

В. К. Яцимирський, Г. Г. Цапюк, О. В. Іщенко, В. Є. Діюк,
Т. В. Карташова, Л. М. Гріщенко (м. Київ)

Дослідження активності оксидного Cu—Co—Fe каталізатора в окисненні вуглецю

Оцінено термічну стійкість кісточкового активованого вугілля, просоченого Cu—Co—Fe оксидним каталізатором, та визначено природу і концентрацію кисневмісних груп на поверхні вуглецю. Кінетичні дослідження процесу окиснення вугілля свідчать про значну каталітичну активність оксидного Cu—Co—Fe каталізатора. Показано, що обробка кісточкового активованого вугілля нітратною кислотою приводить до збільшення карбоксильних груп, які є центрами приєднання каталітично активної Cu—Co—Fe оксидної системи з подальшим утворенням активного центра для низькотемпературного окиснення. У результаті цього в поверхневому шарі кісточкового активованого вугілля утворюється велика кількість активних центрів окиснення, що приводить до зниження температури окиснення активованого вугілля майже на 100 °С.

Ключові слова: оксиди перехідних металів, каталітичне окиснення вуглецю.

Використання вугілля в промислових обсягах для спалювання вимагає детального дослідження закономірностей перебігу процесу окиснення вуглецю, що актуально як з наукового, так і з екологічного боку [1, 2].

Нами було показано, що оксидний Cu—Co—Fe каталізатор окиснення CO проявляє певну активність в реакції окиснення вуглецю [3]. Метою представленої роботи було проведення термогравіметричних досліджень та встановлення кінетичних закономірностей окиснення кісточкового активованого вугілля (КАВ), просоченого Cu—Co—Fe оксидним каталізатором.

У роботі використовували КАВ з питомою поверхнею $540 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і зольністю 0,1 %. Для створення рівномірно розподіленого гідрофільного шару поверхневих кисневмісних груп, який сприяє закріпленню активної маси каталізатора, поверхню КАВ обробляли 50 %-ним розчином HNO_3 з подальшим промиванням та висушуванням при 100 °С. Далі КАВ протягом 1 год просочували розчином нітратів Cu, Co, Fe зі співвідношенням Cu:Co:Fe = 90,25:4,75:5 % (за масою). Кількість нанесеної активної маси становила 10 % (за масою). Просочений КАВ сушили при температурі 80—100 °С протягом 24 год. Оскільки активну масу наносили з нітратних розчинів металів, то логічно було дослідити вплив HNO_3 на процес окиснення вуглецю. Саме тому для досліджень були винесені такі зразки: КАВ у вихідному стані, після окиснення нітратною кислотою — КАВ(HNO_3) та в присутності масивного оксидного Cu—Co—Fe каталізатора — КАВ(HNO_3)/10АМ.

Для визначення концентрації кисневмісних поверхневих груп та оцінки термічної стійкості отриманих зразків використовували термогравіметричний аналіз. У цих дослідженнях зразки нагрівали в середовищі аргону при

температурі від 30 до 900 °С зі швидкістю 10 град/хв. Відбір даних про температуру, сигнал ІЧ спектрометра, масу зразка здійснювали за допомогою ПЕОМ.

Кінетику вивчали гравіметричним методом з використанням моделі “вугілля в стаканчику” [4—7]. Тонкостінний циліндричний стакан з нержавіючої сталі (об’єм — 0,29 см³, площа поперечного перерізу — 0,3848 см²) заповнювали досліджуваним зразком подрібненого вуглецевого матеріалу і підвішували до плеча електронних терезів у нагріту до температури досліду піч. Окиснення зразків здійснювали киснем повітря при атмосферному тиску, величину якого вимірювали барометром і враховували при обробці кінетичних кривих. Повітря подавали в піч знизу зі швидкістю 300 см³·хв⁻¹. За допомогою комп’ютера щохвилино фіксували вагу зразків (точність — 1 мг) і температуру в печі.

Кінетичне рівняння (1) та рівняння кінетичної кривої окиснення вуглецю (2) мають вигляд

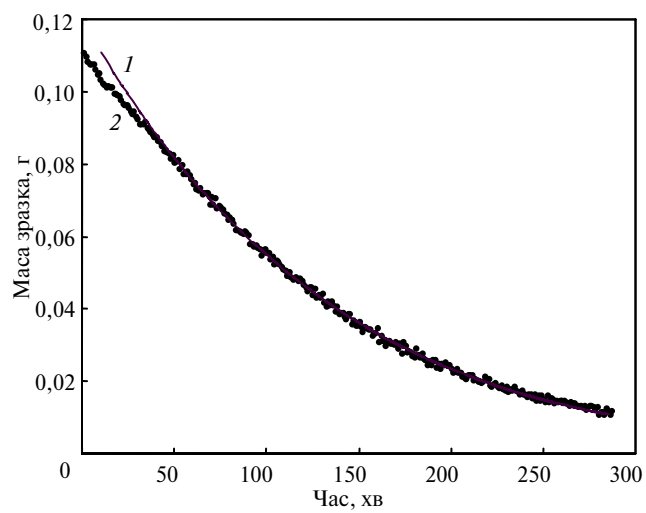
$$W = -\frac{dg}{dt} = \frac{C_{O_2}}{\frac{G-g}{A} + \frac{1}{\sqrt{kA^*} \operatorname{th}(h)}}; \quad (1)$$

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{kC_{O_2}} \ln \frac{\operatorname{sh}(h_1)}{\operatorname{sh}(h)}; \quad (2)$$

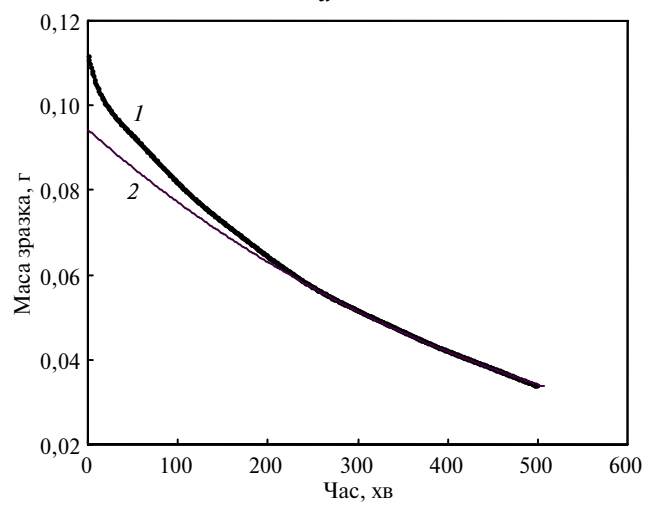
$$h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}, \quad (3)$$

де G , A та A^* — незалежні від властивостей реагентів параметри, постійні при даній температурі; g_0 та g — вихідна та поточна маси зразка; t — поточний час; t_1 та g_1 — час та маса зразка в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої; C — масова частка каталізатора в зразку; C_{O_2} — концентрація кисню в повітрі. Параметри G та A залежать лише від коефіцієнта дифузії кисню в повітрі та геометричних параметрів, вказаних вище. У попередніх роботах [4—7] їх визначали з кінетичних кривих окиснення при досить високих температурах, коли процес перебігає практично в зовнішньодифузійному режимі. Константу швидкості окиснення вуглецю можливо визначити тоді, коли процес перебігає в кінетичному чи в перехідному між кінетичним та внутрішньодифузійним режимами. При вибраних для дослідження температурах необхідно, щоб вплив зовнішньодифузійного гальмування на процес не перевищував 50 %, величина аргументу гіперболічних функцій h не перевищувала одиниці, а коефіцієнт використання внутрішньої поверхні зразка не був меншим за 80 %.

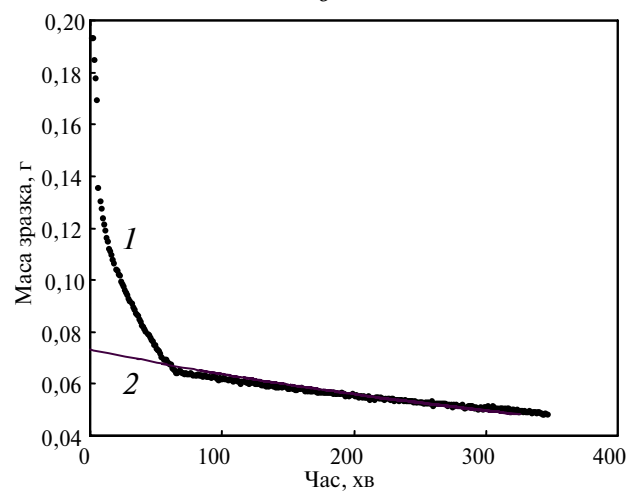
На рис. 1, *a* наведена типова кінетична крива окиснення кісточкового активованого вугілля при температурі 430 °С. Особливість кривої полягає в незначній швидкості втрати маси на початку процесу. Якщо ж говорити детальніше, то відрізок кінетичної кривої, що передує оброблюваному, поділяється на дві ділянки. Перша — не тривала в часі, більш крута, зумовлена можливо десорбцією фізично адсорбованих летких сполук, як це зазви-



a



б



в

Рис. 1. Кінетичні криві окиснення: КАВ при температурі 430 °С (*a*), КАВ(HNO₃) при температурі 400 °С (*б*), КАВ(HNO₃)/10АМ при температурі 250 °С (*в*): 1 — за експериментальними даними; 2 — розрахована за рівнянням (2).

чай і буває на кінетичних кривих окиснення вуглецевих матеріалів. Друга ділянка більш тривала і більш полого, вона є типовою саме для досліджуваного КАВ. Це може свідчити про відсутність або дуже незначну кількість на поверхні вугілля киснемістних функціональних груп. Дані, отримані з термогравіметричних досліджень (табл. 2), свідчать про присутність на поверхні КАВ поверхневих груп у невеликій кількості. Останні являються проміжними сполуками в механізмі окиснення вугілля, а їх утворення приводить до збільшення маси зразка. При стаціонарному перебігу реакції кількість утворення проміжних сполук за одиницю часу дорівнює кількості їх перетворення на кінцеві продукти, але на початковому відрізку кінетичної кривої концентрація проміжних сполук на поверхні вугілля повинна зростати, що вповільнює швидкість зменшення маси зразка за рахунок його окиснення.

Типова кінетична крива окиснення обробленого нітратною кислотою КАВ (див. рис. 1, б) істотно відрізняється від кривої окиснення чистого вугілля (див. рис. 1, а). На відміну від останнього, значний за протяжністю початковий відрізок кривої характеризується більшою швидкістю втрати маси зразка.

Подібність кінетичних кривих окиснення оброблених HNO_3 КАВ та сажи [8] очевидно свідчить про однаковість механізмів дії нітратної кислоти на обидва вуглецеві матеріали. За теорією В. І. Архарова при обробці КАВ нітратною кислотою відбувається точкове руйнування кристалічної ґратки КАВ. Утворені таким чином менш координовані атоми карбону є більш активними центрами реакції окиснення, ніж атоми на термодинамічно рівноважній поверхні необробленого КАВ.

Кінетична крива окиснення $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}$ (див. рис. 1, в) подібна до кривої окиснення $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$. Для неї також характерною є швидка початкова втрата маси зразка на відрізку кривої, що передуює оброблюваному, яку можна пояснити дією нітратної кислоти на вуглець.

Дані табл. 1 засвідчують, що оксидний Cu—Co—Fe каталізатор проявляє високу каталітичну активність при окисненні кісточкового вугілля. Це видно вже з того, що оптимальні температури для визначення констант швидкості окиснення $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}$ досить низькі. Рівняння Арреніуса для константи швидкості має вигляд

$$k_{\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}} = 771 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{171000}{RT}\right). \quad (4)$$

Таблиця 1. Параметри рівняння Арреніуса та досліджуваний температурний інтервал окиснення КАВ молекулярним киснем

Зразок	Температурний інтервал, °С	$k^0 \cdot 10^{-17}$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
КАВ	390—440	0,0044	150±9
$\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$	390—440	0,013	159±3
$\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}$	220—300	771	170±10

Відношення констант швидкості окиснення вугілля з каталізатором і без можна виразити рівнянням

$$\frac{k_{\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}}}{k_{\text{КАВ}(\text{HNO}_3)}} = 5,96 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{12500}{RT}\right), \quad (5)$$

яке при найвищій температурі кінетичного експерименту для КАВ(ННО₃)/10АМ 300 °С дає значення 4290, а при найнижчій температурі для КАВ(ННО₃) 390 °С — 6130.

Таблиця 2. Кількість та склад поверхневих груп на носіях та нанесених каталізаторах

Зразок	Параметри	$\Delta m_{\text{заг.}}$, %	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$, %	Поверхневі групи				CO ₂ :CO
				карбок-сильні	ангідри-дні, лактонні	фено-льні	карбо-нільні	
КАВ	Δm , %	14,9	3,1	2,2	1,8	7,7		1,11
	T_m , °С			280	420			
	Δm_{CO_2} , %	6,3		2,3	1,7	2,4		
	T_m , °С			275	425	660		
КАВ(ННО ₃)	Δm_{CO} , %	5,6			0,56	3,7	1,3	
	T_m , °С				430	670	855	
	Δm , %	36,7	4,5	9,0	6,6	16,6		1,72
	T_m , °С			240	420	620		
КАВ(ННО ₃)/10АМ	Δm_{CO_2} , %	18,7		7,5	6,6	4,6		
	T_m , °С			270	430	650		
	Δm_{CO} , %	10,9				10,9		
	T_m , °С					715		
КАВ/10АМ	Δm , %	29,5	12,9	4,7	3,3	8,6		2,17
	T_m , °С			220		605, 720		
	Δm_{CO_2} , %	11,5		4,5	3,5	3,5		
	T_m , °С			240	375	605		
КАВ(ННО ₃)/10АМ	Δm_{CO} , %	5,3				5,3		
	T_m , °С					720		
	Δm , %	39,2	5,3	11,6	2,5	19,8		1,51
	T_m , °С			210		605		
КАВ(ННО ₃)/10АМ	Δm_{CO_2} , %	16,6		6,4	2,2	8,0		
	T_m , °С			265	370	540		
	Δm_{CO} , %	11,0				11,0		
	T_m , °С					690		

При окисненні КАВ в присутності оксидного Cu—Co—Fe каталізатора фактично відбуваються два процеси — каталітичний і некаталітичний. Безпосередньо з експериментальної кінетичної кривої окиснення зразка, що містить каталізатор, визначається ефективна константа швидкості $k_{\text{еф}}$, яка характеризує сумарну швидкість одночасного перебігу двох паралельних реакцій. Такі уявлення дозволяють розрахувати наближену оцінку константи швидкості лише каталітичної реакції за допомогою формули

$$k_Z = k_C + \frac{k_{\text{еф}} - k_C}{\theta}, \quad (6)$$

де k_C и k_Z — константи швидкості некаталітичної та каталітичної реакцій відповідно, $\theta = 0,0434$ — розрахований ступінь покриття поверхні КАВ каталізатором. При розрахунку в якості k_C приймали константу швидкості окиснення КАВ(HNO_3). В дослідженому температурному інтервалі рівняння Арреніуса для константи k_Z має вигляд

$$k_Z = 1,85 \cdot 10^{21} \exp\left(-\frac{171000}{RT}\right). \quad (7)$$

Знайдена таким способом константа k_Z при температурі 300°C дорівнює $4,33 \cdot 10^5$, а при 390°C — $574 \cdot 10^5$.

Отже, оксидний Cu—Co—Fe каталізатор проявляє високу каталітичну активність при окисненні КАВ. Це видно з того, що температурний інтервал, оптимальний для визначення констант швидкості окиснення КАВ(HNO_3)/10АМ, зміщений на 100°C в бік нижчих значень. Також збільшилась кількість активних центрів, що підтверджується збільшенням значення передкоefficientів на п'ять порядків.

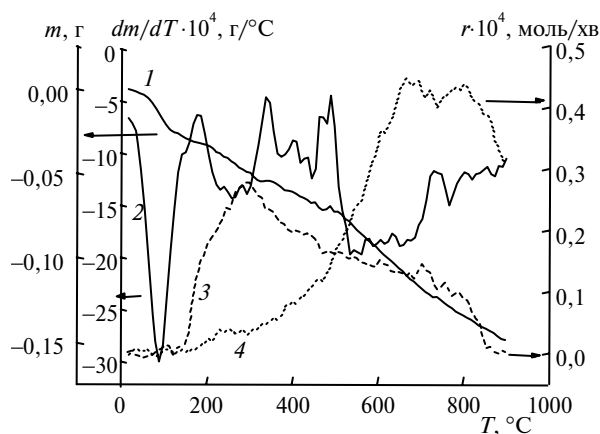
Як свідчать термогравіметричні дослідження, поверхня вихідного КАВ містить незначну концентрацію поверхневих груп, що десорбуються при нагріванні. Загальна втрата маси в дослідженому ($30—900^\circ\text{C}$) температурному інтервалі складає $14,9\%$ (див. табл. 2). На диференціальній кривій зміни маси (рис. 2, а) можна виділити чотири процеси: при 100°C втрата маси $2,9\%$, при 280°C — $2,2\%$, при 420°C — $1,8\%$ і більше 430°C — $7,7\%$. Ці ефекти зміни маси відповідають десорбції фізично сорбованої води та розкладу кисневмісних поверхневих груп. Згідно літературних даних [9] вважається, що в інтервалі $150—350^\circ\text{C}$ розкладаються карбоксильні групи, в інтервалі $350—700^\circ\text{C}$ — ангідридні та лактонні групи, в інтервалі $600—800^\circ\text{C}$ — фенольні, а за більших температур — карбонільні (хінонні) групи. Ці температурні інтервали є достатньо широкими і суттєво залежать від попередньої еволюції вуглецевої матриці.

Використовуючи вищезазначені температурні інтервали, з температурних залежностей швидкостей виділення CO та CO_2 (див. рис. 2, а) можна визначити поверхневі концентрації та температури максимумів розкладу кисневмісних груп різних типів. Криві виділення CO_2 і CO можна розкласти на три складові (використовуючи функції Гауса) з максимумами при 275 , 425 та 660°C (для CO_2) та 430 , 670 і 855°C (для CO).

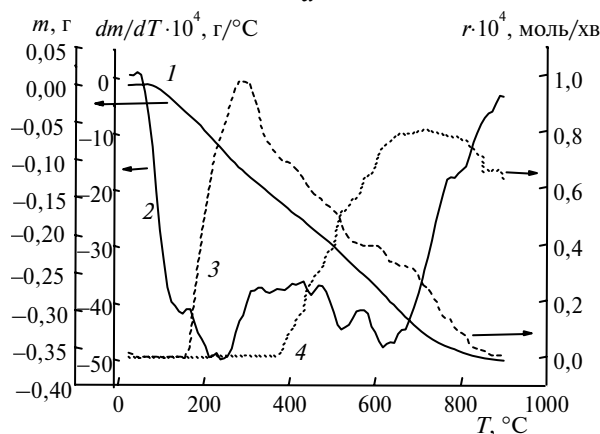
Знайдені температури максимумів відповідають розкладу карбоксильних, ангідридних і лактонних, фенольних та карбонільних груп у поверхневому шарі КАВ. Числові результати обробки цих кривих наведено в табл. 2. Видно, що ефекти втрати маси та їхні температури узгоджуються з відповідними ефектами виділення газоподібних CO та CO_2 . Отже можна вважати, що при розкладі поверхневого шару вихідного КАВ утворюються, в основному, H_2O , CO та CO_2 .

Температурні залежності для КАВ(HNO_3) також можуть бути розкладені на компоненти (див. рис. 2, б). З даних, наведених в табл. 2, видно, що при окисненні КАВ нітратною кислотою збільшується концентрація всіх типів кисневмісних груп за винятком карбонільних, які практично зникають. Особливо істотно збільшується концентрація карбоксильних (в 3 рази) та ангідридних і лактонних (в $2,5—3,5$ рази) груп, що позначається на значному збільшенні співвідношення $\text{CO}_2:\text{CO}$.

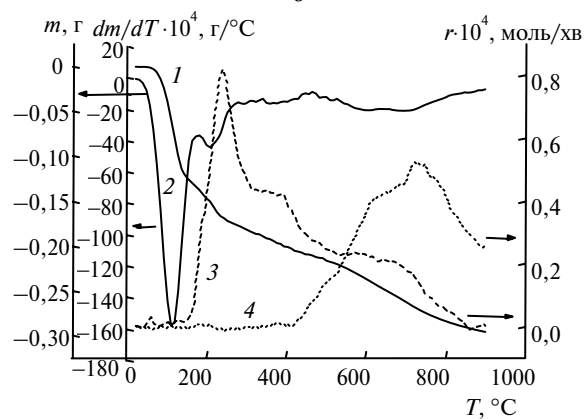
Нанесення каталітично активної маси на поверхню КАВ супроводжується двома ефектами при термічному розкладі: порівняно з вихідним носієм на 30—50 град зменшуються температури максимумів розкладу кисневмісних груп та істотно зростає співвідношення $\text{CO}_2:\text{CO}$ в продуктах десорбції (див. табл. 2). При використанні для нанесення активної маси окисненої HNO_3



a



б



в

Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній (2) формі та швидкості виділення CO_2 (3) і CO (4) для КАВ (а), КАВ(HNO_3) (б), КАВ/10АМ (в), КАВ(HNO_3)/10АМ (г).

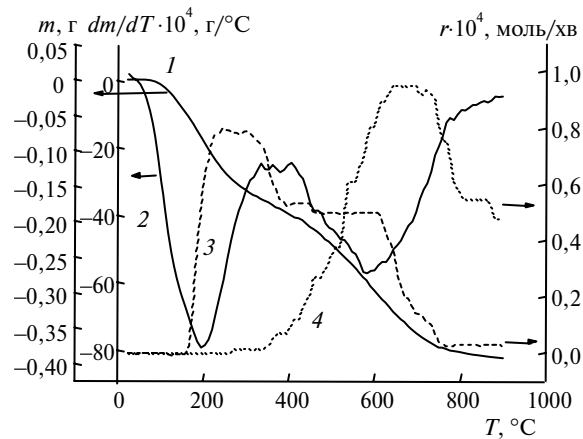


Рис. 2. (Продовження).

вуглецевої матриці ефект зменшення термічної стабільності поверхневого шару вугілля також спостерігається, однак він не так яскраво виражений, як для вихідного КАВ. Співвідношення $\text{CO}_2:\text{CO}$ в продуктах десорбції у випадку $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{AM}$ є навіть дещо меншим, ніж для $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$.

Порівнюючи $\Delta m_{\text{заг}}$ з одержаними значеннями Δm_{CO_2} , Δm_{CO} та кількістю фізично сорбованої води $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ (табл. 2), що входять до $\Delta m_{\text{заг}}$ як складові, можна зробити висновок про присутність значної кількості інших продуктів десорбції для зразків на основі окисненого КАВ: в $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$ цих продуктів 2,6 % (за масою), а в $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{AM}$ — 6,3 % (за масою). Як випливає з даних табл. 2, ці продукти виділяються переважно в температурному інтервалі 150—350 °С, що відповідає розкладу карбоксильних груп, і, ймовірно, є хемосорбованою водою, оксидами нітрогену, молекулярним азотом тощо. Доволі великий вміст зазначених продуктів десорбції у вищевказаному температурному інтервалі може істотно впливати на закономірності термічного розкладу поверхневого шару досліджуваних зразків та/або позначатися на каталітичних властивостях нанесеної активної маси.

Узагальнити основні закономірності впливу активної маси на процеси деградації поверхневого шару вугілля можна, проаналізувавши хід гравіметричних залежностей в широкому температурному інтервалі. Для аналізу було обрано температурний інтервал 144—900 °С, щоб не враховувати в аналізі фізично сорбовану воду, вміст якої залежить від цілої низки факторів, а не тільки від будови поверхневого шару зразків. На рис. 3 наведено відношення втрати маси зразків (Δm_X), що пройшли попередню обробку та/або на поверхню яких було нанесено АМ, до втрати маси вихідної матриці ($\Delta m_{\text{КАВ}}$).

З рис. 3 видно, що незалежно від передісторії зразка (окиснення нітратною кислотою та/або нанесення АМ) наведені криві мають подібний вигляд. Судячи з вигляду кривих, найбільший вплив попередньої обробки/нанесення на процеси розкладу поверхневого шару спостерігається в температурному інтервалі 150—300 °С. Цей ефект є близьким у випадку $\text{КАВ}/10\text{AM}$ і $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$ (див. рис. 3, криві 1 і 2), що пояснюється збільшенням концентрації карбоксильних груп (інтервал розкладу — 170—300 °С) як у випадку обробки КАВ нітратною кислотою, так і при нанесенні на поверхню КАВ активної маси. Значно більше підвищення кількості карбоксильних груп

і, як наслідок, значно більший ефект зміни маси в температурному інтервалі 170—300 °С спостерігається при поєднанні попередньої обробки зразка нітратною кислотою з подальшим нанесенням АМ.

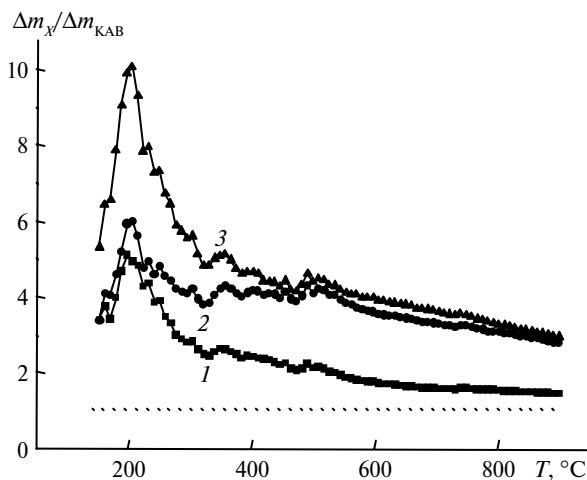


Рис. 3. Температурні залежності відношення втрати маси зразків, що пройшли попередню обробку, до втрати маси вихідної матриці КАВ, де $X = \text{КАВ}/10\text{АМ}$ (1), $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$ (2), $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}$ (3).

З аналізу кривих на рис. 3 випливає, що встановлений каталітичний ефект АМ, який веде до зменшення температури розкладу поверхневих функціональних груп вугілля, найбільшою мірою спостерігається в температурному інтервалі до 400 °С. Цей ефект є невеликим в області $T > 500$ —550 °С, особливо при використанні окиснених матриць. Виходячи з температурного інтервалу, цей ефект повинен стосуватися в основному груп, що є джерелом CO_2 — карбоксильних, деякою мірою ангідридних і лактонних, і не зачіпати фенольні групи. Підтвердженням справедливості зробленого висновку є фактично однакова концентрація фенольних груп для пар $\text{КАВ}/10\text{АМ}$ і КАВ та $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)/10\text{АМ}$ і $\text{КАВ}(\text{HNO}_3)$ (див. табл. 2).

Таким чином, обробка нітратною кислотою призводить до збільшення кількості карбоксильних груп у поверхневому шарі КАВ. Раніше [10] було встановлено, що існуючі карбоксильні групи в поверхневому шарі носія є центрами приєднання каталітично активної Cu—Co—Fe оксидної системи з подальшим утворенням активного центра для низькотемпературного окиснення. В результаті цього в поверхневому шарі КАВ утворюється велика кількість активних центрів окиснення, що підтверджується збільшенням значення передекспоненти на п'ять порядків. Це в свою чергу приводить до зниження температури окиснення майже на 100 °С.

Оценена термостойкость косточкового активированного угля, пропитанного Cu—Co—Fe оксидным катализатором и определена природа и концентрация кислородсодержащих групп на поверхности углерода. Кинетические исследования процесса окисления угля свидетельствуют о значительной каталитической активности оксидного катализатора. Показано, что обработка косточкового активированного угля нитратной кислотой приводит к увеличению карбоксильных групп, являющихся центрами присоединения каталитически активной Cu—Co—Fe оксидной системы с дальнейшим образованием активного центра для низкотемпературного окисления. В результате этого в поверхностном слое активированного угля образуется большое количество ак-

тивных центров окисления, что приводит к снижению температуры окисления активированного угля почти на 100 °С.

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, каталитическое окисление углерода.

The thermal stability of fruit stone activated carbon impregnated by Cu—Co—Fe oxide catalyst is estimated, and nature and concentration of the oxygen-containing surface groups is determined. The kinetical investigations of the fruit stone activated carbon oxidation process show the high catalytic activity of the oxide Cu—Co—Fe catalyst. It is shown that treatment of fruit stone activated carbon with nitric acid leads to the increase in the concentration of carboxylic groups, which are the connection sites for Cu—Co—Fe oxide system with further formation of the active site for low-temperature oxidation. Thus many active sites of oxidation are formed in the surface layer of fruit stone activated carbon, what leads to the decrease in the temperature of fruit stone activated carbon oxidation reaction for 100 °С.

Key words: oxides of transition metals, catalytic oxidation carbon.

1. Neeft J. P. A., Makkee M., Moulijn J. A. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study // Appl. Catalysis B: Environmental. — 1996. — **8**. — С. 57—78.
2. Gremyachkin V. M. Kinetics of heterogeneous reactions of carbon and oxygen during combustion of porous carbon particles in oxygen // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2006. — **4**, N 3. — P. 254—263.
3. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В. та ін. / Оксидні Cu—Co—Fe каталізатори, нанесені на окиснений КАВ, в реакції окиснення Со // Укр. хім. журн. — 2009. — **75**, № 6. — С. 91—94.
4. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Бударин В. Л., Яцимирський В. К. Макрокінетика окиснення сажі // Там же. — 2003. — **69**, № 9. — С. 22—26.
5. Забуга В. Я., Даценко Д. Ф., Цапюк Г. Г. и др. / Гравиметрический метод исследования окисления угля // Химия твердого топлива. — 1983. — № 5. — С. 41—44.
6. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л. П. / Кинетика окисления угля для модели “уголь в стаканчике” // Там же. — 1983. — № 4. — С. 48—51.
7. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В. К. / Кінетика окиснення вуглецевих матеріалів // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Зб. наук. пр. — Київ: Київський ун-т, 2003. — С. 18—22.
8. Zabuga V. Ya., Tsapyuk G. G., Kartashova T. V. et al. Carbon-black oxidation in the presence of the Cu—Co—Fe oxide catalyst // J. Superhard materials. — 2009. — N 6. — P. 9—14.
9. Figueiredo J. L., M. Pereira F. R., Freitas M. M. A., Órfão J. J. M. / Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. — 1999. — **37**, N 9. — P. 1379—1389.
10. Конгурова І. В. / Вуглецеві нанотрубки — носії оксидних каталізаторів реакції окиснення СО: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. — Київ, 2006. — 18 с.

Київський національний ун-т
ім. Тараса Шевченка

Поступила 02.03.10