. Gvozdeva, V.N. Komarov, Yu.K. Tovbin</b> DENSITY FLUCTUATIONS INFLUENCE ON SELECTIVITY OF MIXES ADSORPTION ON MICROCRYSTALS	33
<b>Л.С. Нечаева, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев</b> МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТА СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКА В NA-ФОРМЕ	34
<b>L.S. Nechaeva, E.V. Butyrskaya, V.A. Shaposhnik, V.F. Selemenev</b> MOLECULAR-DYNAMIC SIMULATION OF STRUCTURE FRAGMENT SULFO CATION-EXCHANGER IN THE NA-FORM	35
<b>Т.Ю. Афонина, Е.В. Кудрявцева, О.И. Рандин, О.В. Дударева</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА УГЛЕРОДНОЙ	

ПОВЕРХНОСТИ	36
<b>T.Yu. Afonina, Ye.V. Kudryavtseva, O.I. Randin, O.V. Dydareva</b> THE MODELING OF SILVER IONS ADSORPTION ONTO THE CARBON SURFACE	37
<b>А.В. Школин, А.Л. Пулин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ Н-ГЕПТАНА В МИКРОПОРАХ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА АУК	38
<b>A.V. Shkolin, A.L. Pulin, A.A. Fomkin, E.M. Strigenov</b> MODELING ADSORPTION OF N-HEPTANE IN THE MICROPORES OF CARBON ADSORBENT ACC	39
<b>А.М. Волощук, Г.А. Петухова</b> РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	40
<b>A.M. Voloshchuk, G.A. Petukhova</b> EVOLUTION OF CONCEPTS ON THE ADSORPTION MECHANISM OF WATER MOLECULES ON CARBON ADSORBENT	41
<b>В.П. Харитонов</b> ТЕРМОВОЛНОВАЯ АДСОРБЦИЯ	42
<b>V.P. Kharitonov</b> THERMOWAVE ADSORPTION	43
<b>Б.Н. Окунев, Ю.И. Аристов</b> ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ РАВНОВЕСНОЙ КРИВОЙ СОРБЦИИ НА МАКРОКИНЕТИЧЕСКУЮ СКОРОСТЬ СОРБЦИИ НА ОТДЕЛЬНОМ ЗЕРНЕ	44
<b>B.N. Okunев, Yu.I. Aristov</b> EFFECT OF ISOBAR SHAPE ON THE DYNAMICS OF WATER SORPTION IN A SINGLE POROUS GRAIN	45
<b>Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе</b> СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФОРМИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ БИ- И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТОВ	46
<b>N. Sokolova, A. Tsivadze</b> MODERN CONCEPTIONS CONCERNING THE FORMATION OF THE BI- AND MULTIMETALLIC ADSORBENT SURFACE	47
<b>А.К. Буряк, Е.С. Кузнецова, Т.М. Сердюк</b> РАСЧЕТ КОНСТАНТ ГЕНРИ В ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ И ЖИДКОСТНО- АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ	48
<b>A.K. Buryak, E.S. Kuznetsova, T.M. Serduk</b> HENRY CONSTANTS CALCULATION IN GAS-ADSORPTION AND LIQUID-ADSORPTION CHROMATOGRAPHY ON CARBON SORBENTS	49
<b>В.А. Авраменко</b> СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ	50
<b>V.A. Avramenko</b> SELECTIVE SORPTION OF RADIONUCLIDES	51

<b>В.В. Милютин, В.М. Гелис, Е.А. Козлитин</b> СЕЛЕКТИВНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ В РАДИОХИМИИ	52
<b>V.V. Milyutin, V.M. Gelis, E.A. Kozlitin</b> SELECTIVE INORGANIC SORBENTS IN RADIOCHEMISTRY	53
<b>О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, В.М. Гелис</b> ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ	54
<b>O.V. Kharitonov, L.A. Firsova, V.M. Gelis</b> THEORETICAL ANALYSIS OF CHELATION CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS UNDER IONIZING RADIATION CONDITIONS	55
<b>О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, Е.А. Козлитин</b> ПАРЦИАЛЬНАЯ ИЗОТЕРМА ИОННОГО ОБМЕНА, КАК ПРОЕКЦИЯ МНОГОМЕРНОЙ ИЗОТЕРМЫ, В СИСТЕМАХ ВЫТЭСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	56
<b>O.V. Kharitonov, L.A. Firsova, E.A. Kozlitin</b> PARTIAL ION EXCHANGE ISOTHERM AS THE PROJECTION OF A MULTIDIMENSIONAL ISOTHERM IN THE DISPLACEMENT COMPLEXING CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS	57
<b>Е.В. Хозина, А.М. Волощук</b> ТРАНЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ, АДСОРБИРОВАННЫХ В НАНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ	58
<b>E.V. Khozina, A.M. Voloshchuk.</b> TRANSLATION MOBILITY OF MOLECULES ADSORBED IN NANOPOROUS ADSORBENTS	59
<b>А.В. Ларин</b> ИССЛЕДОВАНИЯ М.М. ДУБИНИНА В ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ	60
<b>A.V. Larin</b> M.M. DUBININ STUDIES IN DYNAMICS OF ADSORPTION	61
<b>В.В. Гурьянов, Г.А. Петухова, Л.А. Дубинина</b> ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДУБИНИНА-РАДУШКЕВИЧА ПРИ ОПИСАНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ	62
<b>V.V. Gur'yanov, G.A. Petukhova, L.A. Dubinina</b> APPLICATION OF DUBININ-RADUSHKEVICH EQUATION IN THE DESCRIPTION OF MULTILAYER ADSORPTION	63
<b>A.V. Neimark</b> DEFORMATION OF MICRO- AND MESOPOROUS ADSORBENTS	64
<b>V.A. Bakaev and C.G. Pantano</b> GC/MS FOR MEASURING THE ADSORPTION OF WATER, N-DECANE, AND THE CONCENTRATION OF OH GROUPS ON THE SURFACE OF GLASS FIBERS	65
<b>В.Я. Давыдов, Е.В. Калашникова</b> ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ГРАФЕНЕ	66

<b>V.Ya. Davydov, E.V. Kalashnikova</b> ESTIMATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION OF HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES ON GRAPHENE	67
<b>S.V. Mikhailovsky, V.M. Gun'ko, O.P. Kozynchenko, S.R. Tennison</b> INSIGHT INTO ACTIVATED CARBON STRUCTURE AT A NANO-SCALE LEVEL USING HRTEM IMAGE ANALYSIS AND ADSORPTION METHODS	68
<b>Raisa Nastas, Vasile Rusu, Tudor Lupascu</b> COMPARATIVE ANALYSIS OF POROUS STRUCTURE OF CARBONACEOUS ADSORBENTS	69
<b>В.Г. Артёмов, П.О. Капралов, А.А. Лескин, В.И. Тихонов, А.А. Волков</b> КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ АДДСОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА	70
<b>V.G. Artemov, P.O. Kapralov, A.A. Leskin, V.I. Tikhonov, A.A. Volkov</b> QUANTUM EFFECTS OF WATER VAPOR ADSORPTION	71
<b>Нгуен Ван, Д.А. Пичугина, А.Е. Виноградов, С.Н. Ланин</b> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА	72
<b>Nguen Van, D.A. Pichugina, A.E. Vinogradov, S.N. Lanin</b> QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF HYDROCARBONS ADSORPTION ON SILVER CLUSTERS	73
<b>А.А. Фёдорова, Н.Ю. Шаронов, М.В. Улитин</b> ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ АДДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ	74
<b>A.A. Fedorova, N. Yu. Sharonov, M.V. Ulitin</b> THE COMMON REGULARITIES OF ADSORPTION PROCESSES AT SOLID AND LIQUID SURFACES	75
<b>О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, Е.А. Козлитин</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	76
<b>O.V. Kharitonov, L.A. Firsova, E.A. Kozlitin</b> MODELING OF DISPLACEMENT COMPLEXING CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS	77
<b>С.Ф. Гребенников, Р.И. Ибрагимова</b> ПАРАМЕТРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЙБУЛЛА В ПРОЦЕССАХ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ТВЕРДЫХ ТЕЛ	78
<b>S.F. Grebennikov and R.I. Ibragimova</b> WEIBULL DISTRIBUTION PARAMETERS IN VOLUME FILLING OF NANOSTRUCTURES IN SOLIDS	79
<b>Н.Ф. Федоров, С.Д. Колосенцев</b> О НЕКОТОРЫХ ПУТЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	80
<b>J.P. Toso, R.H. López, D.A. Soares Maia, J.C.A. Oliveira, V. Cornette, M. Lucena, C.L. Cavalcante Jr., D.C.S. Azevedo and G. Zgrablich</b> WHY SHOULD PORE SIZE DISTRIBUTIONS OF AN ACTIVATED	

CARBON OBTAINED WITH DIFFERENT PROBE MOLECULES BE DIFFERENT?	81
<b>В.В. Самонин, М.Л. Подвизников, В.Ю. Никонова</b> УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ ФУЛЛЕРОИДНОГО ТИПА	82
<b>V.V. Samonin, M.L. Podvyasnikov, V.Y. Nikonova</b> CARBON ADSORBENTS MODIFIED BY FULLEROID TYPE NANO- STRUCTURED CARBON	83
<b>T.G. Lupascu, N.I. Timbaliuc</b> EFFECT OF POROUS STRUCTURE IN ACTIVE COAL ON THE ADSORPTION OF MARKER SUBSTANCES	84
<b>M.P. Elizalde-González, M.M. Dávila-Jiménez, L.E. García-Díaz, M. Osorio- Zamudio, C.M. Antonio-Cisneros</b> TEXTURAL PARAMETERS vs. INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN ADSORPTION ON CARBON ADSORBENTS WITH IMMOBILIZED DYE MOLECULES	85
<b>О.К. Красильникова, Т.Ю. Гранкина, Н.В. Серебрякова, А.С. Погосян, А.В. Патрикеев</b> ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ОДНОРОДНОПОРИСТЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	86
<b>О.К. Krasilnikova, T.Y. Grankina, N.V. Serebryakova, A.S. Pogosian, A.V. Patrikeev</b> TEMPLATE SYNTHESIS OF NANOPOROUS CARBONS WITH UNIFORM PORES	87
<b>Ю.Г. Кряжев</b> РОЛЬ СТРУКТУР С СИСТЕМОЙ ПОЛИСОПРЯЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ С ЗАДАНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	88
<b>Yu.G. Kryazhev</b> ROLE OF CONJUGATED STRUCTURES IN THE SYNTHESIS OF CARBON ADSORBENTS WITH GIVEN TEXTURAL CHARACTERISTICS	89
<b>Б.В. Спицын, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе</b> НАНОРАЗМЕРНЫЙ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	90
<b>V.V. Spitsyn, A.A. Fomkin, A.Yu. Tsivadze</b> NANOSIZED AND NANOSTRUCTURED CARBON FOR ALTERNATIVE ENERGY	91
<b>M.M. Ciobanu, T.G. Lupaşcu, V.Ya. Boţan, A.I. Nistor.</b> PROCESSES AT THE INTERFACE ACTIVATED CARBON – METHYLENE BLUE	92
<b>V. Cornette, J.C.A. Oliveira, R.H. López, C.L. Cavalcante Jr., D.C.S. Aze- vedo, G. Zgrablich</b> ADSORPTION OF GAS MIXTURES IN COMPLIANT ACTIVATED CARBONS	93

<b>В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, Ю.Г. Кряжев</b> КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВСТРАИВАНИЕМ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА В МИКРОПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ	94
<b>V.S. Solodovnichenko, I.V. Anikeeva, Yu.G. Kryazhev</b> COMPOSITE MATERIALS OBTAINED BY EMBEDDING OF NANOGLOBULAR CARBON IN MICROPOROUS CARBON MATRIX	95
<b>В.А. Лихолобов, Л.Г. Пьянова, А.М. Даниленко, А.Н. Саланов, А.В. Седанова, Т.С. Годовикова</b> ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРФОЛОГИЯ УГЛЕРОДНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ	96
<b>V.A. Likholobov, L.G. P'yanova, A.M. Danilenko, A.N. Salanov, A.V. Seda- nova, T.S. Godovikova</b> TEXTURAL CHARACTERISTICS AND MORPHOLOGY OF FLUORINATED CARBON HEMOSORBENTS	97
<b>В.А. Лихолобов, А.В. Лавренов, Л.Г. Пьянова, А.В. Седанова</b> МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МНУМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ВЕТЕРИНАРИИ	98
<b>V.A. Likholobov, A.V. Lavrenov, L.G. P'yanova, A.V. Sedanova</b> SURFACE MODIFICATION OF NANOPOROUS CARBON CARRIER WITH BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENT FOR THE PURPOSES OF VETERINARY SCIENCE	99
<b>О.Н. Бакланова, Л.Г. Пьянова, О.А. Княжева, И.С. Петракова</b> РАЗРАБОТКА МЕТОДА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ	100
<b>O.N. Baklanova, L.G. P'yanova, O.A. Knyazheva, I.S. Petrakova</b> A METHOD FOR SURFACE MODIFICATION OF CARBON SORBENT WITH POLY-N-VINYLPYRROLIDONE	101
<b>В.М. Мухин, А.А. Курилкин, С.Г. Киреев</b> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УСКОРЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ	102
<b>V. Mukhin, A. Kurilkin, S. Kireev</b> DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF ACCELERATED FORMATION OF POROUS STRUCTURE OF CARBON SORBENTS	103
<b>Л.Г. Пьянова, О.Н. Бакланова, А.В. Седанова, Т.С. Годовикова, В.А. Лихолобов, Д.Г. Кнорре</b> СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	104
<b>L.G. P'yanova, O.N. Baklanova, A.V. Sedanova, T.S. Godovikova, V.A. Lik- holobov, D.G. Knorre</b> SYNTHESIS OF SELECTIVE CARBON SORBENT WITH SPECIFIED CHARACTERISTICS	105
<b>А.С. Погосян, О.К. Красильникова, В.Д. Скирда, Р.В. Архипов, А.А. Иванов, Е.В. Хозина</b> АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ	

СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПО ДАНЫМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР	106
<b>A.S. Pogosyan, O.K. Krasilnikova, V.D. Skirda, R.V. Arkhipov, A.A. Ivanov, E.V. Khozina</b> POROUS STRUCTURE OF CARBON ADSORBENTS SYNTHESIZED BY TEMPLATE METHOD WITH ALUMINUM OXIDE FROM PULSED NMR DATA	107
<b>И.А. Смирнов, А.А. Фомкин И.А., С.В. Потапов, А.Л. Пулин</b> АДСОРБЦИОННОЕ АККУМУЛИРОВАНИЕ КИСЛОРОДА	108
<b>I.A. Smirnov, A.A. Fomkin, S.V. Potapov, A.L. Pulin</b> ADSORPTION STORAGE OF OXYGEN	109
<b>Т.Ю. Афонина, О.И. Рандин, О.В. Дударева</b> УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ	110
<b>T.Y. Afonina, V.I. Dudarev, O.I. Randin</b> CARBON ADSORBENTS TO RECOVER SILVER IONS FROM SOLUTIONS	111
<b>А.В. Школин, А.А. Фомкин, В.В. Набиулин</b> ВОЛНОВАЯ СОРБОСТРИКЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ Н-НОНАНА	112
<b>A.V. Shkolin, A.A. Fomkin, V.V. Nabiulin</b> WAVE SORBOSTRICTION CARBON MICROPOROUS SOLIDS UNDER ADSORPTION OF N-NONANE	113
<b>М.Г. Исмаилова</b> АДСОРБЦИЯ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	114
<b>M.G. Ismailova</b> ADSORPTION OF TOXIC SUBSTANCES BY CARBON SORBENTS	115
<b>М.Г. Исмаилова</b> ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИЦИНСКИХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ	116
<b>M.G. Ismailova</b> ANALYSES OF MEDICAL ACTIVATED CARBONS' POROUS STRUCTURE PARAMETERS	117
<b>Л.М. Ознобихин, Л.А. Минаева, О.А. Кондакова, В.И. Дударев</b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЕКОКСОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	118
<b>L.M. Oznobykhin, L.A. Minaeva, O.A. Kondakova, V.I. Dudarev</b> THE USAGE OF PETRO-COAL CARBONIC ADSORBENTS FOR RECOVERY OF RARE METALS	119
<b>Е.М. Стриженов, А.А. Жердев, А.А. Фомкин, А.В. Школин.</b> АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ	



АДСОРБЕНТЕ АУ-2 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	120
<b>E.M. Strigenov, A.A. Zherdev, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin</b> METHANE ADSORPTION ON MICROPOROUS SOLID AC-2 AT LOW TEMPERATURES	121
<b>T.G. Lupascu, R.I. Nastas</b> SYNTHESIS AND STUDY OF POROUS STRUCTURE, ADSORPTION PROPERTIES AND APPLICATION OF NEW STONE-ACTIVATED CARBONS	122
<b>A. Bondarenko, M.L. Ruello, D. Sani, A. Quaranta</b> CATACLEAN - THE COMPOSITE MATERIAL FOR THE PASSIVE DEGRADATION OF INDOOR ORGANIC POLLUTANTS	123
<b>В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова</b> ПРИМЕНЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ	124
<b>V.V. Samonin, M.L. Podyvasnikov, E.A. Spiridonova,</b> FULLERENES APPLICATION FOR MODIFYING OF CHEMICAL SORBENTS	125
<b>В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова, А.Г. Голубев</b> СОРБИЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ САЖ ПО РАЗЛИЧНЫМ АДСОРБАТАМ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ УСЛОВИЙ ОСВЕЩЕНИЯ	126
<b>V.V. Samonin, M.L. Podyvasnikov, E.A. Spiridonova, A.G. Golubev</b> SORPTION PROPERTIES OF COMPOSITE SORBING MATERIALS BASED ON FULLERENE SOOTS TO VARIOUS ADSORBATES ON CHANGING THE LIGHTING CONDITIONS	127
<b>В.Ф. Суровикин, А.Г. Шайтанов, Ю.В. Суровикин, И.В. Резанов</b> СИНТЕЗ ВЫСОКОЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА	128
<b>V.F. Surovikin, A.G. Shuytanov, U.V. Surovikin, I.V. Rezanov</b> SYNTHESIS OF HIGH-ELECTROCONDUCTIVE NANODISPERSED CARBON	129
<b>Ю.В. Суровикин, К.В. Тимохина</b> СИНТЕЗ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА C/SiO <sub>2</sub> /C	130
<b>U.V. Surovikin, K.V. Timokhina</b> SYNTHESIS OF SILICON-CONTAINING NANOSTRUCTURED CARBON- CARBONIC MATERIALS OF C/SiO <sub>2</sub> /C-TYPE	131
<b>Gino V. Baron and Joeri F.M. Denayer</b> EXPLOITING FRAMEWORK FLEXIBILITY IN ADSORPTIVE SEPARATIONS ON MOF MATERIALS	132
<b>S. Trofymenko, N. Sych, A. Puziy, Z. Aktas, E. Yagmur, T. Aktar, N. Tsyba</b> EFFECT OF IMPREGNATION COEFFICIENT ON POROUS STRUCTURE DEVELOPMENT OF ACTIVE CARBONS UNDER CHEMICAL ACTIVATION OF DOGWOOD STONE WITH PHOSPHORIC ACID	133

<b>В.М. Мухин</b> НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	134
<b>V. Mukhin</b> NEW LINES OF APPLICATION OF ACTIVE CARBONS	135
<b>Н.Н. Попова, Г.Л. Быков, Г.А. Петухова, И.Г. Тананаев, Б.Г. Ершов</b> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К Тс(VII)	136
<b>N.N. Popova, G.L. Bykov, G.A. Petuhova, I.G. Tananaev, B.G. Ershov</b> STUDY OF INFLUENCE OF POROSITY OF CARBON NANOMATERIALS ON THEIR SORPTION PROPERTIES IN RELATION TO Tc(VII)	137
<b>М.В.Захарова, Ю.Г. Кряжев, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, В.Я. Варшавский</b> ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ (ПАН) ВОЛОКОН	138
<b>M.V. Zakharova, Yu.G. Kryazhev, V.A. Drozdov, T.I. Gulyaeva, V.Ya. Varshavsky</b> POSSIBILITY OF OBTAINING OF CARBON PAN-BASED FIBROUS SORBENTS WITH DIFFERENT TEXTURE PARAMETERS	139
<b>Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк</b> ПРИМЕНЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В ИССЛЕДОВАНИИ АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	140
<b>E.S. Kuznetsova and A.K. Buriak</b> APPLICATION OF MESOPOROUS CARBON SORBENTS IN THE STUDY OF THE ADSORPTION OF AMINO ACIDS AND PEPTIDES BY CHROMATOGRAPHIC AND MASS-SPECTROMETRIC METHOD	141
<b>В.А. Домрачева, В.В. Трусова</b> АДСОРБЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ БУРОУГОЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ	142
<b>V.A. Domracheva, V.V. Trusova</b> PETROCHEMICALS ADSORPTION BY LIGNITE SORBENTS	143
<b>В.А. Домрачева, Шийрав Гандандорж, Е.Н. Вещева</b> О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНГОЛЬСКИХ УГЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ	144
<b>V.A. Domracheva, Shiirav Gandandorj, E.N. Vescheva</b> POSSIBILITY USING OF MONGOLIAN COALS FOR OBTAINING SORBENTS	145
<b>Б. Берингер, С. Фиштнер, А.В. Ларин</b> АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА И АЗОТА НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ АКТИВИРОВАНИЯ	146
<b>B. Boehringer, S. Fichtner, A.V. Larin</b> ADSORPTION OF BENZENE AND NITROGEN ON ACTIVATED	147

CARBONS WITH VARIOUS DEGREES OF ACTIVATION

- А.О. Шевченко, А.А. Фомкин**  
ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА МИКРОПОР УГЛЕРОДНОГО  
АДСОРБЕНТА НА ФЕНОЛЬНОЕ ЧИСЛО 148
- A.O. Shevchenko, A.A.Fomkin**  
INFLUENCE OF SPECIFIC VOLUME OF MICROPOROUS CARBON  
ADSORBENT ON PHENOLIC NUMBER 149
- А.Г. Дмитриенкова, А.В. Ларин**  
АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА НА АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
УГЛЯХ 150
- A.G. Dmitrienkova, A.V.Larin**  
ADSORPTION OF PHENOL ON ACTIVATED POLYMER CARBONS 151
- Т.А. Кулькова, А.В. Ларин**  
СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНОГО  
РАСТВОРА НА АКТИВНОМ УГЛЕ 152
- T.A. Kulkova, A.V. Larin**  
COMPARISING EXPERIMENTAL AND THEORETICAL OUTPUT CURVES  
OF ADSORPTION OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTION ON  
ACTIVATED CARBON 153
- И.В. Глазунова, М.В. Веретина, Ю.Я. Филоненко, Г.А. Петухова,  
В.Ю. Филоненко**  
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ В  
ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВЫХ ВОД 154
- I.V. Glazunova, M.V. Veretina, Yu.Ya Filonenko, G.A. Petukhova,  
V.Yu. Filonenko**  
RESEARCH OF PROPERTIES COALMINERAL ADSORBENTS IN  
PROCESSES OF PREPARATION OF DRINKING WATER 155
- Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков**  
ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДР И ДС К ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ  
ТОЛУОЛА АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ 156
- N.A. Eltekova, Yu.A. Eltekov**  
APPLICATION OF DR AND DS EQUATIONS TO ADSORPTION  
ISOTHERMS OF TOLUENE BY ACTIVATED CARBONS 157
- А.А. Прибылов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова, В.А. Даванков,  
М.П. Цюрупа**  
АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА ПОЛИМЕРНЫХ АДСОРБЕНТАХ 158
- A.A. Pribilov, I.A. Kalinnikova, L.G. Shekhovtsova, V.D. Dvankov,  
M.P. Tzurupa**  
ADSORPTION OF METHANE ON POLYMER SORBENTS 159
- М.Н. Старков, И.В. Глазунова, Ю.Я. Филоненко,  
Г.А. Петухова, В.Ю. Филоненко**  
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕМИНЕРАЛЬНЫХ  
КАРБОНИЗАТОВ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕКИСЛОТОЙ 160
- M. N. Starkov, V.Glazunova, Yu.Ya Filonenko, G.A. Petuchova, V.Yu. Filo-**

<b>nenko</b> ADSORPTION PROPERTIES OF UGLEMINERALNYH CARBONIZATION ACTIVATED OXIDE CARBON	161
<b>С.С. Ставицкая, С.И. Трофименко, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко, Х. Буждакова</b> ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗНОГО СОСТАВА, ИХ СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	162
<b>С.С. Ставицкая, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко, Н.В.Сыч, В.М. Викарчук, В.В. Стрелко</b> СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНО- МИНЕРАЛЬНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ	163
<b>Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева</b> ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ИОНОВ МЕТАЛЛА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ	164
<b>T.A. Kovalenko, L.N. Adeeva</b> SORPTION OF MIXES OF ORGANIC SUBSTANCES AND METAL IONS ON CARBON-MINERAL SORBENT	165
<b>С.А. Кубышкин, С.Ф. Гребенников, В.В. Гурьянов, И. Ибрагимова, Н.В. Воробьев-Десятковский</b> АДСОРБЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ $[Au(CN)_2]^-$ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ	166
<b>S.A. Kubishkin, S.F. Grebennikov, V.V. Gur'yanov, R.I. Ibragimova, N.V. Vorobyev-Desyatovsky</b> ADSORPTION OF $[Au(CN)_2]^-$ IONS FROM WATER SOLUTIONS BY ACTIVE CARBONS	167
<b>О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова</b> ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗНЫХ ВИДОВ МОДИФИКАЦИЙ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПОЛИВИНИЛОВОМУ СПИРТУ	168
<b>О.А. Kokhanovskaya, Razdiakonova G.I.</b> ABOUT EFFICIENCY OF MODIFICATION DIFFERENT KINDS OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK FOR THE INCREASE PURPOSE OF ITS ADSORPTION ACTIVITY IN RELATION TO THE POLYVINYL ALCOHOL	169
<b>О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова</b> МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ЕГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В ГИДРОГЕЛЯХ	170
<b>О.А. Kokhanovskaya, G.I. Razdiakonova</b> MODIFICATION OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK SURFACE FOR DISPERGATION ACCELERATION IN HYDROGELS	171
<b>О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова</b> РОЛЬ MORФОЛОГИИ ЧАСТИЦ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В УПРОЧЕНИИ ГИДРОГЕЛЕЙ	

ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	172
<b>О.А. Kokhanovskaya, G.I. Razdiakonova</b> THE PARTICLES MORPHOLOGY ROLE OF THE NANOGLOBULAR CARBONBLACK IN CONSOLIDATION OF POLYVINYL ALCOHOL HYDROGELS	173
<b>Е.А. Киселева, Г.И. Раздьяконова</b> ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЧАСТИЦ НАНОГЛОБУЛЯРНОГО ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ИХ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ	174
<b>Е.А. Kiseleva, G.I. Razdiakonova</b> CHANGE OF THE NANOGLOBULAR CARBON BLACK SURFACE IN THE COURSE OF THEIR GAS OXIDATIONS	175
<b>Е.А. Киселева, Г.И. Раздьяконова</b> ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА СОРБЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ ЭЛАСТОМЕРОВ	176
<b>Е.А. Kiseleva, G.I. Razdiakonova</b> INFLUENCE OF THE CARBON BLACK SURFACE STRUCTURE ON THE ELASTOMERS MACROMOLECULES ADSORPTION	177
<b>Е.А.Киселёва, Г.И.Раздьяконова, Т.Ю.Цибулько</b> ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ КАУЧУКА НА ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В РЕЗИНЕ	178
<b>Е.А. Kiseleva, G.I. Razdiakonova, T.Yu. Tsibulko</b> THE THICKNESS ESTIMATION OF THE RUBBER ADSORBED LAYERS ON THE HYDROPHILIC AND THE HYDROPHOBIC SURFACE OF THE CARBON BLACK IN THE RUBBER	179
<b>Г.И. Раздьяконова, Е.А.Стрижак, Т.Ю.Цибулько, Е.А. Киселёва</b> О ВЗАИМОСВЯЗИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ РЕЗИН С НИМ	180
<b>G.I. Razdiakonova, E.A. Strizhak, T.Yu. Tsibulko, E.A. Kiseleva</b> ABOUT INTERELLATION OF THE CARBON BLACK HYDROPHILICITY AND THE SURFACE ENERGY OF RUBBERS WITH IT	181
<b>О. В. Беляева, Т.А. Краснова</b> ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЯМИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА АДСОРБЦИЮ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	182
<b>O.V. Belyaeva, T.A. Krasnova</b> EFFECT OF THE SURFACE CONDITION OF THE ACTIVATED CARBONS MODIFIED BY OXIDIZERS ON ADSORPTION ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING NITROGEN	183
<b>А.В. Бервено, В.П. Бервено</b> ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТОВ ГОРЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ТЕРМОДЕСОРБОМЕТРИИ	184

<b>A. Berveno, V. Berveno</b> FEASIBILITY STUDY OF PRODUCTION OF CARBON MOLECULAR SIEVES FROM ANTHRACITES OF GORLOVSKOYE FIELD AND THEIR PROPERTIES ACCORDING TO GAS CHROMATOGRAPHY AND THERMAL DESORPTION DATA	185
<b>Georgina C. Laredo*, Jesús O. Marroquín and Jesús Castillo</b> ADSORPTION EQUILIBRIUM AND KINETICS OF BENZENE AND CYCLOHEXANE ON A POLYVINYLIDENE CHLORIDE-BASED CARBON MOLECULAR SIEVE IN LIQUID PHASE	186
<b>Н. Сыч, А. Пузий, М. Ковтун, Р. Ксю, Ф. Ли, Н. Цыба</b> ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АНТРАЦИТА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ЕГО АКТИВИРОВАНИЯ ВОДЯНЫМ ПАРОМ	187
<b>С.Д. Артамонова, А.М. Волощук, Т.П. Пуряева, А.А. Ширяев</b> СОПОСТАВЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АЗОТА ПРИ 77 К, С РЕНТГЕНОВСКИМИ ДАНЫМИ	188
<b>S.D. Artamonova, A.M. Voloshchuk, T.P. Puryaeva, A.A. Shiryayev</b> COMPARISON OF PARAMETERS OF POROUS STRUCTURE OF CARBON ADSORBENTS DETERMINED FROM ADSORPTION ISOTHERMS OF NITROGEN VAPOURS AT 77 K AND X-RAY DATA	189
<b>И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе</b> АТОМНО-ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПО ДАНЫМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ	190
<b>I.I. Bardyshev, A.D. Mokrushin, V.A. Kotenev, A.Yu Tsvadze</b> THE ATOMIC-ELECTRON STRUCTURE OF THE MODIFIED CARBON NANOFIBRES SURFACE BY POSITRON ANNIHILATION	191
<b>Н.И. Богданович, Н.А. Макаревич, Г.В. Добеле</b> ФРАКТАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ	192
<b>N.I. Bogdanovich, N.A. Makarevich, G.V. Dobelev</b> FRACTAL DIMENSIONS OF SOME WOOD COMPONENTS	193
<b>Д.Е. Виткина, Е.И. Школьников, А. Вольперт, Г.В. Добеле</b> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ	194
<b>M. Visa, L. Isac</b> STUDIES OF THE WASTEWATER ADSORPTION ON ZEOLITE STRUCTURES SYNTHESIZED FROM WASTER FLY ASH	195
<b>В.В. Самонин, А.В. Чечевичкин</b> ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННО- КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА	196

<b>V.V. Samonin, A.V. Chechevichkin</b> PREPARATION OF HIGHLY EFFETIVE SORPTION-CATALYTIC MATERIALS BASED ON NATURAL ZEOLITES MODIFIED BY MANGANESE DIOXIDE	197
<b>И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, Б.И. Кутепов, А.Б. Бодрый</b> ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ H <sub>2</sub> S НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ А И X БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	198
<b>I.N. Pavlova, R.S. Ilibaev, B.I. Kutepov, A.B. Bodryj</b> CLEARING OF NATURAL GAS FROM H <sub>2</sub> S ON GRANULATED ZEOLITES A AND X BENDER FREE	199
<b>Б.И.Кутепов, И.Н.Павлова, О.С.Травкина, Р.С.Илибаев, В.А.Дроздов</b> КАТИОНООБМЕННЫЕ ФОРМЫ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ А И X БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ - СИНТЕЗ И СВОЙСТВА	200
<b>B.I. Kutepov, I.N. Pavlova, R.S. Ilibaev, O.S. Travkina, V.A. Drozdov</b> EXCHANGE FORMS OF GRANULATED ZEOLITE A AND X THE BINDER-FREE (BF)- SYNTHESSES AND PROPERTIES	201
<b>М.Б. Алехина, С.Л. Ахназарова, И.Ю. Антонова, Т.В. Конькова</b> АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА X ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА	202
<b>M.B. Alekhina, S.L. Ahnazarova, I.J. Antonova, T.V. Konkova</b> ACTIVATION OF TYPE X ZEOLITES FOR AIR SEPARATION	203
<b>Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков</b> ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ НА ЦЕОЛИТЕ CaA	204
<b>N.A. Eltekova, Yu.A. Eltekov</b> NEGATIVE ADSORPTION OF HYDROGEN AND HELIUM ON ZEOLITE CaA	205
<b>О.В. Филистеев, А.В. Шаров, Б.С. Воронцов</b> ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ (НА ОСНОВЕ ТЭОС)	206
<b>O.V. Filisteev, A.V. Sharov, B.S. Vorontsov</b> INFLUENCE OF THERMOVACUUM HANDLING ON SORPTION PROPERTIES OF THE SILICA GELS RECEIVED ON SOL-GEL METHOD (ON THE BASIS OF TEOS)	207
<b>О.П. Ткаченко, Л.М. Кустов, Н.К. Шония, М.С. Лагутова, О.Я. Таякина, Т.М. Рощина</b> АДСОРБЦИЯ АЦЕТОНИТРИЛА НА ФТОРИРОВАННЫХ ЛИОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПРИВИВКИ	208
<b>O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, N.K. Shoniya, M. S. Lagutova, O.Ya. Taya- kina, and T.M. Roshchina</b> ADSORPTION OF ACETONYTRILE ON FLUORINATED LYOPHOBIC SILICAS WITH VARIED GRAFTING DENSITY	209
<b>А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова, Н.Ф. Пономарева, В.Д. Буханов, Е.А. Соловьёва</b>	

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ	210
<b>I.V. Melnyk, R.P. Pogorilyi, V.M. Kochkodan, Yu.L. Zub</b> REMOVAL OF HEAVY METALS IONS FROM WATER WITH ADSORPTIVE MEMBRANES	211
<b>А.А. Яковлева, Во Дай Ту</b> УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ	212
<b>A.A. Yakovleva, Vo Dai Tu</b> THE STABILITY OF CLAY MINERAL SUSPENSIONS BASED ON SOME DEPOSITS OF THE IRKUTSK REGION	213
<b>О.А. Камалин, А.В. Степанян, А.В. Саргсян, В.А. Саркезиан, Т.О. Ка- малян</b> ОСОБЕННОСТИ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЕМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	214
<b>О.А. Kamalian, A.V. Stepanyan, A.V.Sargsyan, V.A. Sarkeziyan, T.O. Ka- malian</b> THE FEATURES OF THE TEXTURE CHARACTERISTICS OF SILICAS RECEIVED WITH SOL-GEL METHOD IN ALTERNATING MAGNETIC FIELD	215
<b>Н.К. Шония, Т.М. Рощина, О.Я. Таякина, А.Ю. Fadeev, F. Bernardoni,</b> ПРИРОДА МОЛЕКУЛ АДСОРБАТОВ И КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В ПОРАХ ЛИОФОБИЗОВАННОГО МЕЗОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА	216
<b>N.K. Shoniya, T.M. Roshchina, O.Ya. Tayakina, A.Y. Fadeev, F. Bernardoni</b> NATURE OF MOLECULES OF ADSORBATES AND CAPILLARY CONDENSATION IN PORES OF LYOPHOBIC MESOPOROUS ADSORBENT	217
<b>А.В. Шаров, О.В. Филистеев</b> ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ СИЛИКАГЕЛЕЙ	218
<b>A.V. Sharov, O.V. Filisteev</b> THE PROLYTIC PROPERTIES OF THE SILICA GELS MODIFIED BY MONOCOLAMINE	219
<b>С.З. Муминов</b> ДЕФОРМАЦИЯ Со-МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА	220
<b>S.Z. Muminov, D.A. Khandamov</b> HEATS OF <i>n</i> -HEXANE AND <i>n</i> -HEPTANE VAPOR ADSORPTION ONTO POLYHYDROXYALUMINUM MONTMORILLONITE	221
<b>Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОНКУРИРУЮЩЕЙ СОРБЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДЫ МИНЕРАЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ	222
<b>N.A. Khodosova, L.I. Belchinskaya</b>	



KINETIC FEATURES OF COMPETITIVE SORPTION OF FORMALDEHYDE AND WATER IN MINERAL SORBENTS	223
<b>О.Ю. Стрельникова, Л.И. Бельчинская, Н.А. Ходосова, В.Ю. Хохлов, Лы Тхи Иен</b> ГИДРАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ	224
<b>O.Yu. Strelnikova, L.I. Belchinskaya, N.A. Khodosova, V.Yu. Khokhlov, Ly Thi Yen</b> HYDRATION PROPERTIES OF NATURAL AND MODIFIED SORBENTS	225
<b>Лы Тхи Иен, В.Ю. Хохлов, Л.И. Бельчинская</b> ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КАТИОНООБМЕННОГО КОМПЛЕКСА И СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА ПРИ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ	226
<b>Lu Thi Yen, V.Yu. Khokhlov, L.I. Belchinskaya</b> THE CHANGE IN CATION EXCHANGE COMPLEX AND SORPTION CAPACITY OF NATURAL SORBENT IN ACID AND ALKALINE ACTIVATION	227
<b>В.П. Горшунова, А.Н. Лукин, С.С. Шмакова</b> О МЕХАНИЗМЕ СОРБЦИИ АММИАКА НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ РАЗНОЙ ПОРИСТОСТИ	228
<b>V.P. Gorshunova, A.N. Lukin, S.S. Shmakova</b> ABOUT AMMONIA SORPTION MECHANISM ON SURFACE OF THERMOCHEMICALLY MODIFIED SILICA GELS OF DIFFERENT POROSITY	229
<b>И.В. Лагута, О.Н. Ставинская, П.А. Кузема, О.А. Казакова</b> СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И $\alpha$ - ТОКОФЕРОЛА НА ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ	230
<b>I.V. Laguta, O.N. Stavinskaya, P.A. Kuzema, O.A. Kazakova</b> COADSORPTION OF ASCORBIC ACID AND $\alpha$ -TOCOPHEROL ON HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC SILICAS	231
<b>Т.М. Рошина, Н.К. Шония, М.С. Лагутова</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 5-ДИХЛОРО(ГЕКСАМЕТИЛТРИСИЛОКСАНОМ	232
<b>T.M. Roshchina, N.K. Shoniya, M.S. Lagutova</b> ADSORPTION PROPERTIES OF SILICAS MODIFIED WITH 1,5-DICHLORO(HEXAMETHYLTRISILOXANE)	233
<b>Г.Р. Юрченко, А.К. Матковский, Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, Ю.Л. Зуб</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОСТИКОВЫХ ПОЛИСИЛ- СЕСКВИОКСАНОВЫХ СОРБЕНТОВ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АМИНО-, МЕРКАПТО - И ФОСФОНОВЫМИ ГРУППАМИ	234
<b>G.R. Yurchenko, A.K. Matkovsky, N.V. Stolyarchuk, I.V. Melnyk, and Yu.L. Zub</b>	

ADSORPTION PROPERTIES OF BRIDGED POLYSILSESQUOXANE SORBENTS FUNCTIONALIZED BY AMINO-, MERCAPTO-, AND PHOSPHONIC GROUPS	235
<b>А.А. Прибылов, С.З. Муминов, И.А. Калининкова, Л.Г. Шеховцова, О.К. Красильникова</b> АДСОРБЦИЯ Ar, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> НА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ РАЗЛИЧНЫХ ИОНООБМЕННЫХ ФОРМ	236
<b>A.A. Pribilov, S.Z. Muminov*, I.A. Kalinnikova, L.G. Shekhovtzoza, O.K. Krasilnikova</b> Ar, CO <sub>2</sub> , and N <sub>2</sub> ADSORPTIONS ON THE LAYRED SILICATES OF DIFFERENT ION EXCHANGED FORMS	237
<b>Н.А. Эльтекова, Ю.А. Эльтеков, А.Ю. Эльтеков.</b> ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ	238
<b>N.A.Eltekova, Yu.A.Eltekov, A.Y.Eltekov</b> NEGATIVE ADSORPTION OF MACROMOLECULES ON MESOPOROUSE SILICAS	239
<b>А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман</b> ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТКАНЕВЫЕ СОРБЕНТЫ С ИОННОЙ И ЭЛЕКТРОН-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ	240
<b>А.Я. Фридман А.Ю. Цивадзе, Н.П. Соколова, Е.М. Морозова, А. М. Во- лошук, Г.А. Петухова, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, И.Я. Полякова, В.Н. Титова, А.А. Явич</b> СОРБЕНТЫ С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ СО СЛОЯМИ ЦИКЛАМОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОПРОВОДНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ	241
<b>В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе</b> ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА ОКСИГЕНАЦИЮ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛ- ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Fe-Cr-O С ГРАНУЛЯРНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	242
<b>V.A. Kotenev , A.Ju. Tsivadze</b> EFFECT OF ELECTROCONTACT ACTIVATION ON LOW- TEMPERATURE OXYGENATION AND OXIDATION OF Fe-Cr-O BASED METAL-OXIDE FILMS WITH GRANULAR POROUS STRUCTURE	243
<b>В.М. Гелис, В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, Ю.В. Шумилова, Е.А. Коз- литин</b> СОВРЕМЕННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ АКТИНИДОВ ИЗ РАСТВОРОВ	244
<b>V.M. Gelis, V.V.Milyutin, N.A. Nekrasova, Yu.V. Shumilova, E.A. Kozlitin</b> MODERN ION EXCHANGE MATERIALS FOR ACTINIDE ISOLATION AND SEPARATION FROM SOLUTION	245
<b>Е.К. Папынов, В.А. Авраменко</b> ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МАКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ	

МЕТАЛЛОВ	246
<b>Е.К. Папунов, V.A. Avramenko</b> TEMPLATE SYNTHESIS OF MACROPOROUS SORBENTS AND CATALYSTS ON THE BASIS OF TRANSITION METAL OXIDES	247
<b>О.К. Красильникова, Т.Ю. Гранкина, В.Н.Симонов</b> ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПОЛИМЕРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ	248
<b>О.К. Krasilnikova, T.Yu. Grankina, V.N. Simonov</b> THE VOLUME SWELLING OF POLYMERS CAUSED BY WATER VAPORS SORPTION	249
<b>М.А. Ульянова, Е.Е. Ломовцева, И.Н. Шубин, И.С. Ларионова</b> ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	250
<b>М.А. Ulianova, E.E. Lomovtseva, I.N. Shubin, I.S. Larionova</b> ORGANOMINERAL SORBENTS MODIFIED BY CARBON NANOTUBES	251
<b>Ю.Л.Зуб</b> ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ	252
<b>Yu.L. Zub</b> FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SORBENTS	253
<b>Murad AlSawalha, Frank Roessner, Lyudmila Novikova, Larissa Bel'chinskaya</b> ASSESSMENT OF ACIDITY OF JORDANIAN CLAYS BY MEANS OF TPD-NH <sub>3</sub> AND MBOH CONVERSION	254
<b>W.C. Souza, J.P.M. Miguens, H.L. Corrêa, M.A.G. Figueiredo</b> EVALUATION OF THE USE OF SOLIDS WASTE GENERATED IN THE ACTIVITIES OF EXPLORATION AS ADSORBENTS FOR TREATMENT OF OIL DERIVATIVES	255
<b>A. Duta, D. Lucaci</b> ADSORPTION SUBSTRATES OF SAWDUST FOR ADVANCED WASTEWATER TREATMENT	256
<b>M. Visa, L. Andronic, A. Duta</b> ADSORPTION MECHANISMS OF HEAVY METALS AND SURFACTANTS ON FLY ASH WITH MODIFIED SURFACE CHANGE	257
<b>О.К. Красильникова, Н.В. Стерхов, Р.С. Борисов, Н.В. Серебрякова, Е.В. Хозина, Т.Ю. Гранкина</b> ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ 4,6-ДИМЕТИЛ-ДИБЕНЗОТИОФЕНА МИНЕРАЛЬНЫМИ КОМПОЗИТНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	258
<b>О.К. Krasilnikova, N.V. Sterkhov, P.S. Borisov, N.V. Serebryakova, E.V. Khozina, T.Y. Grankina</b> OXIDATIVE ADSORPTION OF 4,6-DIMETHYL-DIBENZOTHIOPHENE BY MINERAL COMPOSITE ADSORBENTS	259
<b>С.А. Боровикова, Л.Д. Белякова, Л.Н. Коломиец, А.О. Ларионова, Г.Г. Муттик</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗНОЙ	

ПРИРОДЫ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	260
<b>S.A. Borovikova, L.D. Belyakova, L.N. Kolomiets, A.O. Larionova, G.G. Muttik</b> ADSORPTION PROPERTIES OF NANOMATERIALS OF DIFFERENT NATURE DATA OF GAS CHROMATOGRAPHY	261
<b>Е.А. Чиркова, Б. Андерсонс, И. Андерсоне</b> СОРБЦИЯ ПАРОВ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ	262
<b>E. Chirkova, B. Andersons, I. Andersone</b> VAPOUR SORPTION AS A METHOD FOR EVALUATING THE SURFACE ENERGY OF THERMALLY TREATED WOOD	263
<b>Д.В. Филиппов, М.В. Улитин, А.В. Кравченко, А.А. Меркин</b> КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ И КАТАЛИЗАТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ДОБАВКИ ПРОМОТОРА	264
<b>D.V. Filippov, M.V. Ulitin, A.V. Kravchenko, A.A. Merkin</b> THE ACID-BASE AND ADSORPTION PROPERTIES OF THE SKELETON NICKEL AND THE CATALYST WITH THE PROMOTER ADDITIVES	265
<b>А.В. Барбов, М.В. Шепелев, М.В. Улитин</b> ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФОРМ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	266
<b>A.V. Barbov, M.V. Shepelev, M.V. Ulitin</b> THERMODYNAMICS OF INDIVIDUAL FORMS HYDROGEN ADSORPTION ON NICKEL IN INDIVIDUAL AND BINARY SOLVENTS	267
<b>М.Г. Поздеева, Т.О. Рябухова, Н.А. Окишева, В.М. Седелкин</b> АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН	268
<b>M.G. Pozdeeva, T.O. Ryabuhova, N.A. Okisheva, V.M. Sedelkin</b> ADSORPTION PROPERTIES OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES	269
<b>Ю.А. Вдовин, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин, М.В. Улитин</b> ОБРАТИМОСТЬ АДСОРБЦИИ СУЛЬФИД-ИОНОВ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА	270
<b>Yu.A. Vdovin, D.A. Prozorov, M.V. Lukin, M.V. Ulitin</b> THE REVERSIBILITY OF ADSORPTION OF SULFIDE IONS AT A CONTROLLED DEACTIVATION OF SKELETAL NICKEL CATALYST	271
<b>Н.Н. Кривенко, Ю.Н. Сорокина, А.И. Ситников, И.Л. Кузнецов</b> ДРОБНАЯ СОРБЦИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ВОЛОКНИСТОМ АНИОНИТЕ ФИБАН А-6	272
<b>N. Krivenko, J. Sorokina, A. Sitnikov, I. Kuznetsov</b> FRACTIONAL SORPTION OF COLOURS ON FIBROUS ANION EXCHANGER FIBAN A-6	273
<b>С.Н. Ланин, А.А. Банных, А.Е. Виноградов, Н.В. Ковалева, Ю.И. Русняк</b>	

СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> И НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ	274
<b>S.N. Lanin, A.A. Bannikh, A.E. Vinogradov, N.V. Kovaleva, U.I. Rusnyak</b> COMPARISON OF ADSORPTION PROPERTIES OF $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND NICKEL COMPOSITES BASED ON THE OXIDE	275
<b>С.Н. Ланин, Т.Д. Хохлова, Е.В. Власенко, А.Е. Виноградов, К.С. Ланина</b> АДСОРЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Cu(I)-, Cu(II)- И Ni(II)-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ	276
<b>S.N. Lanin, T.D. Khokhlova, E.V. Vlasenko, A.E. Vinogradov, K.S. Lanina</b> ADSORPTION PROPERTIES OF Cu(I)-, Cu(II)- AND Ni(II)-CONTAINING COMPOSITES	277
<b>Т.В. Смотрина, Л.П. Кулакова, И.А. Николаев</b> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ДЕСОРБЦИИ НА СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ЦЕЛЛЮЛОЗА – ВОДА	278
<b>T.V. Smotrina, L.P. Kulakova, I.A. Nikolaev</b> THE INFLUENCE OF DESORPTION CONDITIONS ON THE STATE OF CELLULOSE-WATER SYSTEM	279
<b>Н.И. Сотникова, С.Г. Киреев, В.М. Мухин, В.Н. Клущин, С.Н. Ткаченко</b> ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОПКАЛИТА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ	280
<b>N.I. Sotnikova, S.G. Kireev, V.M. Mukhin, V.N. Klushin, S.N. Tkachenko</b> TEXTURE CHARACTERISTICS OF NOPCALITE AND ITS COMPONENTS	281
<b>Р.Н. Куклин, В.В. Емец</b> АССОЦИИРОВАННЫЕ С АДСОРБЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ	282
<b>R.N. Kuklin, V.V. Emets</b> ELECTRONIC RESONANCES AT METAL SURFACES ASSOCIATED WITH ADSORPTION	283
<b>А.А. Яковлева, Е.В. Кудрявцева, М.А. Бочарова</b> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОННО - АКТИВНОГО ПАВ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ ТАЛЬКА	284
<b>A.A. Yakovleva, E.V. Kudryavtseva, M.A. Bocharova</b> THE INFLUENCE OF CATIONIC SURFACTANT CONCENTRATIONS ON THE PARTICLE SIZE OF TALC	285
<b>А.А. Яковлева, Чьонг Суан Нам, Ле Мань Линь</b> АДСОРБЦИЯ N-ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА НА ТАЛЬКЕ ОНОТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	286
<b>A.A. Yakovleva, Truong Xuan Nam, Le Manh Linh</b> SETYLPYRIDINE CHLORIDE ADSORPTION ONTO TALC OF ONOTSK DEPOSIT	287
<b>И.И. Бардышев</b> ПОЗИТРОННАЯ АННИГИЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ АТОМНО-ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ	

АДСОРБЕНТОВ	288
<b>I.I. Bardyshev</b> POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY FOR ATOMIC-ELECTRON STRUCTURE OF ADSORBENTS STUDY	289
<b>И.А. Кировская</b> НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InSb–CdS	290
<b>I.A. Kirovskaya</b> NEW ADSORBENTS ON THE BASIS OF InSb-CdS SYSTEM	291
<b>И.А. Кировская</b> АДСОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (InSb) <sub>x</sub> (CdS) <sub>1-x</sub>	292
<b>I.A. Kirovskaya</b> ADSORPTION AND ELECTROPHYSICAL RESEARCHES OF SOLID SOLUTIONS (InSb) <sub>x</sub> (CdS) <sub>1-x</sub>	293
<b>И.И. Михаленко, А.И. Пылинина</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ M <sup>+2</sup> /ZrO <sub>2</sub> , M <sup>+2</sup> -NZP МЕТОДАМИ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА	294
<b>I.I. Mikhailenko, A.I. Pylinina</b> STUDY OF ACID'S CENTERS OF M <sup>+2</sup> /ZrO <sub>2</sub> or M <sup>+2</sup> -NZP BY METHODS OF SELECTIVE ADSORPTION AND CATALYSIS	295
<b>В.Н. Симонов, О.К. Красильникова, Н.Л. Матисон</b> МУЛЬТИРЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК	296
<b>V.N. Simonov, O.K. Krasilnikova, N.L. Matison</b> MULTIRESONANCE METHODS OF INVESTIGATION OF THIN POLYMER FILMS	297
<b>И.В. Солдатова, В.А. Котенев</b> ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СМЕСЯХ МЕТАНА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НЕОНА И АРГОНА	298
<b>I.V. Soldatova, V.A. Kotenev</b> FORMATION OF POLYMER FILMS ON SILICON SUBSTRATES IN GLOW-DISCHARGE PLASMA IN MIXTURES OF METHANE WITH VARIOUS CONTENT OF NEON AND ARGON	299
<b>А.К. Буряк, А.Ю. Эльтеков</b> ПОВЕДЕНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ Веществ на межфазной границе	300
<b>A.K. Buryak, A.Y. Eltekov</b> INTERFACIAL BEHAVIOR OF NONIONIC SURFACTANT STUDIED BY CHROMATOGRAPHY	301
<b>Д.Л. Тытик, А.А. Ревина, О.В.Суворова, В.И. Кузьмин, А.Ф. Гадзаов, Д.К. Белашенко, А.Н. Сиренко</b> ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ,	

СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ	302
<b>D.L. Tytik, A.A. Revina, O.V. Suvorova, V.I. Kuzmin, A.F. Gadzaov, D.K. Belashchenko, A.N. Sirenko</b> PARAMETRIC RESONANCE IN THE SYSTEM OF REVERSE MICELLES CONTAINING NANOPARTICLES OF ARGENTUM. COMPUTER SIMULATION AND EXPERIMENT	303
<b>И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова, Е.В. Копорулина, В.Г. Артемов, В.Д. Травкин</b> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИОДНО-ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ	304
<b>I.Zh. Bunin, I.A. Khabarova, E.V. Koporulina, V.G. Artemov, V.D. Travkin</b> APPLICATION OF DIODE LASER SPECTROSCOPY TO ANALYSIS OF STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF SULFIDE MINERALS	305
<b>Т.Г. Мовчан, Е.В. Плотникова</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БРОМИДА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ	306
<b>T.G. Movchan, E.V. Plotnikova</b> PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AQUEOUS SOLUTIONS OF THE BROMIDE CETYLTRIMETYLAMMONIUM	307
<b>Е.В. Афонина, В.И. Исаева, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов</b> ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АЗОТА НА КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМАХ MOF-5/КАЛИКС[4]АРЕН	308
<b>E.V. Afonina, V.I. Isaeva, G.I. Kapustin, L.M. Kustov</b> INVESTIGATION OF N <sub>2</sub> ADSORPTION ON THE MOF-5/CALIX[4]ARENE MATERIALS	309
<b>Е.И. Поварова, А.И. Пылинина, И.И. Михаленко</b> АДСОРБЦИОННОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ПИРИДИНОМ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Na <sub>(1-2x)</sub> M <sub>x</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	310
<b>E.I. Povarova, A.I. Pylinina, I.I. Mikhailenko</b> ADSORPTION TESTING BY PYRIDIN OF SURFACE ACIDITY OF PHOSPHATE CATALYSTS Na <sub>(1-2x)</sub> M <sub>x</sub> Zr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	311
<b>М.В. Зильберман, Н.Б. Ходяшев</b> ЭЛЕКТРОНО-ИОННООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА МЕДИ	312
<b>M.V. Zilberman, N.B. Hodyashev</b> ELECTRON ION – EXCHANGE MEMBRANES ON THE BASIS OF COOPER FERROCYANIDE	313
<b>А.А. Ревина, М.А. Кузнецов, С.А. Бусев, В.И. Золотаревский</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ РУТЕНИЯ И РОДИЯ В ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ	314
<b>A.A. Revina, M.A. Kuznetsov, S.A. Busev, V.I. Zolotarevski</b> PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ABSORPTION ACTIVITY OF	

RUTHENIUM AND RHODIUM NANOPARTICLES IN REVERSE MICELLAR SOLUTIONS	315
<b>Г.Н. Дударева, Нгуен Нгок Ань Туан, Ю.С. Сырых, Е.Г. Филатова</b> СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ	316
<b>G.N. Dudareva, Nguyen Ngoc Anh Tuan, Yu.S. Syrykh, E.G. Filatova</b> THE SORPTION EXTRACTION OF NICKEL FROM RECYCLED SOLUTIONS OF NICKELIZING	317
<b>М.О. Сергеев, А.Ю. Антонов, К.Ф. Нуртдинова, О.А. Боева, А.А. Ревина</b> ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ АДСОРБЕНТА ЗА СЧЁТ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ	318
<b>М.О. Sergeev, A.Yu. Antonov, K.F. Nurtidinova, O.A. Boeva, A.A. Revina</b> CHANGE OF SUPERFICIAL PROPERTIES OF THE ADSORBENT AT THE EXPENSE OF MODIFYING BY NANOPARTICLES OF METALS	319
<b>Д.М. Курмашева, П.О. Капралов, В.Г. Артёмов</b> БЫСТРЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПОРИСТЫХ СРЕДАХ	320
<b>Д.М. Kurmasheva, P.O. Kapralov, V.G. Artemov</b> FAST METHOD FOR MEASURING ADSORPTION ISOTHERMS OF WATER VAPOR ON POROUS MEDIA	321
<b>С.Д. Колосенцев, А.В. Коробейникова, Г.В. Подплетнева, В.С. Астахов</b> СОРБЦИОННО-ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ОБЛЕГЧЕННЫХ РЕСПИРАТОРОВ	322
<b>S. Kolosencev, A. Korobeynikova, G. Podpletneva, V. Astakhov</b> ADSORBENT FILTER MATERIALS FOR FILTERING LIGHT WEIGHT PORTABLE FACEPIECE RESPIRATORS	323
<b>И.В. Вороныук, Т.В. Елисеева</b> ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ НИЗКООСНОВНЫХ АНИОНООБМЕННИКОВ ПРИ СОРБЦИИ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	324
<b>I.V. Voronyuk, T.V. Eliseeva</b> CHANGES IN SURFACE MORPHOLOGY OF WEAK BASE ANION-EXCHANGER GRANULES AFTER THE ALDEHYDES SORPTION FROM AQUEOUS MEDIA	325
<b>А.А. Ревина, С.А. Бусев, А.Н. Пономарев, А.И. Калиничев</b> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В ПЕРФТОРИРОВАННУЮ СУЛЬФОКАТИОНИТОВУЮ МЕМБРАНУ МФ-4СК	326
<b>A. Revina, S. Busev, A. Ponomarev*, A. Kalinitchev</b> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В ПЕРФТОРИРОВАННУЮ СУЛЬФОКАТИОНИТОВУЮ МЕМБРАНУ МФ-4СК	327
<b>Д.В. Байгозин, Л.М. Иванюха, А.Г. Митилинцос</b> ИЗУЧЕНИЕ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕДИ (II) И	



СВИНЦА (II) НА ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	328
<b>D.V. Baygozin, L.M. Ivanyukha, A.G. Mitilineos</b> STUDY OF COPPER (II) AND LEAD (II) COMPETITIVE ADSORPTION ONTO ION-EXCHANGE ADSORBENTS OF VARIOUS NATURE	329
<b>Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, Д.А. Бограчев</b> СОРБЦИОННО – ЕМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ВЫСОКОЙ ЕМКОСТИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА	330
<b>Yu.M. Volfkovich, A.A. Mikhailin, D.A. Bograchev</b> SORPTION – CAPACITANCE PROPERTIES OF SUPERCAPACITOR ELECTRODES WITH HIGH CAPACITY ON THE BASED OF ACTIVATED CARBON	331
<b>Т.М. Рощина, Н.К. Шония, О.Я. Таякина, О.П. Ткаченко, Л.М. Кустов, F. Bernardoni, A.Y. Fadeev</b> ПЛОТНОСТЬ ПРИВИВКИ И АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ФТОРИРОВАННЫХ ЛИОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ	332
<b>T.M. Roshchina, N.K. Shoniya, O.Ya. Tayakina, O.P. Tkachenko, L.M. Kustov, F. Bernardoni, and A.Y. Fadeev</b> GRAFTING DENSITY AND VAPOR ADSORPTION OF HYDROCARBONS ON FLUORINATED LYOPHOBIC SILICAS	333
<b>Л.П. Бондарева, В.Ф. Селеменев</b> ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНООБМЕННИКАХ	334
<b>L.P. Bondareva, V.F. Selemeney</b> FEATURES OF ALIPHATIC AMINOACIDS SORPTION ON HELATING ION EXCHANGERS	335
<b>Т.Д. Хохлова, Н.А. Зубарева</b> АДСОРБЦИЯ ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА АМИНОКРЕМНЕЗЕМЕ И ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ. СВОЙСТВА Au(III) и Au(0)-КОМПОЗИТОВ	336
<b>T.D. Khokhlova, N.A. Zubareva</b> ADSORPTION OF GOLDHYDROCHLORIC ACID ON AMINOSILICA AND ALUMINA. PROPERTIES OF Au (III) AND Au (0) COMPOSITES	337
<b>К.Е. Полунин, И.А. Полунина, А.В. Ларин</b> АДСОРБЦИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГИДРОКСИСТИЛЬБЕНОВ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ	338
<b>K.E. Polunin, I.A. Polunina, A.V. Larin</b> ADSORPTION OF PHYSIOLOGICAL ACTIVE HYDROXYSTILBENES FROM NON-AQUEOUS SOLUTIONS ON SILICA	339
<b>В.В. Набиулин, А.В. Твардовский, А.А. Фомкин</b> ОПИСАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ	340

<b>V.V. Nabiulin, A. A. Fomkin, and A.V. Tvardovskiy</b> DESCRIPTION OF ADSORPTIVE DEFORMATION OF MICROPOROUS ADSORBENT	341
<b>M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, L.E. García-Díaz, C. Ania, M.A. Montes</b> REMOVAL OF REACTIVE BLACK 5 BY ADSORPTION ON CARBON BLACK	342
<b>СОДЕРЖАНИЕ / CONTENT</b>	343
<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	369
<b>AUTHOR INDEX</b>	377

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авраменко В.А.	50, 246
Авдеева Л.Н.	164
Алехина М.Б.	202
Андерсоне И.	262
Андерсонс Б.	262
Аникеева И.В.	94
Антонов А.Ю.	318
Антонова И.Ю.	202
Анучин К.М.	26
Аристов Ю.И.	44
Артамонова С.Д.	188
Артёмов В.Г.	70, 304, 320
Архипов Р.В.	106
Астахов В.С.	322
Афонина Е.В.	308
Афонина Т.Ю.	36, 110
Ахназарова С.Л.	202

Байгозин Д.В.	328
Бакланова О.Н.	100, 104
Банных А.А.	274
Барбов А.В.	266
Бардышев И.И.	190, 241, 288
Белащенко Д.К.	302
Бельчинская Л.И.	222, 224, 226
Беляева О.В.	182
Белякова Л.Д.	260
Бервено А.В.	184
Бервено В.П.	184
Берингер Б.	146
Богданович Н.И.	192
Бограчев Д.А.	330
Бодрый А.Б.	198
Боева О.А.	318
Бондарева Л.П.	334
Борисов Р.С.	258
Боровикова С.А.	260
Бочарова М.А.	284
Буждакова Х.	162
Бунин И.Ж.	304
Буряк А.К.	48, 140, 300
Бусев С.А.	314, 326
Бутырская Е.В.	34
Буханов В.Д.	210
Быков Г.Л.	136

Ван Нгуен.	72
Варшавский В.Я.	138
Вдовин Ю.А.	270
Везенцев А.И.	210
Веретина М.В.	154
Вещева Е.Н.	144
Викарчук В.М.	162, 163
Виноградов А.Е.	72, 274, 276
Виткина Д.Е.	194
Власенко Е.В.	276
Власов А.И.	28
Во Дай Ту	212
Волков А.А.	70
Воловичева Н.А.	210
Волошук А.М.	40, 58, 188, 241
Вольперт А.	194
Вольфович Ю.М.	330
Воробьев-Десятовский Н.В.	166
Воронцов Б.С.	206
Воронюк И.В.	

Гадзаов А.Ф.	302
Гвоздева Е.Е.	32
Гелис В.М.	52, 54, 244
Глазунова И.В.	154, 160
Годовиков И.А.	24
Годовикова Т.С.	96, 104
Голубев А.Г.	126
Горбунов А.М.	241
Горшунова В.П.	228
Гранкина Т.Ю.	86, 248, 258
Гребенников С. Ф.	78, 166
Гуляева Т.И.	138
Гурьянов В.В.	62, 166

Даванков В.А.	158
Давыдов В.Я.	66
Даниленко А.М.	96
Дмитриенкова А.Г.	150
Добеле Г.В.	192, 194
Домрачева В.А.	142, 144
Дроздов В.А.	138, 200
Дубинина Л.А.	62
Дударев В.И.	118
Дударева Г.Н.	316
Дударева О.В.	36, 110

Елисеева Т.В.	324
---------------	-----

Емец В.В.	282
Ершов Б.Г.	136
Жердев А.А.	120
Захарова М.В.	138
Зильберман М.В.	312
Золотаревский В.И.	314
Зуб Ю.Л.	234, 254
Зубарева Н.А.	336
Ибрагимова Р. И.	78, 166
Иванов А.А.	106
Иванюха Л.М.	328
Илибаев Р.С.	198, 200
Исаева В.И.	308
Исмаилова М.Г.	114, 116
Казакова О.А.	230
Калашникова Е.В.	66
Калинникова И.А.	158, 236
Калиничев А.И.	326
Камалян О.А.	214
Камалян Т.О.	214
Картель Н.Т.	21
Капралов П.О.	70, 320
Капустин Г.И.	308
Киреев С.Г.	102, 280
Кировская И.А.	290, 292
Киселева Е.А.	174, 176, 178, 180
Клушин В.Н.	280
Кнорре Д.Г.	104
Княжева О.А.	100
Ковалева Н.В.	274
Коваленко Т.А.	164
Ковтун М.	187
Козлитин Е.А.	52, 56, 244
Коломиец Л.Н.	260
Колосенцев С.Д.	80, 322
Комаров В.Н.	32
Кондакова О.А.	118
Конькова Т.В.	202
Копорулина Е.В.	304
Коробейникова А.В.	322
Королькова С.В.	210
Котенев В.А.	190, 242, 298
Кохановская О.А.,	168, 170, 172

Кравченко А.В.	264
Красильникова О.К.	86, 106, 236, 248, 258, 296
Краснова Т. А.	182
Кривенко Н.Н.	272
Крюченкова Н.Г.	24, 26
Кряжев Ю.Г.	88, 94, 138
Ксю Р.	187
Кубышкин С. А.	166
Кудрявцева Е.В.	36, 284
Кузема П.А.	230
Кузнецов И.Л.	272
Кузнецов М.А.	314
Кузнецова Е.С.	48, 140
Кузнецова Т.А.	24, 26,
Кузьмин В.И.	302
Куклин Р.Н.	282
Кулакова Л.П.	278
Кулькова Т.А.	152
Курилкин А.А.	102
Курмашева Д.М.	320
Кустов Л.М.	208, 308, 332
Кутепов Б.И.	198, 200
Кучеров А.В.	18,

Лавренов А.В.	98
Лагута И.В.	230
Лагутова М.С.	208, 232
Ланин С.Н.	72, 274, 276
Ланина К.С.	276
Ларин А.В.	60, 146, 150, 152, 338
Ларионова А.О.	260
Ларионова И.С.	250
Ле Мань Линь	286
Лескин А.А.	70
Ли Ф.	187
Лихолобов В.А.	96, 98, 100, 104
Ломовцева Е.Е.	250
Лукин А.Н.	228
Лукин М.В.	270
Лы Тхи Иен	224, 226

Макаревич Н.А	30, 192
Матвиенко А.С.	18
Матисон Н.Л.	296
Матковский А.К.	234
Мельник И.В.	234
Меркин А.А.	264
Милютин В.В	52, 244

Минаева Л.А.	118
Митилинеос А.Г.	328
Михалин А.А.	330
Михаленко И.И.	294, 310
Мокрушин А.Д.	190
Мовчан Т.Г.	306
Морозова Е.М.	241
Муминов С.З.	220, 236
Муттик Г.Г.	260
Мухин В.М.	102, 134, 280

Набиулин В.В.	112, 341
Нгуен Нгок Ань Туан	316
Некрасова Н.А.	244
Нечаева Л.С.	34
Николаев И.А.	278
Никонова В.Ю.	82
Нуртдинова К.Ф.	318

Оздобихин Л.М.	118
Окишева Н.А.	268
Окунев Б.Н.	44

Павлова И.Н.	198, 200
Папынов Е.К.	246
Патрикеев А.В.	86
Петракова И. С.	100
Петренко Т.П.	162, 163
Петухова Г.А.	40, 62, 136, 154, 160, 241
Пичугина Д.А.	72
Плотникова Е.В.	306
Поварова Е.И.	310
Погосян А.С.	86, 106
Подвизников М.Л.	82, 124, 126
Подплетнева Г.В.	322
Поздеева М.Г.	268
Полунин К.Е.	338
Полунина И.А.	338
Полякова И.Я.	241
Пономарев А.Н.	326
Пономарева Н.Ф.	210
Попова Н.Н.	136
Потапов С.В.	108
Прибылов А.А.	158, 236
Прозоров Д.А.	270
Пузий А.	187
Пулин А.Л.	38, 108
Пуряева Т.П.	188

Пылинина А.И.	294, 310
Пьянова Л.Г.	96, 98, 100, 104
Раздьяконова Г.И.	168, 170, 172, 174, 176, 178, 180
Рандин О.И.	36, 110
Ревина А.А.	302, 314, 318, 326
Резанов И.В.	128
Рощина Т.М.	208, 216, 232, 332
Русанов А.И.	8
Русняк Ю.И.	274
Рябухова Т.О.	268
Саланов А.Н.	96
Самонин В.В.	82, 124, 126, 196
Саргсян А.В.	214
Саркезьян В.А.	214
Седанова А.В.	96, 98, 104
Седелкин В.М.	268
Селеменов В.Ф.	34, 334
Сергеев М.О.,	318
Сердюк Т.М.	48
Серебрякова Н.В.	86, 258
Симонов В.Н.	248, 296
Сиренко А.Н.	302
Ситников А.И.	272
Скирда В.Д.	106
Смирнов И.А.	108
Смотрина Т.В.	278
Соколова Н.П.	46, 241
Солдатова И.В.	298
Соловьева Е.А.	210
Солодовниченко В.С.	94
Сорокина Ю.Н.	272
Сотникова Н.И.	280
Спиридонов А.С.	18
Спиридонова Е.А.	124, 126
Спицын Б.В.	90
Ставинская О.Н.	230
Ставицкая С.С.	162, 163
Старков М.Н.	160
Степанян А.В.	214
Стерхов Н.В.,	258
Столярчук Н.В.	234
Стрелко В.В.	163
Стрельникова О.Ю.	224
Стрижак Е.А.	180
Стриженов Е.М.	38, 120
Суворова О.В.	302



Сурувикин В.Ф.	128
Сурувикин Ю.В.	128, 130
Сырых Ю.С.,	316
Сыч Н.В.	162, 163, 187
Тананаев И.Г.	136
Таякина О.Я.	208, 216, 332
Твардовский А.В.	341
Тимохина К.В.	130
Титова В.Н.	241
Тихонов В.И.	70
Ткаченко О.П.	208, 332
Ткаченко С.Н.	280
Товбин Ю.К.	12, 32
Толмачев А.М.	18, 24, 26
Травкин В.Д.	304
Травкина О.С.	200,
Трофименко С.И.	162, 163
Трусова В.В.	142
Тытик Д.Л.	302
Улитин М.В.	74, 264, 266, 270
Ульянова М.А.	250
Устинов Е.А.	20
Федоров Н.Ф.	80
Фёдорова А.А.	74
Филатова Е.Г.	316
Филистеев О.В.	206, 218
Филиппов Д.В.	264
Филоненко В.Ю.	154, 160
Филоненко Ю.Я.	154, 160
Фирсова Л.А.	54, 56, 76
Фиштнер С.	146
Фомкин А.А.	16, 38, 90, 109, 112, 120, 148, 341
Фридман А.Я.	240, 241
Хабарова И.А.	304
Харитонов В.П.	42
Харитонов О.В.	54, 56, 76
Ходосова Н.А.	222, 224
Ходяшев Н.Б.	312
Хондарь Г.О.	18
Хозина Е.В.	58, 106, 258
Хохлов В.Ю.	224, 226
Хохлова Т.Д.	276, 336

Цибулько Т.Ю.	178, 180
Цивадзе А.Ю.	46, 90, 190, 240, 241, 242
Цыба Н.Н.	162, 187
Цюрупа М.П.	158
Чечевичкин А.В.	196
Чиркова Е.А.	262
Чыонг Суан Нам	286
Шайтанов А.Г.	128
Шапошник В.А.	34
Шаров А.В.	206, 218
Шаронов Н.Ю.	74
Шевченко А.О.	148
Шепелев М.В.	266
Шеховцова Л.Г.	158, 236
Шийрав Гандандорж	144
Ширяев А.А.	188
Школин А.В.	38, 112, 120
Школьников Е.И.	194
Шмакова С.С.	228
Шония Н.К.	208, 216, 232, 332
Шубин И.Н. <sup>2</sup>	250
Шумилова Ю.В.,	244
Эльтеков А.Ю.	238, 300
Эльтеков Ю.А.	156, 204, 238
Эльтекова Н.А.	156, 204, 238
Юрченко Г.Р.	234
Явич А.А.	241
Яковлева А.А.	212, 284, 286

## AUTHOR INDEX

Adeeva L.N.	165
Afonina E.V.	309
Afonina T.Yu.	37, 111
Ahnazarova S.L.	203
Aktar T.	133
Aktas Z.	133
Alekhina M.B.	203
AlSawalha M.	254
Andersone I.	263
Andersons B.	263
Andronic L.	257
Ania C.	342
Anikeeva. I.V.	95
Antonio-Cisneros C.M.	85
Antonov A.Yu	319
Antonova I.J.	203
Anuchin K.M.	27
Arkhipov R.V. ,	107
Aristov Yu.I.	45
Artamonova S.D.	189
Artemov V.G.	71, 305, 321
Astakhov V.	323
Avramenko V.A.	51, 247
Azevedo D.C.S.	80, 93
Bakaev V.A.	65
Baklanova O.N.	101
Bannikh A.A.	275
Barbov A.V.	267
Bardyshev I.I.	191, 289
Baron G. V.	132
Baygozin D.V.	329
Belashchenko D.K.,	303
Belchinskaya L.I.	223, 225, 227, 254
Belyaeva O.V.	183
Belyakova L.D.	261
Bernardon F.	216, 217, 332, 333
Berveno A.	185
Berveno V.	185
Bocharova M.A.	285
Bodryj A.B.	199
Boehringer B.	147
Boeva O.A.	319
Bogdanovich N.I.	193
Bogachev D.A.	331
Bondareva L.P.	335

Bondarenko A.	123
Borisov P.S.	259
Borovikova S.A	261
Bořan V. Ya.	92
Bunin I.Zh.	305
Buryak A.K.	49, 141, 301
Busev S.A.	315, 327
Butyrskaya, E. V.	35
Bykov G.L.	137
Castillo J.	186
Cavalcante Jr. C.L.	80, 93
Chechevichkin A.V.	197
Chirkova J.	263
Ciobanu M. M.	92
Cornette V.	80, 93
Corrêa H.L	255
Danilenko A.M.	97
Davankov V.D.	159
Dávila-Jiménez M.M	85, 342
Davydov V.Ya.,	67
Denayer J. F.M.	132
Dmitrienkova A.G.	151
Dobele G.V.	193
Domracheva V.A.	143
Drozdov V.A.	139, 201
Dubinina L.A.	63
Dudarev V.I.	119
Dudareva G.N,	317
Dydareva O.V.	37, 111
Duta A.	256, 257
Eliseeva T.V.	325
Elizalde-González M.P.	85, 342
Eltekov A.Y.	239, 301
Eltekov Yu.A.	157, 205, 239
Elteкова N.A.	157, 205, 239
Emets V. V.	283
Ershov B.G.	137
Fadeev A.Yu.	216, 217, 332, 333
Fedorova A.A.	75
Fichtner S.	147
Figueiredo, M.A.G.	255
Filatova E.G.	317
Filippov D.V.	265

Filisteev O.V.	207, 219
Filonenko Yu.Ya	155, 161
Filonenko V.Yu.	155, 161
Firsova L.A.	55, 57, 77
Fomkin A.A.	17, 39, 90, 109, 113, 121, 149, 341
Gadzaov A.F.	303
García-Díaz L.E.	85, 342
Gelis V.M.	53, 55, 245
Glazunova I.V.	155
Godovikov I.A.	25
Godovikova T.S.	97
Golubev A.G.	127
Gorshunova V.P.	229
Grankina T.Y.	87, 249, 259
Grebennikov S. F.	79, 167
Gulyaeva T.I.	139
Gun'ko V.M.	68
Gur'yanov V.V.	63, 167
Gvozdeva E. E.	33
Ibragimova R. I.	79, 167
Ilibaev R.S.	199, 201
Isac L.	195
Isaeva V.I.	309
Ismailova M.G.	115, 117
Ivanov A.A.	107
Ivanyukha L.M.	329
Kalashnikova E.V.	67
Kalinnikova I.A.	159, 237
Kalinitchev A.	327
Kamalian O.A.	215
Kamalian T.O.	215
Kaneko K.	11
Kapralov P.O.	71, 321
Kapustin G.I.	309
Kärger J.	7
Kartel N.T.	22
Kazakova O.A.	231
Khabarova I.A.	305
Khandamov D. A	221
Kharitonov O.V.	55, 57, 77
Kharitonov V.P.	43
Khodosova N.A.	223, 225
Khodyashev N.B.	313
Khokhlov V. Yu.	225, 227
Khokhlova T.D.	277, 337

Khondar G.O.	19
Khozina E.V.	59, 107, 259
Kireev S.	103, 281
Kirovskaya I.A.	291, 293
Kiseleva E.A.	175, 177,179,181
Klushin V.N.	281
Knorre D.G.	104
Knyazheva O.A.	101
Kochkodan V.M.	211
Kokhanovskaya O.A,	169, 171, 173,
Kolomiets L.N.	261
Kolosencev S.D.	323
Komarov V. N.	33
Kondakova O.A.	119
Konkova T.B.	203
Koporulina E.V.	305
Korobeynikova A.	323
Kotenev V.A	191, 243, 299
Kovalenko T.A.	165
Kovaleva N.V.	275
Kozlitin E.A.	53, 57,77, 245
Kozynchenko O.P	68
Krasilnikova O.K.	87, 107, 237, 249, 259, 297
Krasnova T.A.	183
Kravchenko A.V.	265
Krivenko N.	273
Kruchenkova N.G	25, 27
Kryazhev Yu.G.	89, 95, 139
Kubishkin S.A.	167
Kucherov A.V.	19
Kudryavtseva E.V.	37, 285
Kuklin R.N.	283
Kulakova L.P.	279
Kulkova T.A.	153
Kurilkin A.	103
Kurmasheva D.M.	321
Kustov L.M.	209, 309
Kutepov B.I.	199, 201
Kuzema P.A.	231
Kuzmin V.I.	303
Kuznetsov I.	273
Kuznetsov M.A.	315
Kuznetsova E.S.	49, 141
Kuznetzova T.A.	25, 27
Laguta I.V.	231
Lagutova M.S.	209, 233
Laredo G.C.	186
Lanin S.N.	73, 275, 277

Lanina K.S.	277
Larin A.V.	61, 147, 151, 153, 339
Larionova A.O.	261
Larionova I.S.	251
Lavrenov A.V.	99
Le Manh Linh	287
Leskin A.A.	71
Likholobov V.A.	97, 99, 105
Lomovtseva E.E.	251
López R.H.	80, 93
Lucaci D.	256
Lucena M.	80
Lukin A.N.	229
Lukin M.V.	271
Lupascu T.	69, 84, 92, 122
Ly Thi Yen	225, 227

Makarevich N.A.	31, 193
Marroquín J. O.	186
Matkovsky A.K.	235
Matison N.L.	297
Matveenko A.S.	19
Melnyk I.V.	211, 235
Merkin A.A.	265
Miguens, J.P.M.	255
Mikhalenko I.I.	295, 311
Mikhalin A.A.	331
Mikhalovsky S.V.	68
Mitilineos A.G.	329
Milyutin V.V.	53, 245
Minaeva L.A.	119
Mokrushin A.D.	191
Montes M.A.	342
Movchan T.G.	307
Mukhin V.	103, 135, 281
Muminov S.Z.	221, 237
Muttik G.G.	261

Nabiulin V.V.	113, 341
Nastas R.	69, 122
Nechaeva L.S.	35
Neimark A.V.	64
Nekrasova N.A.	245
Nguyen Ngoc Anh Tuan	317
Nikolaev A.	279
Nikonova V.Y.	83
Nistor A. I.	92
Novikova L.	254

Nurtdinova K.F.	319
Okisheva N.A.	269
Okunev B.N.,	45
Oliveira J.C.A.	81, 93
Osorio-Zamudio M.	85
Oznobykhin L.M.	119
Pantano C.G.	65
Papynov E.K.	247
Patrikeev A.V.	87
Pavlova I.N.	199, 201
Petrakova I.S.	101
Petukhova G.A.	41, 63, 137, 155, 161
Pichugina D.A.	73
Plotnikova E.V.	307
Podpletneva G.	323
Pogorilyi R.P., ,	211
Podvyasnikov M.L.	83, 125, 127
Pogosian A.S.	87
Polunin K.E.	339
Polunina I.A.	339
Ponomarev A.	327
Popova N.N.	137
Potapov S.V.	109
Povarova E.I.	311
Pozdeeva M.G.	269
Pribilov A.A.	159, 237
Prozorov D.A.	271
Pulin A.L.	39, 109
Puryaeva T.P.	189
Puziy A.	133
P'yanova L.G.	97, 99, 101, 105
Pylinina A.I.	295, 311
Quaranta A.	123
Randin O.I	37, 111
Razdiakonova G.I.	169, 171, 173, 175, 177, 179, 181
Revina A.A.	303, 315, 319, 327
Rezanov I.V.	129
Rodríguez-Reinoso F.	10
Roshchina T.M.	209, 217, 233
Roessner F.	254
Ruello M. L.	123
Rusanov A.I.	9
Rusnyak U.I.	275



Rusu Vasile	69
Ryabuhova T.O.	269
Sani D.	123
Salanov A.N.	97
Samonin V.V.	83, 125, 127, 197
Sargsyan A.V.,	215
Sarkeziyan V.A.,	215
Selemenev V.F.	35, 335
Sedanova A.V.	97, 99
Sedelkin V.M.	269
Serduk T.M	49
Serebryakova N.V.	87, 259
Sergeev M.O.	319
Shepelev M.V.	267
Shumilova Yu.V.	245
Shuytanov A.G.	129
Shaposhnik V.A.	35
Sharonov N. Yu.	75
Sharov A.V.	207, 219
Shekhovtzoza L.G.	159, 237
Shevchenko A.O.	149
Shiirav Gandandorj	145
Shiryayev A.A.	189
Shkolin A.V.	39, 113, 121
Shmakova S.S.	229
Shoniya N.K.	209, 217, 233, 333
Shubin I.N.	251
Silvestre-Albero J.	10
Simonov V.N.	249, 297
Sirenko A.N.	303
Sitnikov A.	273
Skirda V.D.	107
Smirnov I.A.	109
Smotrina T.V.	279
Soares Maia D.A.	81
Sokolova N.	47
Soldatova I.V.	299
Solodovnichenko V.S.	95
Sorokina J.	273
Sotnikova N.I.	281
Souza W.C.	255
Spiridonov A.S.	19
Spiridonova E.A.	125, 127
Spitsyn B.V.	91
Starkov M. N.	161

Stavinskaya O.N.	231
Stepanyan A.V.	215
Sterkhov N.V.	259
Stoeckli F.	6
Stolyarchuk N.V.	235
Strelnikova O.Yu.	225
Strizhak E.A.	181
Strigenov E.M.	39, 121
Suvorova O.V.	303
Surovikin U.V.	129, 131
Surovikin V.F.	129
Syrykh Yu.S.	317
Sych N.	133
Tananaev I.G.	137
Tayakina O.Ya.	209, 217, 333
Tennison S.R.	68
Tikhonov V.I.	71
Timokhina K.V.	131
Timbaliuc N. I.	84
Tkachenko O.P.	209, 333
Tkachenko S.N.	281
Tolmachev A.M.	19, 25, 27
Toso J.P.	80
Tovbin Yu.K.	14, 33
Travkin V.D.	305
Travkina O.S.	201
Trofymenko S.	133
Truong Xuan Nam	287
Trusova V.V	143
Tsibulko T.Yu	179, 181
Tsivadze A.Yu.	47, 90, 191, 243
Tsyba N.	133
Tytik D.L.	303
Tvardovskiy A.V.	341
Tzurupa M.P.	159
Ulianova M.A.	251
Ulitin M.V.	75, 265, 267
Ustinov E. A.	21
Van Nguen	73
Varshavsky V.Ya.	139
Vdovin Yu.A.	271
Veretina M.V.	155
Vescheva E.N.	145
Vinogradov A.E.	73, 275, 277

Visa M.	195, 257
Vlasenko E.V.	277
Vlasov A.I.	29
Vo Dai Tu	213
Volfkovich Yu.M.	331
Volkov A.A.	71
Voloshchuk A.M.	41, 58
Vorobyev-Desyatovsky N.V.	167
Vorontsov B.S.	207
Voronyuk I.V.	325
Yakovleva A.A.	213, 284, 287
Yagmur E.	133
Yurchenko G.R.	235
Zakharova M.V.	139
Zgrablich G.	81, 93
Zilberman M.V.	313
Zherdev A.A.	121
Zolotarevski V.I.	315
Zub Yu.L.	211, 235, 253
Zubareva N.D.	337

---

---

# **Современные проблемы адсорбции**

*Материалы XI Международной конференции*

*24-28 октября 2011 г. Россия, г. Москва*

Формат 60x90/16. Бумага офсетная.  
Усл. печ. л. 24,25. Тираж 400 экз.  
Заказ № 376. Подписано в печать 1.10.11.

Отпечатано в ООО «Издательская группа «Граница»  
123007, Москва, Хорошевское шоссе, д. 38  
Тел.: (495) 941-26-66  
Факс: (495) 941-36-46  
E-mail: [granica\\_publish@mail.ru](mailto:granica_publish@mail.ru)

УДК 541.127:541.183  
ББК 24

ISBN 978-5-94691-398-0