

которое при  $b_{O_2} P_{O_2} \gg 1$  значительно упрощается:

$$W_R = k' P_R \cdot P_{O_2}^{1/4} \quad (5)$$

По своему виду уравнение (5) не отличается от полученного нами экспериментально уравнения (1).

В результате проведенного исследования было установлено, что максимальной активностью в реакции окисления *n*-бутана среди изученных катализаторов обладает нестехиометрическая кобальтхромовая шпинель. Активным компонентом этого контакта является кобальтит кобальта, образующийся в процессе катализа. Окисление *n*-бутана на  $Co_3Cr_2O_4$  протекает по адсорбционному механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда и описывается кинетическим уравнением с порядком 1,0 по углеводороду и 0,25 по кислороду. Найдена симбатность в свойствах кобальтхромовой шпинели при окислении бутана и бензина.

1. Каденацц Б. М., Сакеев В. И., Коробской Б. С. Беспламенные каталитические источники тепла.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 18. М.: Наука, 1981, с. 168—184.
2. Панчишный В. И. Каталитическое обезвреживание отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 18. М.: Наука, 1981, с. 145—168.
3. Исследование каталитических свойств кобальтхромовых шпинелей в отношении реакций окисления молекулярным кислородом / Т. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский и др.— Кинетика и катализ, 1968, 9, вып. 3, с. 595—604.
4. Поповский В. В. Закономерности глубокого окисления веществ на твердых окисных катализаторах.— Там же, 1972, 13, вып. 5, с. 1190—1203.
5. Левин В. А., Вернова Т. П., Цайлингольд А. Л. О каталитической активности окислов в реакциях окисления *n*-бутана.— Там же, вып. 2, с. 504—506.
6. Hattori T., Unako U., Murakami Y. Catalytic activity of lanthanide oxides in oxidation of butane.— J. of Catalysis, 1976, 42, N 1, p. 60—72.
7. Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И. О систематизации и классификации газовых гетерогенно-каталитических реакций с участием молекулярного кислорода.— Катализ и катализаторы, 1970, вып. 6, с. 5—17.
8. Структура и каталитические свойства кобальтхромовых катализаторов глубокого окисления углеводородов / Б. М. Каденацц, К. Н. Спиридонов, М. Д. Шибанова и др.— В кн.: Гетерогенный катализ: Труды IV Международного симпозиума. София: Изд-во БАН, 1979, с. 379—388.
9. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ.— Киев: Наук. думка, 1978.— 375 с.
10. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций.— М.: Наука, 1964, с. 140, 178, 192, 204.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила  
17.09.82

УДК 541.183

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ сорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Л. С. Иванова, И. В. Яковлева, А. И. Грабовский, С. Л. Грабчак,  
И. А. Тарковская, В. А. Струпинский

Перспективными материалами для получения углеродных сорбентов с развитой пористой структурой и молекулярно-ситовыми свойствами являются синтетические полимеры [1]. При термоотверждении они образуют жесткие пространственно-сетчатые структуры. Карбонизация этих материалов приводит более чем к 40 %-ному выходу углеродного остатка, обладающего развитым объемом ультрамикропор и незначительным объемом микро- и мезопор. Среди таких полимеров большой интерес представляют промышленные фенолформальдегидные смолы.

Однако процессы получения из этого сырья активированного угля с заданной пористой структурой, а также с селективными свойствами к определенным веществам или группам веществ изучены недостаточно.

В данной работе исследована возможность получения из промышленных смол активных углей с различными структурными характеристиками и выявлена селективность их сорбционного действия по отношению к некоторым веществам.

В качестве исходного фенолформальдегидного полимера использована смола СФ-011 (отношение фенола к формалину — 1 : 1, катализатор — щавелевая кислота). Для получения угля-сырца смолу подвергали пиролизу при ограниченном доступе воздуха. После окончания карбонизации уголь-сырец измельчали, рассеивали и отбирали для работы фракцию 0,25—0,50 мм.

Основные параметры пористой структуры карбонизата и полученных на его основе активированных углей определяли из изотерм адсорбции и десорбции паров метилового спирта на сорбционных кварцевых весах (табл. 1).

Таблица 1

Условия получения и структурные характеристики синтезированных активированных углей

Образец	Условия активации			Обгар при активировании, %	Структурные константы		Объем пор, см <sup>3</sup> /г		S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
	T, °C	Активирующий реагент	t, ч		W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	B·10 <sup>6</sup>	микро-	мезо-	
1	—	—	—	—	0,11	1,61	0,12	0,03	280
2	750	CO <sub>2</sub>	9	6	0,15	0,40	0,14	0,02	320
3	850	CO <sub>2</sub>	9	26	0,17	0,68	0,15	0,03	360
4	750	CO <sub>2</sub>	5	16	0,19	0,84	0,18	0,01	430
		Водяной пар	2,5						
5	850	CO <sub>2</sub>	5	30	0,22	0,92	0,22	0,08	570
			950						
6	950	CO <sub>2</sub>	9,5	56	0,32	1,14	0,28	0,07	810
7	850	CO <sub>2</sub>	5	65	0,48	2,13	0,42	0,05	730
		Водяной пар	2,5						

В результате пиролиза фенолформальдегидного полимера (табл. 1, образец 1) образуется малопористый карбонизат с небольшой удельной поверхностью. Для разработки оптимального режима получения угля из фенолформальдегидного полимера выбраны следующие условия паро-газовой активации: были использованы углекислый газ и смесь углекислого газа и водяного пара, при этом активация углекислым газом продолжалась от 4 до 9 ч при температурах 750, 850 и 950° (табл. 1). Часть образцов подвергали активированию паро-газовой смесью, вначале подавая углекислый газ в течение 5 ч при заданных температурах, а затем водяной пар [2] так, чтобы общий обгар не превышал 60 %. Увеличение обгара более 60 % нецелесообразно, так как сорбционная активность угля с дальнейшим ростом обгара увеличивается очень медленно, а прочность его зерен существенно снижается [3].

Рассчитанные параметры пористой структуры для всех синтезированных адсорбентов подтверждают возможность синтеза из промышленной фенолформальдегидной смолы СФ-011 углеродных сорбентов с удельной поверхностью 300—800 м<sup>2</sup>/г и сорбционным объемом пор 0,15—0,47 см<sup>3</sup>/г при обгарах, не превышающих 65 %, и дают основание отнести синтезированную серию углей к микропористым сорбентам. Увеличение степени активирования приводит к росту объема микропор, которые изменяются от 0,12 до 0,42 см<sup>3</sup>/г. Величина константы В возрастает при этом от 0,49·10<sup>-6</sup> до 2,13·10<sup>-6</sup>, то есть в процессе

активирования образуются микро- и супермикропоры, тогда как мезопоры начинают заметно развиваться в углях (общий объем выше 0,05 см<sup>3</sup>/г) только при повышении температуры до 950°.

Из полученных данных следует, что активация парогазовой смесью предпочтительнее активации одним только углекислым газом. Действительно, при сравнении, например, образцов 3 и 4 (см. табл. 1) видно, что в результате последовательного воздействия СО<sub>2</sub> и водяного пара при меньшем обгаре и более низкой температуре обработки можно получить угли с лучшими структурными характеристиками, чем при активации только углекислым газом. Аналогичный эффект (при меньшем выходе продукта) получается и при более высоких температурах активации (ср. образцы 6 и 7).

Одной из возможных перспективных областей применения фенол-формальдегидных углей является, на наш взгляд, гидрометаллургия золота [4]. Специфика золотосодержащих руд (чрезвычайно низкое содержание благородных металлов, многокомпонентный состав) определяет необходимость использования при внедрении сорбционной технологии достаточно емких и селективных сорбентов.

На синтезированных нами углеродных адсорбентах измеряли величину сорбции цианистых комплексов золота, серебра и металлов-примесей — меди, цинка, железа, никеля и кобальта — из растворов сложного солевого состава\*.

Опыты проводили в статических условиях с механическим перемешиванием при массовых отношениях сорбента и раствора 1:2000. В периодически отбираемых пробах раствора, методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии определяли содержание металлов. В работе использовали цианистый раствор, содержащий (в мг/л): золота 1,55; серебра 0,19; меди 7,20; цинка 51,0; железа 1,07; никеля 0,88; кобальта 0,16; цианида-иона 500; окиси кальция 40.

Таблица 2

Сорбция цианистых комплексов металлов на исследованных адсорбентах ( $t=120$  ч)

Адсорбент	a, мг/г							$\Sigma a$ , мг/г	Коэффициент селективности по золоту
	Au	Ag	Cu	Zn	Fe	Ni	Co		
1	2,17	0,26	1,00	9,04	1,04	0,32	0,30	14,13	0,15
2	1,23	0,21	1,03	18,51	1,15	0,29	0,16	22,58	0,05
3	2,08	0,33	1,03	16,31	1,30	0,33	0,24	20,59	0,10
4	2,19	0,15	7,38	25,30	1,03	0,32	0,32	36,69	0,05
5	2,08	0,42	6,44	27,89	1,03	0,39	0,43	38,32	0,05
6	6,74	0,46	6,44	8,09	0,99	0,46	0,42	17,16	0,39
7	14,00	0,43	6,14	24,56	0,94	0,47	0,37	46,91	0,29
КАД	3,02	0,23	19,87	30,40	0,77	1,05	0,14	55,48	0,05
АМ-2Б	5,66	0,08	6,17	43,21	1,15	2,51	0,37	59,15	0,09

Сорбция практически всех исследованных комплексных цианистых анионов, кроме гексацианферратов, увеличивается с ростом сорбционного пространства углей (табл. 2, рис. 1), характеризуемого структурной константой  $W_0$  (см. табл. 1). Довольно быстрое насыщение углей железом и уменьшение сорбции анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  по мере активирования углей (рис. 1) связано, возможно, с тем, что ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  сорбируются только на внешней поверхности углей. Интересные кинетические особенности сорбции наблюдаются для остальных комплексных ионов. Так, кинетически менее активными, чем другие исследованные комплексные ионы, являются цианиды меди

\* В работе использованы также адсорбенты сравнения, применяемые в настоящее время в золотодобывающей промышленности: анионит АМ-2Б и активированный уголь КАД-иодный.

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ . Действительно, сорбция цианида меди на углях начинается только спустя длительное время: на образцах 5—7 через 20 ч контакта угля с раствором, а на малоактивных углях 1 и 2 — через 70 ч (рис. 1); после этого наступает быстрое насыщение адсорбентов. Поглощательная способность по золоту в ряду углей 1—7 возрастает (см. рис. 1). Максимальная емкость углей (рис. 2) по сумме всех металлов, кроме золота, достигается приблизительно за 70 ч контакта их комплексных цианистых анионов с адсорбентом. Дальнейшее измене-

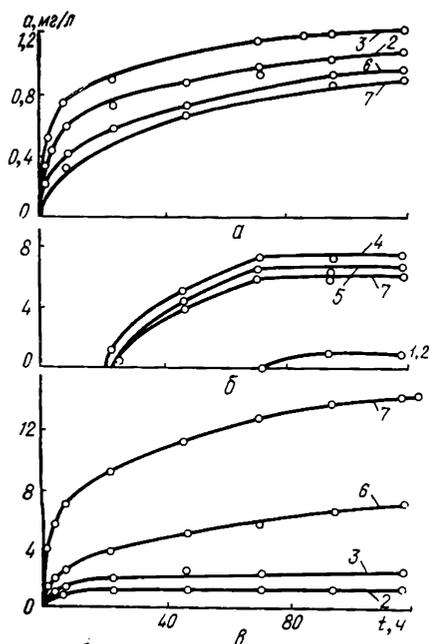


Рис. 1. Кинетика поглощения цианистых комплексных анионов железа (а), меди (б) и золота (в) синтезированными активированными углями. (Номера кривых соответствуют номерам образцов, приведенным в табл. 1.)

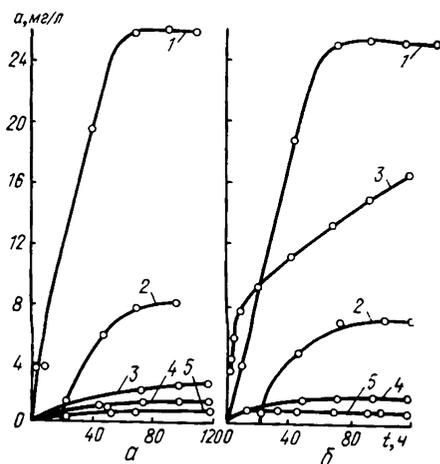


Рис. 2. Кинетика поглощения комплексных цианистых анионов на активированных углях 4 (а) и 7 (б): 1 — цинк; 2 — медь; 3 — золото; 4 — железо; 5 — никель, кобальт, серебро.

ние емкости угля сопровождается перераспределением сорбированных ионов в адсорбенте: многозарядные анионы не сорбируются, при этом некоторые из них вытесняются из адсорбента, а золотоцианистый комплекс, имеющий большое сродство к углю [5], продолжает поглощаться.

По мере прогрессирующего активирования угля его сорбционная способность по сумме всех металлов увеличивается, а селективность изменяется в пользу золотоцианистого комплекса. Если для малоактивных в сорбционном отношении образцов углей (1—5) ряд селективности имеет вид  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} > [\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и, в основном, соответствует таковому для анионита АМ-2Б, то для образцов углей 6, 7, отличающихся наиболее развитой пористой структурой, ряд селективности изменяется:  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Au}(\text{CN})_2]^- > [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- > [\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$  \*.

Из приведенных данных следует, что для извлечения золота из растворов сложного солевого состава наиболее пригодными из всех исследованных являются углеродные сорбенты из фенолформальдегидной смолы СФ-011, активированные до обгара 50—60 %.

\* Предпочтительное поглощение анионов цинка связано, на наш взгляд, с большим содержанием цинка в исходном растворе, примерно в 30 раз превышающем концентрацию золота.

Анализ полученных данных показывает, что несмотря на определенный параллелизм между увеличением пористости углей (удельной поверхности, общего объема пор и других характеристик) и их селективностью по отношению к золоту, размеры пор не являются определяющим фактором. Действительно, внутрь зерна сорбента проникают анионы цианистых комплексов практически всех исследованных металлов. При развитии пористости улучшаются кинетические характеристики сорбентов, максимальная емкость угля по сумме всех металлов и по золоту. В условиях, близких к насыщению, происходит перераспределение селективности — анионы цианистого комплекса золота частично вытесняют ранее поглощенные ионы цианидов других металлов. Все это свидетельствует о том, что фактором, определяющим избирательность углей, является взаимодействие поглощенных ионов с углеродной решеткой.

По-видимому, при описанной активирующей термообработке помимо развития пористости получается углеродная поверхность, более чистая, свободная от поверхностных соединений с кислородом, от аморфного углерода. Тем самым увеличивается доступность  $\pi$ -электронов графитоподобных сеток кристаллитов угля к донорно-акцепторному взаимодействию с ионами металлов. Поскольку золотоцианистые анионы из исследованных комплексов наиболее склонны к такому взаимодействию [5], то по отношению к ним наблюдается высокая сорбционная избирательность.

1. *Исследование* пористой структуры неактивированных углеродных адсорбентов из промышленных типов фенолформальдегидных смол / Т. Г. Плаченков, Л. Б. Севрюгов, М. Я. Пулеревич, В. Ф. Карельская.— Журн. прикл. химии, 1970, 43, № 1, с. 97—101.
2. *Дрожалина Н. Д., Булгакова Н. О.* Пористая структура торфяных активированных углей, полученных методом активирования парогазовой смесью.— Там же, 1974, 47, № 1, с. 162—166.
3. *Бутырин Г. М.* Высокопористые углеродные материалы.— М.: Химия, 1967.— 190 с.
4. *Исследование* процесса сорбции золота и серебра из цианистых растворов на активированных углях / А. И. Грабовский, Л. С. Иванова, Е. С. Мацкевич и др.— Журн. прикл. химии, 1978, 51, № 7, с. 1515—1519.
5. *Иванова Л. С., Грабовский А. И., Сторожук Р. К.* Сорбция тяжелых металлов из цианистых растворов.— Адсорбция и адсорбенты, 1980, вып. 8, с. 65—68.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила  
26.02.82

УДК 541.183.541.128.13

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая, Г. М. Козуб, В. Е. Гоба,  
А. Н. Завьялов, Б. И. Колодуша, Т. П. Петренко

Окисленные угли (ОУ) известны как избирательные катионообменники и эффективные катализаторы ряда реакций [1]. Многие характерные свойства ОУ связаны с тем, что их поверхностные кислородсодержащие группы присоединены к проводящему угольному каркасу — графитоподобной системе конденсированных ароматических колец, содержащих делокализованные  $\pi$ -электроны [2]. Такое строение углеродного каркаса обуславливает своеобразные электрофизические свойства активных углей [3], представляющих собой обычно дырочные или смешанные электронодырочные полупроводники с малой шириной запрещенной зоны. Естественно было полагать, что легкость перемещения электронов по цепи полисопряжения углей определяет не только высокую электропроводность, но и другие свойства, связанные с переносом электронов.