

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнов А.Д.* Методы физико-химической очистки воды. Очистка природных и сточных вод: Обзорная информация. -М.: ВИТИЦ, 1985. -Вып. 18. -С. 112.
2. *Наумов В.И., Галкин А.Л., Сазонтьева Т.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -2009. -№ 3. -С. 36—40.
3. *Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М.* // Там же. -2009. -№ 1. -С. 40—48.
4. *Набойченко С.С., Смирнов В.И.* Гидрометаллургия меди. -М.: Metallurgy, 1974. -С. 271.
5. *Ильин В.И.* // Известия вузов. Цвет. металлургия. -2002. -№ 6. -С. 4—7.
6. *Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение* / Под ред. Дж.К.Кушни. Пер с англ. -М.: Metallurgy, 1987.
7. *Запольский А.К., Образцов В.В.* Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. -Киев: Техника, 1989. -С. 199.
8. *Запольский А.Н.* Очистка сточных вод гальванических покрытий. -Киев: Техника, 1975. -С. 290.
9. *Алкацев М.И.* Процессы цементации в цветной металлургии. -М.: Metallurgy, 1981. -С. 116.
10. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В.* Теория гидрометаллургических процессов. -М.: Metallurgy, 1975. -С. 504.
11. *Рашиевская И.В.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Пенза, 2006.
12. *Мамяченков С.В.* Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Екатеринбург, 2008.
13. *Задиранов А.Н.* Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Москва, 2004.
14. *Пашаян А.А., Роева Н.Н.* // Пятая международ. науч. конф. студентов, магистратов и аспирантов "Современные проблемы экологии и геотехнологии". -Житомир, Житомир. гос. техн. ун-т, 2008. -С. 18—19.
15. *Пашаян А.А., Роева Н.Н.* // Вестн. Международ. академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). -2008. -13, № 2. -С. 20—25.
16. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М.Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
17. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Пер. с англ. С.А.Маслова. -М.: Metallurgy, 1985.
18. *Епископосян М.Л., Каковский И.А.* // Цвет. металлы. -1965. -38, № 10. -С. 15—19.
19. *Епископосян М.Л., Каковский И.А.* // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1966. -9, № 1. -С. 34—40.
20. *Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. -М.: МГГУ, 2005. -№ 5. -С. 302—311.
21. *Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А.Ершова. -М.: Высш. шк., 2002.
22. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. -М.: Химия, 1974.
23. *Справочник химика.* -М.;Л.: Химия, 1964. -Т. III.

Харьковский национальный  
автомобильно-дорожный университет

Поступила 28.09.2011

УДК 628.543:541.128:3.183

**С.С.Ставицкая**

### **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Обобщены результаты исследований, посвященных выяснению возможности применения каталитического действия исходных и модифицированных разными способами активных углей для удаления из водных растворов, природных и сточных вод различных органических (фенолов, красителей, пестицидов и др.) и неорганических ( $H_2S$ ) загрязнений методом их окислительно-деструктивной очистки. Найдено, что каталитическая деструкция значительно интенсифицируется в присутствии как обычных активных углей, так и, особенно, углей со специально введенными каталитическими добавками, а на степень деструкции сильное влияние оказывает количество и природа модифицирующей добавки, а также способы связи ее с углеродной поверхностью.

**ВВЕДЕНИЕ.** Давно и широко применяемые в практике очистки природных и сточных вод

(СВ) угольно-сорбционные методы [1—3] могут быть значительно интенсифицированы, если в

© С.С.Ставицкая, 2012

качестве сорбентов использовать угли, модифицированные каталитически активными добавками (КД). Для эффективного удаления из СВ ряда органических веществ часто необходимо их разрушение, для чего обычно применяют обработку СВ окислителями (озоном, хлором, перманганатом калия [4, 5]). При этом в определенных условиях может происходить низкотемпературная окислительная деструкция загрязнений до безвредных веществ (углекислоты и воды), что в несколько раз увеличивает объемы очищенных растворов, повышает время защитного действия.

Улучшение показателей очистки СВ достигается, с одной стороны, за счет большей сорбции продуктов деструкции и, с другой, — благодаря более эффективному окислению на поверхности вследствие увеличения на ней концентрации реагирующих веществ.

Хотя, например, в работе [5] прямо не указывается на возможность каталитического действия углей, описанные явления, по всей вероятности, обусловлены каталитическими свойствами углей, которые, как хорошо известно [3, 6—15], эффективно ускоряют многие процессы окисления органических и неорганических веществ молекулярным кислородом и пероксидом водорода как в жидкой, так и в газовой фазах. Однако каталитическое действие углей при рассмотрении процессов углесорбционной очистки СВ от органических загрязнений в большинстве случаев не учитывается, хотя, как можно полагать, установление каталитических явлений и направленное их использование могло бы помочь интенсификации процессов очистки СВ.

Это обусловило интерес к дальнейшему изучению процессов низкотемпературной окислительной деструкции и, прежде всего, к рассмотрению каталитического действия исходных и модифицированных разными способами активных углей (АУ) для очистки СВ, нахождению причин, влияющих при этом на активность модифицированных угольных катализаторов.

Данная работа посвящена установлению влияния на каталитическую активность (КА) в реакциях окислительной деструкции таких факторов, как количество модифицирующих добавок и способов связи их с поверхностью, а также возможности использования этих эффектов в практике.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Ранее было установлено [7, 10, 11, 14, 15], что каталитическим действием углеродных материалов (УМ) можно управлять путем изменения природы их поверхности, введением в структуру и на поверхность определенных (заданных) функциональных групп, а также соединений, ионов и комплексов металлов. Исходя из этого, для ускорения окислительно-деструктивных процессов при удалении примесей из водных растворов в данной работе использовали угли с разным химическим составом поверхности (обычные, окисленные, азотсодержащие), с различными поверхностными функциональными группами (ПФГ), а также имеющие связанные в поверхностные комплексы (ПК) каталитически активные ионы металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  и др.) или иммобилизованные комплексы металлов и другие каталитические добавки.

Исследования проводили на примерах окисления различных веществ — фенола, красителей, пестицидов, смесей органических кислот пероксидом водорода, аскорбиновой кислоты, углеводородов (кумола), растворенного в воде или находящегося в газо-воздушной смеси сероводорода кислородом. В качестве тестовой реакции, характеризующей КА отдельных контактов, использовали также хорошо изученную реакцию разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  [3].

Опыты проводили с использованием модельных растворов известного состава и реальных, в частности, заводских СВ с набором различных, отдельно не идентифицированных органических загрязнений.

В качестве окислителей применяли, главным образом, пероксид водорода и молекулярный кислород; в отдельных случаях (для сравнения) использовали окисление гипохлоритом натрия и озоном.

В настоящей работе исследовали влияние ПФГ угля и связанных с ними или введенных в угли пропиткой солей металлов на КА в окислительно-восстановительных процессах. Исходными материалами для приготовления углеродных катализаторов служили угли различного происхождения — синтетические из фенолформальдегидной смолы (ФОУ) [3], азотсодержащие типа СКН [11, 15], технические — марки БАУ, АР-3, АГ-3, полукоксы (КПК), активированные антрациты (АА), а также углеродные ткани (УТ).

Т а б л и ц а 1

## Физико-химические характеристики сорбентов-катализаторов

Характеристика	Номер образца *															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$W_s, \text{см}^3/\text{г}$	0.62	0.55	0.54	0.56	0.52	0.66	0.53	0.22	0.54	0.49	0.45	0.65	0.61	0.61	0.40	0.36
$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.55	0.49	0.49	0.53	0.49	0.50	0.45	0.20	0.51	0.46	0.38	0.61	0.58	0.56	0.37	0.31
$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.07	0.06	0.05	0.05	0.03	0.16	0.18	0.02	0.03	0.03	0.07	0.40	0.03	0.05	0.03	0.05
Адсорбция HCL, мМ/г	0.30	—	—	0.70	—	0.20	0.20	0.10	0.30	—	0.30	0.80	—	0.50	—	2.5
Адсорбция NaOH, мМ/г	2.0	—	—	2.7	—	2.3	2.2	2.0	2.60	—	2.50	0.10	—	2.40	—	0.2
Количество групп, мМ/г:																
сильнокис- лотных карбоксильных	0.70	—	—	1.1	—	0.8	0.7	0.5	1.1	—	1.3	—	1.1	—	1.3	—
слабокис- лотных карбоксильных	0.60	—	—	0.80	—	0.80	0.80	0.6	0.80	—	0.50	—	—	0.50	—	0.4
фенольных	0.60	—	—	0.80	—	0.70	0.70	0.9	0.70	—	0.70	—	—	0.80	—	0.8

\* 1 – уголь из фенолформальдегидной смолы (ФОУ) в Н-форме; 2 – ФОУ-Fe; 3 – ФОУ-Cu; 4 – СКНО-Н; 5 – СКНО-Fe; 6 – AP-3-O; 7 – АГ-3-O; 8 – полуккок окисленный КПКО; 9 – БАУ-O; 10 – БАУ, пропитан  $\text{CuSO}_4$ ; 11 – окисленный антрацит АА-O; 12 – окисленная углеродная ткань УТ; 13 – УТ, пропитана  $\text{CuSO}_4$ ; 14 – УТ-O; 15 – УТ-O-Cu; 16 – ДОУ.

Использовались и технические древесные окисленные угли типа ДОУ, а также окисленная сажа.

Окисление проводили по методикам, описанным в работе [3]. В тексте окисленные образцы отмечаются буквой “О” (СКНО, УТ-O и т.п.). Модифицирование УМ проводили пропиткой их растворами солей (обычно сульфатов), а также окислением УМ с последующей ионообменной сорбцией ионов металлов [3].

Для характеристики полученных катализаторов общепринятыми методами [16] определяли параметры их пористой структуры — общий объем пор по бензолу ( $W_s$ ), объем микро- ( $V_{\text{ми}}$ ) и мезопор ( $V_{\text{ме}}$ ); количество и природу кислородсодержащих протоногенных групп, количество сорбированных каталитически активных ионов и природу связи их с поверхностью [3]. Для этого использовали известные адсорбционно-структурные методы и способы характеристики ПФГ [1, 3, 16]. В последнем случае химические способы (титрование основаниями различной силы) дополняли определением ИК-спектров окисленных и металлзамещенных углей, как и в [3],

на приборе Perkin-Elmer-180. Отнесение полос проводили аналогично [3].

Интенсивность каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  определяли волюмометрически — по объему выделяющихся газов. Об окислении кумола судили по количеству израсходованного кислорода [17]. Аналогично характеризовали ход реакции окисления кислородом растворенного  $\text{H}_2\text{S}$  [6]. За протеканием реакции окисления красителей следили по обесцвечиванию соответствующих растворов. При изучении разложения суммы органических веществ количество последних определяли известными аналитическими методами — по химическому потреблению кислорода (ХПК).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Определение физико-химических характеристик исходных и модифицированных УМ показало, что эти материалы имели несколько различную пористую структуру (табл. 1). Однако химическая природа их поверхности была идентичной — образцы, как правило, содержали на своей поверхности значительные количества протоногенных

групп различной кислотности, как это характерно для окисленных углей [3]. Данные химического анализа подтверждались и характером ИК-спектров, в которых наблюдались полосы 1720, 1400—1410 и 1100  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие кислородсодержащим группам, как и для других окисленных углеродных материалов (ОУМ).

ИК-спектры образцов, модифицированных ионообменно, имели характерные смещения полос в области 1720 и 1400  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные образованием ПК [3]. Для образцов, полученных пропиткой, таких изменений на ИК-спектрах не наблюдалось, что подтверждает иной характер связывания ими ионов металлов [18, 19]. Действительно, отдельными исследованиями было установлено, что при пропитке лишь небольшая часть ионов связывается в ПК с ПФГ угля, а остальные поглощаются либо за счет физической сорбции, либо входят во внутриворонное пространство в неизменном виде или как продукты гидролиза [18, 19].

В процессах, связанных с удалением растворенных органических веществ и красителей, на немодифицированных образцах наблюдалось частичное уменьшение содержания субстратов как в присутствии, так и в отсутствие окислителей, но это, по всей вероятности, обусловлено их сорбцией (как и в работах [3, 8]). Каталитические свойства проявлялись только при введении на поверхность ОУМ отдельных ионов металлов. При этом КА для разных ионов, естественно, была неодинаковой, зависела, как и следовало ожидать [3, 15], от природы УМ и условий опыта.

Сопоставление количеств сорбированных ионов и величин, характеризующих КА образцов, в различных процессах показало [8], что для ионных форм углей, как правило, наблюдалось закономерное возрастание КА при повышении количества каталитически активных ионов. При этом при степенях заполнения поверхности ионами до 10—15 % такие зависимости выражались прямыми линиями. На рис. 1—4 это продемонстрировано на примерах каталитического разложения пероксида водорода, окисления кумола кислородом, окисления красителей пероксидом водорода. Линейная зависимость наблюдалась и в других процессах и для различных исходных УМ (табл. 2, работы [3, 6, 17]).

Следует также отметить, что для исследованных реакций (как и в более ранних работах

[7, 17]) степень превращения реагирующих веществ (равно как и другие величины, характеризующие КА) в присутствии поглощенных ионов была значительно более высокой, чем для таких же количеств ионов в отсутствие углей.

Характерно, что для одних и тех же количеств, например, ионов железа, но связанных с различными сорбентами, КА была неодинако-

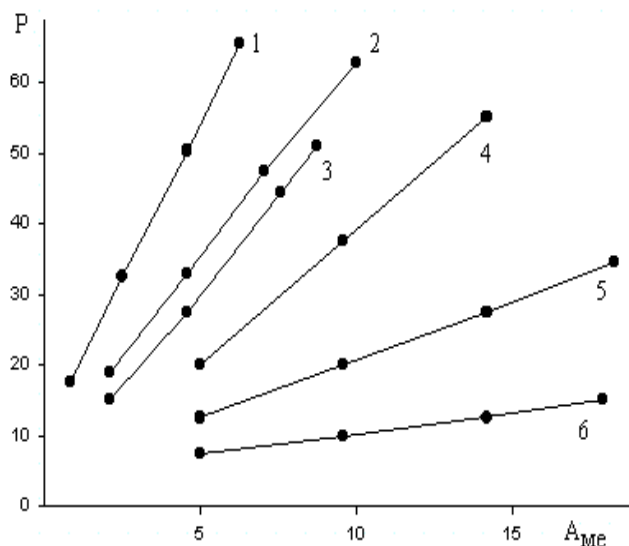


Рис. 1. Разложение пероксида водорода ( $P$ , %) в присутствии ОУ 1 с сорбированными ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (1),  $\text{Cr}^{3+}$  (2),  $\text{Mn}^{2+}$  (3),  $\text{Cu}^{2+}$  (4),  $\text{Co}^{2+}$  (5) и  $\text{Ni}^{2+}$  (6).  $A_{\text{Ме}}$  — количество сорбированного углем катиона, мкг/г.

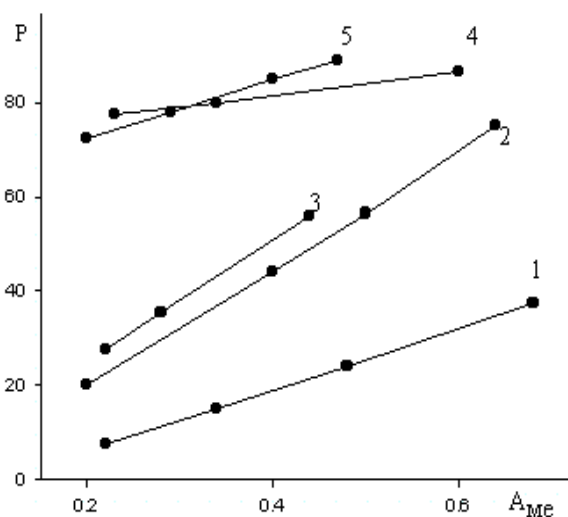


Рис. 2. Разложение пероксида водорода ( $P$ , %) в присутствии Fe-форм ОУ 8 (1), 9 (2), 1 (3), 2 (4) и окисленной ткани 14 (5).  $A_{\text{Ме}}$  — количество сорбированного углем катиона, мМ/г.

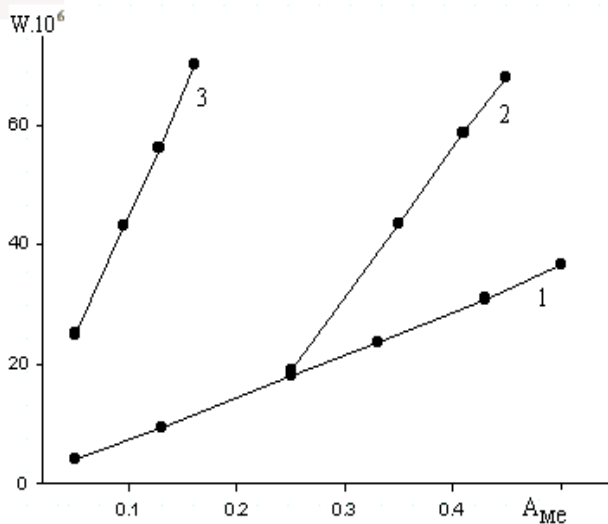


Рис. 3. Жидкофазное окисление кумола ( $W \cdot 10^6$ , моль/с — производительность катализатора) кислородом в присутствии Fe-форм ОУ 16 (1), окисленной ткани 14 (2) и Cu-формы окисленной сажи (3).  $A_{Me}$  — количество сорбированных ионов Fe, мМ/г.

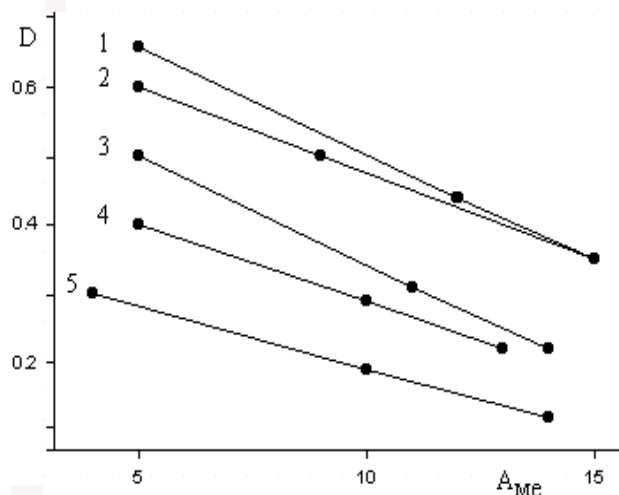


Рис. 4. Изменение оптической плотности ( $D$ ) метиленового оранжевого (1), конго красного (2, 4) и метиленового голубого (3, 5) за счет реакции окисления  $H_2O_2$  в присутствии Fe-форм ОУ-4 (1-3) и ОУ-6 (4, 5).  $A_{Me}$  — количество сорбированных ионов Fe, мкг/г.

Т а б л и ц а 2

**Каталитические свойства ОУМ, модифицированных ионами или соединениями металлов**

Катализатор	Разложение $H_2O_2$	Окисление пероксидом водорода				Окисление кислородом			
		иодид-ионов	метиленовой сини	конго красного	смеси органических веществ	$H_2S$		кумола	аскорбиновой кислоты
						в водном растворе	в газовой фазе		
ОУ-Fe (1-11)	+(I)	+(I)	+(I)	+(I)	+(I)	+(I)	+(II)	+(I)	Н.и.
ОУ-Cr (1,2,5)	+(I)	Н.и.	+(I)	Н.и.	+(I)	+(I)	Н.и.	+(I)	”
ОУ-Co (1-5,8)	+(I)	”	+(I)	”	+(I)	+(I)	+	+	”
ОУ-Ni (1,3,7)	+(I)	”	Н.и.	”	Н.и.	+(I)	+(I)	+	”
ОУ-Mn (1,2,9)	+(I)	”	+	+	+	+	+	+	”
ОУ-Cu (1-11)	+(I)	”	Н.и.	Н.и.	Н.и.	+	+	+(I)	+(I)
УТ-O-Fe (12,13)	+(I)	+(I)	+	+	+	+	+	+	Н.и.
УТ-O-Cu (12-13)	+(I)	Н.и.	Н.и.	Н.и.	Н.и.	+	+	+(I)	+(I)
ОУ, пропитан $CuSO_4$	+(II)	”	”	”	”	+(II)	+	Н.и.	+(II)
ОУ, пропитан $MnSO_4$	+(II)	”	”	”	”	+(II)	+	”	Н.и.
УТ-O, пропитан $CuSO_4$	+(II)	”	”	”	”	+(II)	+	”	+(II)

П р и м е ч а н и я. ОУ-Ме — ионная форма ОУ; номер в скобках соответствует нумерации образцов ОУМ в табл. 1; обозначения: “+” — ОУМ катализирует данную реакцию, но количественных данных недостаточно; +(I) — зависимость КА от количества катализатора выражается прямыми линиями (аналогична изображенной на рис. 1-3); +(II) — закономерной зависимости между этими величинами не найдено; н.и. — не исследовали.

вой (рис. 3), и определялась природой углеродной матрицы [8].

Аналогичные исследования, проводившиеся с угольными катализаторами, полученными пропиткой исходных ОУМ солями металлов, показали, что, хотя активность модифицированных образцов, как правило, была выше исходной, закономерного изменения КА с увеличением количества введенных солей металлов не наблюдалось (табл. 2). По всей вероятности, это связано с разными формами существования модификаторов на поверхности и в порах углей и от зависимости их относительных количеств от условий приготовления катализаторов [18, 19].

Таким образом, полученные данные показывают, что закономерное изменение КА в зависимости от количества поглощенных ОУМ ионов практически во всех исследованных реакциях наблюдается только для ионообменно связанных ионов металлов. Это присуще ОУМ разного характера и происхождения — синтетическим, техническим, природным, волокнистым. Общий характер названных зависимостей свидетельствует об определенном сходстве механизмов ускорения исследованных окислительно-восстановительных реакций ионами, сорбированными ОУМ [7, 8].

Установленные зависимости КА от содержания модифицирующих ионов металлов и способов их связывания, кроме теоретического, имеют и практический интерес. Действительно, были проведены процессы удаления из модельных растворов фенола, метиленового голубого, конго красного, смеси пестицидов, смеси органических кислот после контакта с окислителями и отдельными АУ — исходными и модифицированными (табл. 3, рис. 5, [21]). Для сравнения использовались также и гомогенными активаторами пероксида водорода — смесью ионов двух- и трехвалентного железа.

Как и можно было ожидать, при обработке окислителями концентрация органических веществ несколько снижалась. При контакте с АУ

Т а б л и ц а 3

Удаление органических веществ из модельных растворов

Вещество	Окислитель	УМ	Катализатор	Степень очистки, %
Фенол	—	AP-3	—	25
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	15
	„	—	Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	43
Конго красный	„	AP-3	AP-3 (КД) Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	88
	—	AP-3	—	28
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	10
Смесь пестицидов	„	—	Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	31
	„	AP-3	AP-3 (КД) Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	73
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	22
Смесь органических кислот	„	—	Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	10
	„	AP-3	AP-3 (КД) Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	68
	—	AG-3	—	38
Смесь органических кислот	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	8
	„	—	Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	18

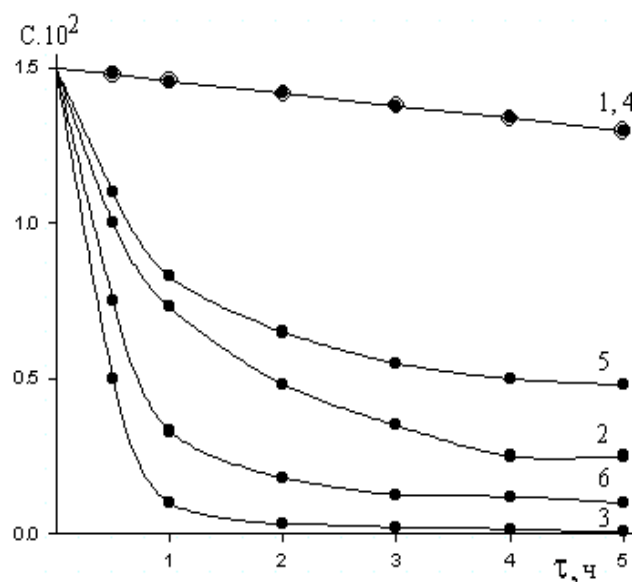


Рис. 5. Зависимость содержания ( $C \cdot 10^2$ , %) метиленового голубого (1–3) и фенола (4–6) от времени контакта ( $\tau$ , ч) с пероксидом водорода (1,4), углем СКН (2, 5), системой СКН H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3, 6).

вследствие адсорбции происходило заметное удаление названных веществ. Если же при идентичных концентрациях, температурных условиях и

одинаковом времени контакта осуществлять одновременное воздействие окислителя и сорбента, степень очистки намного увеличивается (табл. 3, рис. 5). Вероятнее всего, это достигается за счет каталитического действия модифицированных углей. Об этом свидетельствует также и то, что подобное, хотя и гораздо менее значительное, повышение степени очистки наблюдается и в присутствии гомогенных активаторов, в частности, пероксида водорода — смеси ионов  $Fe^{2+}$ – $Fe^{3+}$  [21]. Сорбированные же углями ионы, как следует из [15], должны быть более каталитически активны. Наблюдается и определенная зависимость степени очистки от сорта угля, наличия и природы модифицирующих добавок, что характерно для каталитического действия углей.

Действительно, ранее было показано [11, 18], что на каталитическое окисление кислородом, например, углеводородов, существенное влияние оказывает природа угля и модификаторов — ионов металлов. Такие же факторы оказывают значительное влияние на окисление дибензилового эфира [20] и на другие подобные процессы.

Что же касается удаления органических веществ из водных растворов, то в них в системе вещество+окислитель+АУ, в частности, для катионозамещенных форм, окислительная деструкция может протекать таким образом, когда сорбируемое вещество и окислитель, например,  $H_2O_2$ , а также образовавшиеся при этом радикалы  $HO_2^*$  могут входить на свободные места координационной сферы сорбированного иона металла в поверхностном комплексе. Тогда-то и обеспечивается более тесное соприкосновение реагирующих веществ, что и приводит к ускорению процесса [21].

Окислительная деструкция в изученных процессах может происходить как с образованием более низкомолекулярных продуктов, так и до углекислоты и воды. Появление продуктов деструкции зафиксировано методами ИК- и УФ-спектроскопии, а избыточного количества  $CO_2$  в сосудах, в которых проводили опыты, — газохроматографически.

Исследования показали [21], что, если соответствующие опыты (например, с реальными СВ нескольких заводов) проводить в динамических условиях, как это обычно делается в технологических процессах, в несколько раз увеличивается

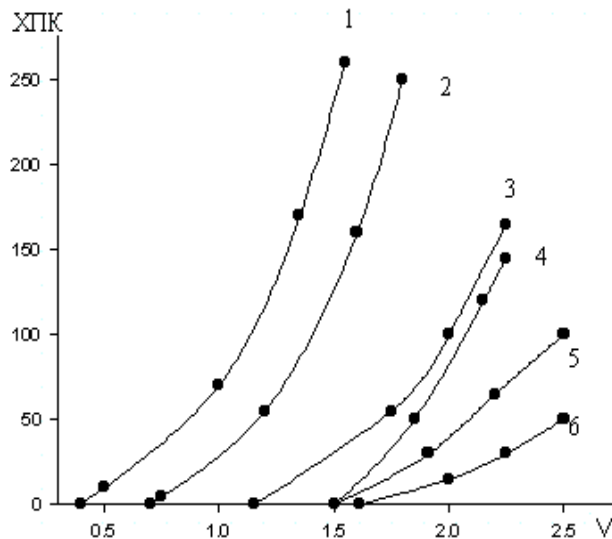


Рис. 6. Выходные кривые сорбции (по ХПК, мг  $O_2/дм^3$ ) смеси органических веществ из растворов, моделирующих сточные воды, на немодифицированных углях 11 (1) и 6 (2) и на Fe-формах углей 11 (3), 9 (4), 6 (5), 5 (6) в присутствии пероксида водорода. V — объем пропущенного раствора,  $дм^3$ .

объем раствора, очищенного до “проскока” примесей в фильтрат, удлиняется время защитного действия (рис. 6). Это дает возможность назвать процесс “каталитически пролонгированной сорбцией”.

Активированные угли, в том числе модифицированные катионами металлов, ускоряют окисление не только органических, но и неорганических веществ, в том числе соединений серы в восстановленной форме. Последние, в частности сероводород, являются распространенным загрязнением природных и сточных вод, что вызывает необходимость их очистки перед использованием.

Была проверена возможность использования угольных катализаторов для очистки от  $H_2S$  до уровня ПДК растворов, моделирующих загрязненные этим компонентом природные и сточные воды [4]. Содержание сульфидной серы было в пределах 300 мг/г; опыты проводили в щелочной и нейтральной средах. О каталитической активности углеродных сорбентов судили по величине поглощения кислорода (W, мл/мин), пошедшего на окисление сероводорода, и удельной каталитической активности (УКА), рассчитанной на 1 г катализатора. Для данного процесса наиболее активными оказались никелевые формы ОУ (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Каталитические свойства углеродных материалов, модифицированных металлическим никелем**

Катализатор	Количество металла в навеске, мг	W, мл O <sub>2</sub> /мин	УКА, моль O <sub>2</sub> /г·мин	Степень очистки, отн.ед*
ДОУ модифицирован	0.67	0.25	1.0·10 <sup>-4</sup>	250
	2.93	1.38	5.7·10 <sup>-4</sup>	1430
	5.57	2.14	8.8·10 <sup>-4</sup>	1430
СКН модифицирован	3.6	0.18	7.2·10 <sup>-5</sup>	820
	СКН активирован	0.0	0.36	1.4·10 <sup>-4</sup>
УТ исходная	0.0	0.20	8.0·10 <sup>-5</sup>	20
УТ активирована, модифицирована	5.0	1.00	4·10 <sup>-4</sup>	1010
УТ активирована	0.0	11.10	4.4·10 <sup>-3</sup>	50
Без катализатора	—	0.01	4.0·10 <sup>-5</sup>	1

\* Степень удаления сероводорода рассчитывали по отношению к очистке в одинаковых условиях этого же объема воды без катализатора.

**ВЫВОДЫ.** Показана перспективность использования угольных катализаторов (как исходных, так и модифицированных) для интенсификации окислительно-деструктивных способов очистки СВ от органических (смесь органических кислот, пестицидов, красителей и неорганических загрязнений — H<sub>2</sub>S. Степень очистки от органических веществ достигала 88 % и ~1450 отн.ед. для H<sub>2</sub>S. Установлено закономерное изменение КА в зависимости от количества поглощенных ОУМ ионов металлов практически во всех исследованных реакциях, которое наблюдается только для ионообменно связанных ионов. Это присуще УМ разного характера и происхождения — синтетическим, техническим, природным, волокнистым.

Сделано предположение о том, что общий характер названных зависимостей свидетельствует об определенном сходстве механизмов ускорения исследованных окислительно-восстановительных реакций ионами, сорбированными УМ, о протекании в таких системах взаимодействия между субстратом и окислителем внутри координационной сферы поверхностного комплекса Me<sup>n+</sup>—ОУ.

Полученные результаты, по всей видимости, могут служить основанием для оптимизации

способов приготовления угольных катализаторов в практически важных процессах: интенсификации окислительно-деструктивных способов очистки природных и технических вод как от органических, так и неорганических загрязнений.

**РЕЗЮМЕ.** Узагальнено результати досліджень, які присвячені з'ясуванню можливості застосування каталітичної дії вихідного і модифікованого різними способами активного вугілля для видалення з водних розчинів, природних і стічних вод різних органічних (фенолів, барвників, пестицидів та ін.) і неорганічних (H<sub>2</sub>S) забруднень методом їхнього окисно-деструктивного очищення. Знайдено, що каталітична деструкція значно інтенсифікується в присутності як звичайного активного вугілля, так і, особливо, вугілля зі спеціально введеними каталітичними добавками, а на ступінь деструкції значно впливає кількість і природа добавки, а також способи зв'язку її з вуглецевою поверхнею.

**SUMMARY.** There are summarized the results of the research made on the various stages of the study and devoted to clarifying the possibility of application of catalytic action of initial active cations and ones modified by different ways, for removal of organic (phenol, dyes, pesticides and others) and inorganic (H<sub>2</sub>S) impurities from water solutions, natural and waste water by the oxidized-destruction method. Catalytic destruction was found to be significantly intensified at the presence as usual active carbons as, especially, ones with catalytic additions specially introduced. The quantity and the nature of modifier addition influences strongly on the degree of destruction and the way of its connection with carbon surface.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -М: Химия, 198.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981
4. Котинав В.Ф., Котинав И.В. Озонирование воды. -М.: Стройиздат, 1974.
5. Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Свердлов И.Ш. Физико-химическая очистка городских сточных вод.



-М.: Стройиздат, 1984.

6. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Гороховатская Н.В., Захалаявко Г.А. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 7. -С. 723—726.
7. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 2. -С. 143—149.
8. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М., Тихонова Л.П. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 6. -С. 88—93.
9. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**, № 4. -С. 602—606.
10. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1997. -**33**, № 4. -С. 256—260.
11. Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Рос. хим. журн. -1995. -**39**, № 6. -С. 44—51.
12. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М. // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**, № 3. -С. 396—400.
13. Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 9. -С. 1691—1695.
14. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Тихонова Л.П. // Теорет. и эксперимент. химия. -2001. -**37**, № 2. -С. 118—124.
15. Ставицкая С.С., Тарковская И.А. // Там же. -1996. -**32**, № 6. -С. 336—344.
16. Кельцев Н.В. Основы сорбционной техники. -М.: Наука, 1984.
17. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Колотуша Б.И. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 9. -С. 939—943.
18. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Ларина А.А., Фарберова Е.А. // Хим. технология. -1990. -№ 4. -С. 47—51.
19. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Пузий А.М. // Там же. -1991. -№ 2. -С. 14—19.
20. Ларина А.А., Тарковская И.А., Ставицкая С.С. // Катализ и катализаторы. -1992. -Вып. 28. -С. 48—53.
21. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Лукьянчук В.М., Тарковская Г.В. // Химия и технол. воды. -1993. -**15**, № 7—8. -С. 578—584.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 27.05.2011