

С.С. Ставицкая, Н.В. Сыч, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко

СТРУКТУРНЫЕ, СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ N, O, S, P

Дан краткий обзор собственных исследований за последние 5 лет по влиянию некоторых модифицирующих добавок, содержащих различные элементы — N, O, S, P, их количества, способов модифицирования, условий обработки на структурные, сорбционные и каталитические свойства синтезированных углей из различного сырья. Найдены пути их направленного изменения и получения сорбентов с максимально высокими характеристиками пористой структуры, сорбционной способности и каталитической активности.

ВВЕДЕНИЕ. Использование для получения активных углей (АУ) природных и синтетических прекурсоров, содержащих атомы O, S, N, P, или реагентов для химического активирования либо окисления (например, H_3PO_4 , H_2SO_4) автоматически предполагает переход больших или меньших количеств модифицирующих агентов в конечный углеродный материал (УМ) в процессе его получения. С учетом особенностей химии поверхности АУ можно предположить много возможных вариантов включения этих атомов как в углеродную матрицу, так и в поверхностные функциональные группы (ПФГ) АУ [1—3].

Несмотря на многочисленные публикации механизмы влияния гетероатомов на окислительно-восстановительные свойства УМ, их каталитические и электрохимические особенности [3 — 8] до конца не изучены. В научной литературе отсутствуют теоретические представления или общий подход, позволяющие с единой точки зрения объяснить влияние, например, азота и иных добавок на каталитическую активность углей в реакциях переноса электронов.

Имеющийся, например, в работе [4] материал, в сущности, представляет собой попытку с единой точки зрения объяснить механизм влияния модифицирующих добавок на химию поверхности УМ, существенным отличием которого от иных, развиваемых в литературе представлений, является то, что авторы не детализируют химические свойства отдельных гетероатомов в форме тех или иных функциональных групп, а рассматривают N-, O-, B-содержащие углеродные кластеры как единые молекулярные образования, характеризующиеся теми или иными энергетическими параметрами.

Развиваемый в работе [4] фундаментальный подход имеет и конкретные практические рекомендации по разработке УМ с комплексом важных свойств: введение в УМ "полезных" N и O-атомов обеспечивает увеличение электронодонорной способности (снижение работы выхода электрона и рост подвижности зарядов), позволяет существенно увеличить каталитическую активность УМ в реакциях переноса электрона [9, 10], способствует улучшению структурных показателей УМ из различного вида сырья [11—13].

Наличие в структуре УМ атомов кислорода, водорода, азота, серы, фосфора и других элементов за счет их отличной от атомов углерода электроотрицательности часто влияет на сорбционные свойства углей. Большой интерес представляют, в частности, азотсодержащие угли, получением и исследованием которых занимаются уже давно [14 — 16]. Атомы азота в углеродной структуре ведут себя как полярные центры: азотсодержащий уголь обладает более высокой поверхностной полярностью, чем уголь без азота; увеличивается его отрицательный (пиридиновый азот [14, 16]) либо положительный заряд (атомы азота, замещающие атомы углерода в графитовой решетке) поверхности. Считается [3, 4, 17], что азот повышает основность структуры, способствуя возможности его использования в катализе. Известно, что угли, содержащие химически связанный азот, имеют повышенную анионообменную емкость, которая является одним из самых интересных свойств азотсодержащих углей [3, 4, 14—17].

Повышенная анионообменная емкость азотсодержащих углей открывает перспективы для их использования при сорбции комплексных анионов переходных металлов, которые обычно обра-

зуются в больших количествах в процессах промышленного извлечения металлов экстракционными методами.

Химия поверхности азотсодержащих адсорбентов, отличная от химии поверхности немодифицированных активированных углей, может оказывать существенное влияние на результаты их использования, например, в процессах сорбции токсических веществ, тяжелых металлов и пр. Поэтому получение и исследование новых углеродных сорбентов с повышенной анионообменной и катионообменной емкостью, позволяющих более дифференцировано подходить к задачам поглощения вредных веществ, является весьма актуальной и целесообразной задачей.

Способ модификации поверхности углей путем введения в их структуру, например, азота, фосфора, серы открывает и перспективные возможности получения и применения эффективных катализаторов на углеродной основе. Исследования показали [3, 18—21], что такие азотсодержащие угли, как синтетические СКН, обладают ярко выраженными каталитическими свойствами благодаря высокому совершенству и большой протяженности их графитоподобной решетки, содержащей атомы азота [3, 4, 22]. Эти факторы уменьшают работу выхода электрона из решетки и повышают электронодонорную способность угля, а, следовательно, и активность в каталитических реакциях электронного типа, например, в модельной реакции разложения H_2O_2 , окисления кумола, *o*-ксилола, H_2S , SO_2 , креатинина и аминокислот [3, 4, 22]. При этом отчетливо прослеживается антибатная зависимость: чем меньше энергия ионизации и чем меньше ширина запрещенной зоны ΔE конденсированной азотсодержащей системы [4], тем выше ее каталитическая активность в реакциях переноса электрона. Такой подход к оценке каталитической функции углей может быть распространен также и на гетероатомы кислорода, серы, фосфора, бора и др. [4, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В настоящей работе на примере выполненных авторами последних исследований [11—13, 23, 25—27] изучено влияние наличия некоторых модифицирующих агентов, содержащих элементы O, N, S, P в АУ (при их целенаправленном введении разными способами в структуру и на поверхность АУ различного происхождения), на структурные, сорбционные и каталитические свойства полученных материалов. Для исследования в работе использованы современные сорбционные методы определения пористости АУ, найдены пути улучшения их поглотительной способности по отношению к ионам тяжелых металлов и каталитической активности в модельной реакции электронного типа — разложения H_2O_2 .

Полную информацию о развитии пористой структуры получали при помощи изотерм адсорбции азота при температуре 77 К на приборе NOVA 220 (Quantachrome, USA). Определяли общую удельную поверхность углей $S_{БЭТ}$, m^2/g , поверхность мезо- и микропор ($S_{ме}$ и $S_{ми}$, m^2/g), суммарный объем пор V_{Σ} и объем микропор $V_{ми}$, cm^3/g [24]. По кривым распределения пор по радиусам (r) (рис. 1) находили величины радиусов микропор (Å).

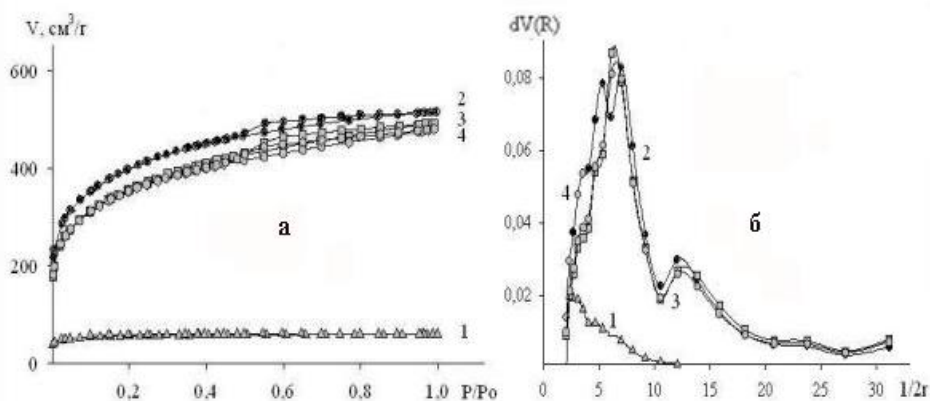


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции азота ($V, cm^3/g$) при 77 К активированным углем из кукурузных кочерыжек (время активирования — 60 мин; $t = 400^\circ C$) (а) и распределение объема пор по радиусам ($r, \text{Å}$) на том же образце (б): $X_p = 0.25$ (1); 0.5 (2); 0.75 (3); 1.0 (4).

В работах [11—13] нами была изучена возможность получения на базе пластиковой тары из полиэтилентерефталата (ПЭТ) дешевых углеродных адсорбентов с регулируемой пористой структурой за счет предварительного модифицирования полимерной матрицы соединениями серы (H_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$, Na_2S). Путем предварительной

Т а б л и ц а 1

Характеристика пористой структуры активированного угля из немодифицированной и модифицированной соединениями серы ПЭТ-тары

Образец	$S_{БЭТ}$	$S_{ме}$	$S_{ми}$	V_{Σ}	$V_{ми}$	$V_{ми}/V_{\Sigma} \cdot 100\%$
	м ² /г			см ³ /г		
ПЭТ–H ₂ SO ₄	990	310	700	0.70	0.28	49.0
ПЭТ–Na ₂ S ₂ O ₃ (1 %)	340	140	180	0.29	0.08	26.0
ПЭТ–Na ₂ S ₂ O ₃ (3 %)	350	160	190	0.31	0.08	27.2
ПЭТ–Na ₂ S ₂ O ₃ (5 %)	430	200	230	0.37	0.10	27.0
ПЭТ–Na ₂ S (1 %)	580	180	400	0.35	0.16	45.5
ПЭТ–Na ₂ S (3 %)	600	170	400	0.42	0.16	38.7
ПЭТ–Na ₂ S (5 %)	450	113	340	0.35	0.13	38.1
ПЭТ–Na ₂ S (7 %)	350	90	260	0.31	0.10	32.6
ПЭТФ	220	60	170	0.19	0.06	32.8

обработки ПЭТ-отходов концентрированной серной кислотой и последующего активирования водяным паром были получены углеродные адсорбенты, текстурные и эксплуатационные характеристики ($S_{БЭТ} = 1030$ м²/г, общий объем пор $V_{\Sigma} = 0.50$ см³/г, адсорбция тестового вещества — метиленового голубого, $A_{МГ} = 350$ мг/г) которых конкурируют с соответствующими показателями углей типа КАУ [4]. Они обладают полимодальной пористой структурой (табл. 1), что, безусловно, расширяет диапазон применения этих сорбентов.

Оказалось, что степень развития пористой структуры синтезированных УМ зависит от содержания серусодержащего модификатора, а сорбционные характеристики получаемых АУ различаются в зависимости от количества вводимого в полимерную матрицу серусодержащего модификатора: в случае Na₂S₂O₃ максимальная пористость достигается при внесении 3 % модификатора. В тех же условиях образуются АУ с преобладанием мезопористой структуры. При использовании Na₂S оптимальная пористость соответствует 5 %-му введению серусодержащего модификатора. Применение Na₂S позволяет варьировать долю микропор (соотношение $V_{микро}/V_{\Sigma}$, см. табл. 1) в зависимости от содержания импрегнированной серы и, таким образом, получать набор АУ с регулируемой пористостью.

По данным работы [13] применение модифицирования способствует увеличению не только пористости, но и выхода продукта на стадии карбони-

зации и активирования по сравнению с физическим активированием ПЭТ.

Помимо ПЭТ-отходов, для получения АУ с развитой микропористой структурой была изучена возможность химического модифицирования кукурузных початков [14] ортофосфорной кислотой. При переработке кукурузы образуется большое количество отходов, которые, как показали и наши исследования, могут служить дешевым сырьем для получения АУ. Необходимо было установить влияние количества H₃PO₄ на развитие пористой структуры угля, получаемого при химическом активировании кочерыжек кукурузы при разных температурах от 350 до 550 °С (табл. 2), а также оценить структуру АУ, получаемых при разных степенях пропитки (табл. 3, рис. 1, а, б).

Из данных табл. 2 видно, что увеличение тем-

Т а б л и ц а 2

Развитие объема сорбционных пор по бензолу (W_s) и выход продукта в процессе химического активирования кукурузных початков ($\tau_{акт} = 1$ ч; $X_p = 0.75$)

$T, ^\circ\text{C}$	Δ^* , г/см ³	W_s , см ³ /г	Выход, %
350	0.40	0.67	39.0
400	0.39	0.92	37.5
450	0.38	0.79	36.8
500	0.38	0.55	35.9
550	0.36	0.48	35.2

* Δ — насыпная плотность.

Т а б л и ц а 3

Характеристика пористой структуры активированных углей из кукурузных початков ($t_{акт} = 400$ °С; $\tau_{акт} = 1$ ч)

$X_p, \%$	$S_{БЭТ}$	$S_{ме}$	$S_{ми}$	$V_{ми}$	V_{Σ}	$V_{ми}/V_{\Sigma} \cdot 100\%$
	м ² /г			см ³ /г		
0.25	220	20	200	0.08	0.09	85.1
0.50	1460	360	1100	0.49	0.80	61.3
0.75	1300	480	820	0.36	0.76	47.4
1.00	1280	360	920	0.41	0.75	54.7

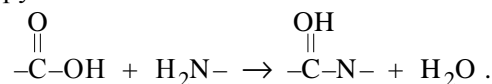
пературы активирования сопровождается экстремальным ростом объема сорбционных пор, который достигает максимума $0.92 \text{ см}^3/\text{г}$ при $T=400^\circ\text{C}$. В табл. 3 приведены сведения об изменении характера пористой структуры АУ в зависимости от коэффициента импрегнирования ортофосфорной кислотой при оптимальной температуре 400°C . Как видно из данных табл. 3 и рис. 1, а,б, при увеличении коэффициента пропитки (X_p) изменяется пористая структура получаемых углей. Удельная поверхность микропор $S_{\text{ми}}$ возрастает и при $X_p=0.50$ достигает величины $1100 \text{ м}^2/\text{г}$; при увеличении X_p от 0.25 до 0.5 происходит резкое увеличение содержания пор с радиусами более 4 \AA (рис. 1, б). При дальнейшем увеличении X_p пористая структура изменяется мало.

Таким образом, соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{прекурсор}$ является фактором управления пористостью, позволяющим получать АУ с регулируемой пористой структурой. Оптимальными условиями получения АУ с развитой микро- и мезопористостью является температура 400°C и $X_p=0.50$. Характеристики пористой структуры углей, получаемых из кукурузной кочерыжки методом активирования ортофосфорной кислотой, соизмеримы с аналогичными показателями промышленных углей [28], что свидетельствует о конкурентоспособности синтезированных УМ по сравнению с известными активными углеродными сорбентами.

Кроме этого, в настоящей работе были исследованы сорбционные свойства синтетических углей, обычно именуемых в литературе [3, 4 и др.] и далее по статье как СКС (активированных и окисленных форм [3]), из стиролдивинилбензольной смолы, модифицированных соединениями азота или серы для улучшения поглотительных свойств АУ по отношению к токсичным металлам. Наличие, например, атомов азота в структуре угля способствует более прочному связыванию сорбируемых катионов (в частности, ионов меди, см. [3]) за счет координационного взаимодействия катиона-комплексобразователя одновременно с кислородом и азотом поверхностных групп [3, 4, 14].

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о сорбции ионов тяжелых металлов на углях СКС и угле из полимера винилпирида с дивинилбензолом (обозначен далее как СКН (известное название, см. [3, 4])) и их модифицированных формах. В качестве азотсо-

держающей добавки была использована мочевины как доступное соединение с высоким содержанием азота и наличием аминогрупп. Методика приготовления модифицированных азотом углей подробно описана в работе [14]. Наличие аминных групп необходимо для химического связывания молекул мочевины с ПФГ окисленного карбонизата хлорметилированного сополимера, содержащего преимущественно карбоксильные и фенольные группы:



Синтезированный образец СКС-N по данным элементного анализа [14, 17] содержал 3.6 % азота. Кроме этого образца, из исходного пористого угля СКС был получен окисленный серусодержащий уголь сульфированием его в концентрированной H_2SO_4 при температуре 180°C в течение 4 ч [17] (образец СКС-S). Согласно работам [17, 25], сульфированный уголь содержал $\sim 4.8 \text{ мг-экв/г SO}_3\text{H-}$ группировок.

Получены данные о сорбируемости ионов тяжелых металлов — свинца, кобальта, кадмия, цинка, меди, никеля из раствора Рингера сложного солевого состава исходными и модифицированными азотом и серой синтетическими углями СКС. В работах [17, 25] подробно описана методика сорбционных опытов для катионов металлов. Проведены поисковые исследования сорбции комплексных анионов меди и железа с комплексообразующими лигандами (Cl^- и CN^-).

На основе расчетных значений коэффициентов распределения найдены ряды селективности сорбции токсичных металлов (табл. 4). Из полученных в работах [17, 25] изотерм можно соста-

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения K_d исследуемых ионов тяжелых металлов на углях СКС-N и СКС-S (навеска образца $m = 0.1 \text{ г}$; объем раствора $V = 20 \text{ мл}$; $t = 20^\circ\text{C}$; время контакта угля с раствором — 4 ч)

Ион	K_d , мл/г		Ион	K_d , мл/г	
	СКС-N	СКС-S		СКС-N	СКС-S
Cd^{2+}	1960	60	Ni^{2+}	1200	480
Co^{2+}	1200	2100	Cu^{2+}	1000	3000
Zn^{2+}	900	100	Pb^{2+}	1700	270

вить ряды селективности сорбции ионов тяжелых металлов исследуемыми сорбентами в интервале концентраций 0,5—4 мМ/л, которые имеют вид для СКС-N: $Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$; для СКС-S: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$. Они являются типичными для большинства ОУ [3] за исключением высоких значений сорбции ионов никеля.

Абсолютные величины адсорбции ионов достаточно близки в широком интервале концентраций и в 4 раза превышают данные, полученные для этих катионов на окисленных углеродных сорбентах [3]. Таким образом, показано, что лучший сорбционный эффект обусловлен наличием атомов азота в структуре угля, а также сильноокислотных SO_3H -группировок.

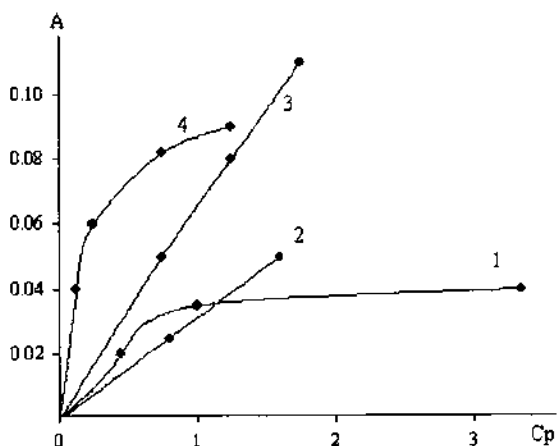


Рис. 2. Изотермы сорбции A , мм/г меди (1, 4) и железа (2, 3) в анионной форме (комплексобразующие агенты Cl^- , CN^- соответственно) на углях СКС-N (1, 3) и СКС-SS (2, 4).

Чтобы выяснить роль азота и серы в адсорбции комплексных анионов переходных металлов, где в качестве комплексобразующих агентов выступали лиганды Cl^- и CN^- , были получены изотермы сорбции ионов меди и железа из водных растворов солей H_2CuCl_4 и $K_3[Fe(CN)_6]$ соответственно (рис. 2). Соотношение твердой и жидкой фаз было 1:200, концентрации растворов изменялись в пределах 0,5—10 мМ/л. Первые поисковые опыты показали (рис. 2), что модифицированные азотом и серой угли СКС по-разному сорбируют указанные выше ионы из анионных комплексов. Так, например, лучше всего поглощалась медь на образце СКС-S и железо на СКС-N, хуже сорбировалась медь на азотсодержащем угле и железо —

на серусодержащем.

Вероятно, комплексобразующий агент Cl^- (в случае меди) образует более прочные комплексы с серусодержащими ПФГ, нежели с азотсодержащими группировками. В случае же с анионным комплексом железа с CN^- наоборот: комплекс с азотом оказался более прочным, чем с серой (сравни кривые 3 и 2 на рис. 2).

Помимо синтетических углей, для сорбции ионов тяжелых металлов как из индивидуальных растворов, так и из модельного раствора, имитирующего многокомпонентную систему (Co, Mn, Ni), были использованы и угли, полученные двумя способами из ПЭТ-матрицы. Предварительно полимерную крошку обрабатывали серной кислотой с последующим активированием водяным паром (модифицированный образец) и, для сравнения, проводили прямую карбонизацию ПЭТ-матрицы (без H_2SO_4) с последующим активированием в аналогичных условиях (немодифицированный образец) (рис. 3) [26]. Сорбционные испытания проводили при pH 4 в статических условиях при соотношении Т:Ж=1:250 в течение 24 ч при постоянном встряхивании. Эффективность сорбции в каждом конкретном случае оценивали сравнением величин коэффициентов распределения K_p для модифицированного и немодифицированного образцов в стандартных условиях при равновесной концентрации ионов $C_p=1$ мг/л (см. рис. 3). Анализ полученных данных [26] указывает на более высокую избирательность модифицированного образца по сравнению с немодифицированным. Наибольшая селективность сорбции модифицированного и немодифицированного образ-

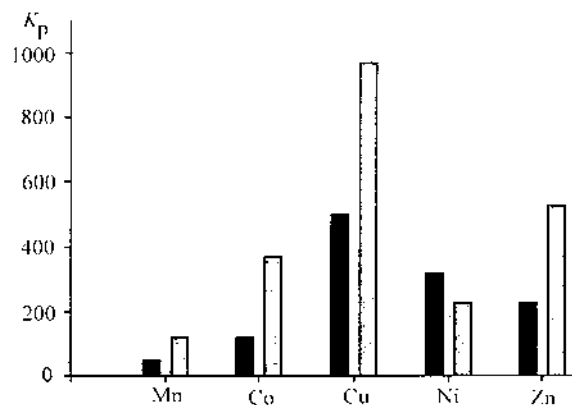


Рис. 3. Диаграмма достигаемых значений K_p , вычисленных при $C_p = 1$ мг/л: образец I — серые столбики, образец II — черные столбики.

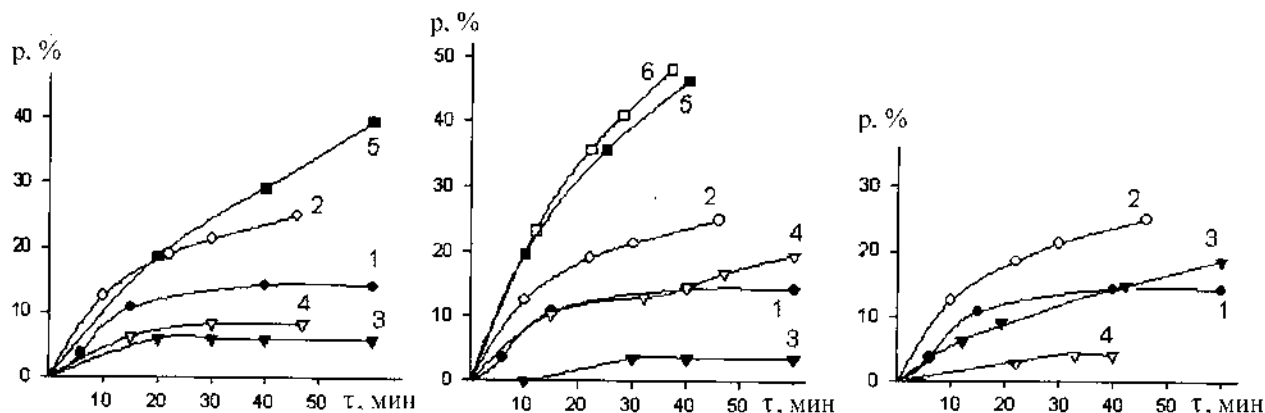


Рис. 4. Кинетика разложения (р, %) 1 %-го H_2O_2 на углях марки КАУ, активированных (1) и модифицированных (2–6) разными способами: 2 — $UM_{актив}$ + вакуум; 3 — UM_0 ; 4 — UM_0 + вакуум; 5 — UM_0 + меламина; 6 — UM_0 + меламина + вакуум. СОЕ УМ составляет, мг-экв/г: а — 0.60; б — 1.60; в — 2.50; τ — время опыта.

цов отмечается по отношению к катионам меди и цинка. При этом сорбционная способность образца I оказывается выше в 2 раза при сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} — в 2.3, Co^{2+} — в 3, Mn^{2+} — в 2 раза по сравнению с таковой для немодифицированного образца. Дополнительно были проведены сорбционные исследования из растворов, имитирующих промышленные стоки гальванических производств, ТЭЦ и других предприятий; при этом суммарная сорбционная активность модифицированного серой образца была в 2.2 раза выше немодифицированного [26].

Интерес вызывает совместное влияние N- и O-атомов на свойства УМ, особенно на их каталитическую активность. Следует отметить, что подобная постановка вопроса в опубликованной научной литературе ранее не обсуждалась.

С учетом этого обстоятельства в ИСПЭ НАН Украины разработан метод контролируемого введения различных количеств O- и N-атомов в поверхностный слой углей [9]; изучена их каталитическая активность (КА) в модельной реакции разложения H_2O_2 . Суть метода состоит в том, что угли предварительно окисляют до различной степени, обрабатывают раствором меламина, а затем высушивают и прокалывают в инертной среде или вакууме при 750–850 °С. При этом атомы азота вводятся в образцы, уже содержащие (после окисления) различные количества кислорода.

Типичные кинетические кривые разложения H_2O_2 на O- и N-содержащих углях представлены на рис. 4. Исследования показали [9,27], что каталитическая активность синтезированных образцов определяется химической природой поверхности

углей и в меньшей степени — характером их пористой структуры (рис. 4). Ранее [21,22] было установлено, что разложение H_2O_2 существенно ускоряется только в присутствии положительно заряженных в водном растворе обычных активированных углей. Окисленные же угли, имеющие на поверхности большое количество ПФГ и заряженные отрицательно [3], практически не катализируют эту реакцию.

Способность к ускорению разложения H_2O_2 возрастает с увеличением количества основных групп (анионообменной способности), а распад H_2O_2 происходит после обменного поглощения ионов OOH^- углем с выделением в раствор ионов гидроксила. Анионы OOH^- в поверхностном слое обладают повышенным окислительным потенциалом и могут либо саморазрушаться, либо окислять новую молекулу H_2O_2 с образованием кислорода и гидроксила в поверхностном слое, благодаря чему наружная обкладка двойного слоя угля приобретает первоначальный состав. Наличие на поверхности углей основных атомов азота, изменяющих заряд углей, увеличивает емкость двойного электрического слоя и анионообменную способность, а также существенно влияет на каталитические свойства УМ [9, 18, 22]. Проведенные нами опыты подтверждают это. Как следует из рис. 4, а–в, в присутствии окисленных углей из фруктовой косточки КАУ H_2O_2 разлагался медленно, причем с увеличением степени окисленности углей скорость разложения падала, тогда как активированные образцы этих же углей обладали заметным каталитическим действием (сравни кривые 1 и 3). Вакуумирование окисленных образцов

(кривые 4) приводило к увеличению их каталазной активности. Происходит это из-за того, что при вакуумировании углеродной поверхности изменяется химическая природа поверхности, емкость по 0.1 н. NaOH (СОЕ, мг-экв/г), например, падает практически до нуля, то есть при этом количество кислотных функциональных групп, замедляющих катализ, резко уменьшается. Это приводит к увеличению степени разложения H_2O_2 на таких модифицированных образцах по сравнению с их окисленными аналогами (табл. 5).

Введение в структуру атомов азота приводило к еще более эффективному разложению пероксида водорода (смотри кривые 5); причем азотсодержащие угли КАУ приблизительно в 4 раза лучше разлагали H_2O_2 , чем активированные. Аналогичная картина наблюдалась и в случае синтетических углей СКН, а также углей из фенолформальдегидной смолы (ФФ) [9, 27]. В одинаковых условиях намного большей каталитической активностью (КА) обладали азотсодержащие угли типа СКН по сравнению с углями КАУ и ФФ. Наличие атомов азота в поверхностном слое придавало каталитическую активность и окисленным углям СКН₀; в отличие от КАУ₀ и ФФ₀ в присутствии СКН-М₀ наблюдалось хотя и меньшее, чем на СКН-М, но все же значительное разложение H_2O_2 [9, 27] (табл. 5).

Используемые в работе новые методы регулирования КА углей — вакуумирование и обработка азотсодержащим реагентом (меламином) по новой методике — способствовали получению углеродных контактов, по своей КА приближающихся, а порой и превышающих известные катализаторы [3] с высокими каталазными свойствами.

Знание причин каталитического действия УМ должно благоприятствовать выбору углеродных сорбентов с заданными свойствами, регулированию не только их сорбционных свойств, но и каталитических превращений. Учет основных факто-

Т а б л и ц а 5

Каталазная активность углей различной природы и происхождения

Исходный уголь	Обработка	А	В	Исходный уголь	Обработка	А	В
КАУ _{акт}	Вакуумирование	14		Окислен	Окисление	18	1.72
	Вакуумирование	25			Вакуумирование	57	
КАУ ₀	Окисление	6	0.60		Меламин	71	
	Вакуумирование	8			Меламин+вакуум	78	
КАУ ₀	Меламин	29		Окислен	Окисление	10	3.00
	Окисление	4	1.60		Вакуумирование	40	
	Вакуумирование	15			Меламин	70	
	Меламин	33			Меламин+вакуум	76	
КАУ ₀	Меламин+вакуум	48		СКН-М _{акт}		92	
	Окисление	4	2.50		Вакуумирование	97	
ФФ _{акт}	Вакуумирование	12		СКН-М ₀	Окисление	74	0.8
	Вакуумирование	80			Вакуумирование	79	
	Вакуумирование	83			Меламин	85	
	Окисление	40	0.84		Меламин+вакуум	95	
	Вакуумирование	74		СКН-М ₀	Окисление	50	1.4
	Меламин	80			Вакуумирование	75	
	Меламин+вакуум	88			Меламин	85	
					Меламин+вакуум	100	

П р и м е ч а н и е. А — разложение H_2O_2 , %; В — СОЕ, мМ/г по 0.1 н. NaOH.

ров, влияющих на протекание каталитических процессов с участием углей, позволяет проводить модификацию этих сорбентов и тем самым определять пути варьирования и регулирования свойств УМ и получения на их основе технически важных материалов с заданными характеристиками.

ВЫВОДЫ. Изучено влияние предварительного импрегнирования соединениями серы (H_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$, Na_2S) отходов полиэтилентерефталата, а также ортофосфорной кислотой кочерыжек кукурузы на пористую структуру получаемых активных углей. Показано, что степень развития пористой структуры зависит от природы и количества добавленных модифицирующих агентов. Установлены оптимальные параметры карбонизации, активирования исходного сырья и степени пропитки, а также найдено, что полученные при этом образцы обладают развитой полимодальной пористой структурой ($S_{уд} = 500—600 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.37—0.42 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{ми} = 0.28 \text{ см}^3/\text{г}$).

Впервые изучена сорбция тяжелых металлов в катионной (Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Pb) и в анионной

формах (Cu, Fe) на синтетических углях СКС с разной химической природой поверхности, модифицированных соединениями азота и серы. Показано, что лучший сорбционный эффект (адсорбция металлов увеличилась приблизительно в 4 раза) наблюдается при сорбции катионов изученных металлов на азотсодержащем активном угле и его катионообменной модификации с SO_3H -группами. Исследована также сорбционная способность АУ из ПЭТ-матрицы и упаковки по отношению к ионам тяжелых металлов. Определены ряды активности для исходных и модифицированных серной кислотой образцов. Найдены пути направленного регулирования каталитической активности УМ из разного сырья за счет наличия в углях как атомов азота, так и кислорода. Показана возможность получения углеродных катализаторов с высокой каталитической активностью.

РЕЗЮМЕ. Подано короткий огляд власних досліджень останніх років по впливу модифікуючих агентів, що містять різні елементи N, O, S, P, їх кількості, способів модифікації, умов обробки на структурні, сорбційні та каталітичні властивості вугілля, синтезованого з різних видів сировини. Знайдено шляхи їх направленного регулювання та отримання адсорбентів з максимально високими характеристиками поруватої структури, сорбційної здатності та каталітичної активності

SUMMARY. Short review of personal latest investigations on modifying agents containing N, O, S, P heteroatoms has been done. The effect of modifying agent its quantity, modification manner, treatment conditions on structural, sorption and catalytic properties of carbons obtained from different raw materials is presented. Ways of directed regulation and obtaining of adsorbents with highest possible porous structure characteristics, sorption ability and catalytic activity have been found.

1. *Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F.* Active Carbon. -New York: M. Dekker, 1988.
2. *Leon y Leon C.A, Radovic L.R.* Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P.A.Thrower. -New York: M. Dekker, 1992. - P. 213—296.
3. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
4. *Стрелко В.В., Зажигалов В.А., Ставицкая С.С. и др.* Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. -Киев: Наук. думка, 2008. -С. 5—65.

5. *Стражеско Д.Н.* // Адсорбция и адсорбенты. -1976. -Вып. 4. -С. 3—14.
6. *Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N. et al.* // Surf. Sci. -2004. -**548**. -P. 281—290.
7. *Копьл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А., Стрелко В.В.* // Коррозия: материалы, защита. -2005. -№ 6. -С. 37—43.
8. *Стрелко В.В., Куць В.С.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2002. -**38**. -С. 14—19.
9. *Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Цыба Н.Н. и др.* // Экологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 4. -С. 12—19.
10. *Bagreev A., Menendez J.A., Dukhno I. et al.* // Carbon. -2005. -**43**, № 1. -P. 208—210.
11. *Картель Н.Т., Герасименко Н.В., Цыба Н.Н. и др.* // Журн. прикл. химии. -2001. -**74**, № 10. -С. 1711—1713.
12. *Картель Н.Т., Сыч Н.В., Цыба Н.Н. и др.* // Экологии и ресурсосбережение. -2002. -№ 5. -С. 35—38.
13. *Сыч Н.В.* // Журн. прикл. химии. -2008. -**81**, № 6. -С. 1009—1013.
14. *Zhuravsky S., Kartel M., Puziy O.* // Comb. Hydrid Adsorbents. -2006. -P. 201—206.
15. *Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В., Бакалинская О.Н.* // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 4. -С. 1—16.
16. *Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A.* // Carbon. -2000. -**38**. -P. 1499—1524.
17. *Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Журавский С.В. и др.* // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 6. -С. 913—918.
18. *Ставицкая С.С., Корвяков С.Г., Стрелко В.В. и др.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 11—12. -С. 758—763.
19. *Ставицкая С.С., Стрелко В.В.* // Теорет. и эксперимент. химия. -1995. -**31**, № 2. -С. 76—80.
20. *Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Петренко Т.П.* // Там же. -1996. -**32**, № 6. -С. 336—344.
21. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Стрелко В.В.* // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 1. -С. 16—20.
22. *Стрелко В.В., Немошкालенко В.В., Картель Н.Т., Медведев С.Л.* // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -Вып. 11. -С. 76—80.
23. *Сыч Н.В., Стрелко В.В., Цыба Н.Н., Пузий А.М.* // Доп. НАН України. -2009. -№ 7. -С. 144—148.
24. *Greg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface and Porosity. -London.: Acad. Press, 1982. -P.189.
25. *Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Петренко Т.П., Ковтун М.Ф.* // Экологии и ресурсосбережение. -2009. -№ 2. -С. 63—67.
26. *Сыч Н.В.* // Журн. прикл. химии. -2009. -**82**, № 6. -С. 893—896.
27. *Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Цыба Н.Н. и др.* // Там же. -2007. -**80**, № 3. -С. 391—398.
28. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.