

сферных тетрафторборатных комплексов этилендиамина и α -, α' -дипиридила [19, 20]. Следует также отметить, что в длинноволновых ИК-спектрах комплексов $\text{Cu}(\text{ФТ})_5(\text{BF}_4)_2$ регистрируется ПП деформационных симметричных колебаний (ν_2) аниона (BF_4^-) (312 см^{-1}), которая становится активной в спектре КС только при образовании связи $\text{Cu} \cdots \text{F}$. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в КС тетрафторбората меди(II) с 1-арилтетразолами состава $\text{Cu:L} < 1:6$ по крайней мере один из анионов координирован центральным атомом.

1. Гапоник П. Н. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1998. С. 185.
2. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 23.
3. Машковский М. Д. // Лекарственные средства: В 2 т. 13-е изд. Харьков, 1997. Т. 2. С. 247.
4. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатилов А. Н. и др. // Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 587.
5. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М., 1976. С. 437.
6. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. // Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., 1990. С. 59.
7. Лавренова Л. Г., Богатилов А. Н., Шелудякова Л. А. и др. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. № 5. С. 1222.
8. Сушко Н. И., Матвеева Н. А., Макаревич Н. И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 2. С. 323.
9. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Бубель О. Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1989. № 1. С. 33.
10. Lyakhov A. S., Ivashkevich D. O., Gaponik P. N. et al. // Acta Crystall. Sec C., Crystal Struct. Commun. 2000. Vol. C56. P. 256.
11. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. // Спектроскопическая идентификация органических соединений. М., 1977. С. 160.
12. Березин Б. Д., Березин Д. Б. // Курс современной органической химии. М., 1999. С. 334.
13. Вировец А. В., Байдина И. А., Алексеев В. И. и др. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 2. С. 330.
14. Накомото К. // ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. С. 143.
15. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Науменко В. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 1. С. 10.
16. Buffagni B. S., Vallarino L. M., Quagliano J. V. // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. № 5. P. 671.
17. Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перелыгин Е. С. и др. // Ионная сольватация. М., 1987. С. 115.
18. Палкина К. К., Кузьмина Н. Е., Ляхов А. С. и др. // Журн. неорг. химии. 2001. Т. 46. № 10. С. 1495.
19. Brown D. S., Lee J. D., Melson N. A. et al. // Chemical Communication. 1967. P. 369.
20. Nakai N. // Bull. Soc. Japan. 1983. Vol. 56. P. 1639.

Поступила в редакцию 20.11.2001.

Дегтярик Михаил Михайлович – научный сотрудник ЛХКС.

Гапоник Павел Николаевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник ЛХКС.

Ивашкевич Олег Анатольевич – доктор химических наук, директор НИИ ФХП БГУ.

Григорьев Юрий Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ЛХКС.

Воробьев Андрей Николаевич – аспирант кафедры общей химии и методики преподавания химии. Научный руководитель – доктор химических наук П. Н. Гапоник.

УДК 661.728.8

Л. В. СОЛОВЬЕВА, И. А. БАШМАКОВ, Д. И. КЛЕВЧЕНЯ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМОТИРОВАННЫХ МЕДНО-ХРОМОВЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

The employment for creation of catalytic compositions of platinum metals taken from tail solutions of processing of precious metals slimes, represents an economically expedient way of their salvaging. The carried out researches have shown, that the fulfilled technological solutions of palladium after ex-

traction by chemical methods of a target component can be successfully utilised for promotion of copper-chromic oxidic catalysts of penetrating oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide in ecologically pure products – carbon dioxide and water. On occasion tail solutions of processing of platinum metals it is possible completely utilise, not resorting to for their careful clearing with the help of cellulose sorbents, and only to insignificant concentrating on target components.

Использование для создания каталитически активных композиций на основе металлов платиновой группы, извлеченных из хвостовых растворов переработки шлама драгметаллов, представляет экономически целесообразный способ их утилизации. Целью данной работы явилось изучение в реакциях глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода каталитических свойств сложного оксида меди(II) и хрома(III) со структурой шпинели, промотированного палладием из отработанного технологического раствора. В хвостовых растворах, помимо целевого компонента, содержание которого часто не превышает 1,5 ммоль/л, содержатся многократно превосходящие количества ионов меди, железа, никеля, цинка (табл. 1).

Основной реакцией в процессе каталитической очистки газовых выбросов является реакция глубокого каталитического окисления органических веществ и монооксида углерода. Для окисления углеводородов и оксида углерода(II) применяются различные катализаторы [1–6], которые можно подразделить на три основные группы:

1) катализаторы на основе оксидов переходных металлов, в первую очередь хрома, меди, кобальта, марганца, железа и др.;

2) катализаторы из металлов платиновой группы;

3) промотированные оксидные катализаторы.

Наиболее активными катализаторами глубокого окисления являются металлы платиновой группы (МПГ). Однако по мере развития окислительного катализа и областей его применения, например в каталитических беспламенных обогревателях, нейтрализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при дефиците МПГ встал вопрос о замене катализаторов на их основе другими, более дешевыми. В этом плане перспективными являются катализаторы на основе оксидов переходных металлов или их солей, которые, хотя и несколько уступают по своей активности МПГ, однако, значительно дешевле и доступнее. Из числа сложных оксидных систем, которые в большинстве случаев более активны, чем индивидуальные оксиды переходных металлов, наиболее эффективными катализаторами глубокого окисления являются сложнооксидные соединения со структурой шпинелей или перовскитов. Из разработанных катализаторов наиболее широко применяются оксидные медно-хромовые. Однако присутствие водяного пара в продуктах реакции оказывает тормозящее действие на скорость глубокого окисления углеводородов. Так, например, при содержании 8 об. % водяного пара в газовой среде скорость окисления этилена снижается в два с половиной раза. Устойчивость оксидных катализаторов к водяным парам повышается при промотировании их Pt или Pd. Для испытаний был взят катализатор ИТК-12-8, выпускаемый СКБ катализаторов с опытным производством (г. Новосибирск), со следующими физико-химическими характеристиками:

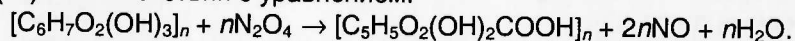
Таблица 1
Содержание примесных катионов в отработанном технологическом растворе палладия

Катион	Концентрация, ммоль·л ⁻¹
Pd (II, IV)	1,467
Zn (II)	2,812
Cu (II)	1,445
Fe (III)	3,684
Pb (IV)	0,052
Ni (II)	4,856
Cr (III)	0,075
Sn (II)	Не обнаружен
Au (III)	Не обнаружен

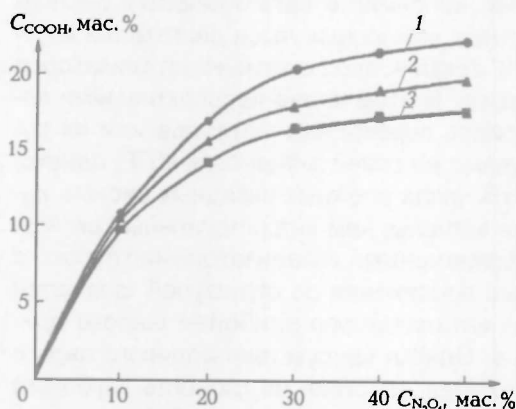
Внешний вид	Гранулы черного цвета с зеленоватым оттенком
Размеры, мм:	
длина	12,5–13,1
внешний диаметр	5,4–5,6
Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	159–197
Массовая доля оксида хрома, %	12,2–13,2
Массовая доля оксида меди, %	15,5–16,5
Температура достижения 85 %-й степени окисления оксида углерода на фракции 0,8–1,0 мм, °С	205–250

Для приготовления образцов гранулы катализатора измельчали и отсеивали фракцию 0,8–1,0 мм. Промотирование проводили отработанным технологическим раствором, содержащим 156 мг/л палладия. Предварительно упаренный с целью увеличения количества палладия хвостовой раствор был пропущен через целлюлозный катионит – карбоксилированную целлюлозу (КЦ) в форме древесных опилок – для частичного снижения содержащихся в хвостовом растворе катионов меди, никеля, цинка, олова, появляющихся в процессе выщелачивания палладия царской водкой из технического лома.

КЦ была синтезирована путем избирательного окисления шестого углеродного атома элементарного звена макромолекулы целлюлозы оксидом азота(IV) в соответствии с уравнением:



Древесные опилки при ТЖ-модуле, равном 1:2, заливались раствором оксида азота(IV) в тетрахлорметане и выдерживались в течение суток. После чего отфильтровывались из раствора на керамическом фильтре, дегазировались для удаления растворителя, не смешивающегося с водой, а затем тщательно промывались до отсутствия кислой реакции промывных вод и удаления азотнокислого лигнина. В предлагаемом способе получения целлюлозного катионита процессы окисления целлюлозы, азотнокислой делигнификации древесины и снижения зольности древесного сырья в результате кислотной обработки совмещены.



Содержание карбоксильных групп (мас. %) в древесных опилках, предварительно обработанных в течение суток растворами оксида азота(IV) в тетрахлорметане различной концентрации:

1 – средний размер фракции <0,5 мм; 2 – средний размер фракции от 0,8 до 1,0 мм; 3 – средний размер фракции от 1,0 до 1,6 мм

Нами был получен ряд образцов КЦ на основе древесных опилок, отличающихся размерами фракций, с содержанием СООН-групп в мас. % от 10 до 22 в зависимости от концентрации оксида азота(IV) в тетрахлорметане (рисунок). Из рисунка видно, что размер фракции древесных опилок не оказывает существенного влияния на содержание ионогенных карбоксильных групп в целлюлозном катионите, сохраняющем физическую форму исходного древесного сырья. Определение СООН-групп в КЦ проводилось кальций-ацетатным методом [7].

Активность полученных катализаторов изучалась на лабораторной установке проточного действия с использованием искусственной газовой смеси (об. %) следующего состава:

СО – 5, O₂ – 10, N₂ – остальное. Реакционный аппарат, в который загружался катализатор в объеме 2 см³ (размер частиц – от 0,8 до 1,0 мм), обогревался трубчатой печью. Измерение температуры в слое катализатора осуществлялось термоэлектрическим пирометром группы МПБ-46. Исходный и конечный состав газовой смеси определялся на хроматографе марки ЛХМ-8Д. Активность катализатора оценивалась степенью превращения монооксида углерода, которую рассчитывали по формуле: $\alpha = \frac{V-U}{V} 100 \%$, где

V – начальная концентрация монооксида углерода в смеси, об. %; U – остаточное содержание монооксида углерода в окисленном газе. Из данных табл. 2 видно, что температура достижения 100 %-й степени конверсии монооксида углерода на образцах катализатора, промотированных палладием из отработанных технологических растворов, снижается с 285 до 195 °С с увеличением процентного содержания палладия от 0 до 0,1 мас. %.

Для выяснения изменения активности катализаторов от времени их работы провели испытания образца № 4 (см. табл. 2) в реакции дожига пропана. Испытания проводили при температуре 300 °С с использованием газовой смеси, содержащей 5 об. % пропана, которую пропускали с объемной скоростью 20 000 ч⁻¹. Анализ продуктов реакции проводили через каждые 5 ч работы установки. Степень окисления пропана в течение всего периода испытаний оставалась постоянной и составляла 75 %.

Таким образом, из приведенных результатов видно, что промотирование медно-хромового катализатора отработанным раствором палладия, содержащим Pd в следовых количествах (156 мг/л), увеличивает не только активность исследованных катализаторов, но и их устойчивость к водяным парам, образующимся в процессе окисления углеводородов, на что указывает стабильность их активности при длительной работе.

Исследования показали, что хвостовые растворы переработки драгметаллов после концентрирования и извлечения катионов благородных металлов с помощью целлюлозного сорбента, синтезированного на основе отходов целлюлозосодержащего сырья без его дополнительной очистки, можно успешно использовать для получения катализаторов окисления углеводородов и монооксида углерода в экологически чистые продукты – диоксид углерода и воду. В отдельных случаях хвостовые растворы переработки МПГ можно полностью утилизировать, не прибегая к их тщательной очистке с помощью целлюлозных сорбентов, а лишь к незначительному концентрированию по целевым компонентам, поскольку, кроме МПГ, они содержат в больших количествах медь, никель и другие металлы, пригодные для получения оксидных катализаторов. Таким образом, возможна полная утилизация отработанных технологических растворов, содержащих следовые количества металлов платиновой группы.

Таблица 2

Результаты лабораторных испытаний активности промотированных палладием медно-хромовых катализаторов

№ образца	Содержание палладия, мас. %	Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Степень превращения, %
1	Не промотирован	179	20 000	25
		206		50
		230		75
		285		100
2	0,01	165	20 000	25
		190		50
		220		75
		240		100
3	0,05	162	20 000	48
		190		62
		205		81
		235		100
4	0,1	130	20 000	40
		150		50
		180		75
		195		100

1. Попова Н.М., Антонова Н.А., Сасс А.С. и др. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 749.
2. Попова Н.М., Антонова Н.М., Мороз Э.М. // Там же. 1997. Т. 38. № 5. С. 757.
3. Iwamoto M. // Advanced Materials. 1993. Pt. II/A. Vol. 15A. P. 117.
4. Анциферов В.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 1. С. 105.
5. Радкевич В.З., Савчиц М.Ф., Егiazаров Ю.Г. // Там же. 1997. Т. 70. № 5. С. 797.
6. Кравчук Л.С., Иващенко Н.И. // Там же. 1997. Т. 70. № 9. С. 1497.
7. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.

Поступила в редакцию 18.01.2001.

Соловьева Любовь Васильевна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Башмаков Игорь Аркадьевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП.

Клеваченя Дмитрий Иванович – старший научный сотрудник НИЛ физической и аналитической химии химического факультета БГУ.

Капуцкий Федор Николаевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИ ФХП.

УДК 541.183.12: 543.544

О.В. БОЖКО, В.О. ШАБЛОВСКИЙ, С.А. МЕЧКОВСКИЙ

МИКРОМАСШТАБНАЯ ФРОНТАЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ФОСФАТОМ ТИТАНА(IV)

Concentration dependence of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} ions sorption on activated carbon modified by fine titanium phosphate(IV) was investigated. Frontal outlet curves obtained by microscale chromatography were used for determination of capacity and selective sorption characteristics (sorption capacity, distribution coefficients, separation factors) in the sorbate concentration range 10^{-3} – 10^{-7} mol/l. Interfacial distribution coefficients and separation factors increased under reduction of metal concentration in mobile phase. Observed effects were estimated on the assumption of anticooperativity of metal ions transfer in fine titanium phosphate(IV) phase.

Сорбционно-активные материалы, модифицированные высокодисперсными ионообменниками, находят все более широкое применение в аналитической химии при разработке средств предварительного концентрирования компонентов, содержащихся в следовых количествах, с целью повышения чувствительности определений [1]. Особый интерес в этом плане представляют сорбенты, модифицированные малорастворимыми фосфатами поливалентных металлов, которые в высокодисперсном состоянии обеспечивают исключительно высокие коэффициенты концентрирования и отличаются повышенной селективностью при низких концентрациях сорбатов [1–3]. Дополнительные преимущества этих сорбентов связаны с относительно высокими величинами рК бренстедовской кислотности сорбционных центров, что существенно упрощает процесс десорбции металлов.

В данной работе рассматриваются результаты выполненных нами экспериментов по оценке накопительной способности активированного угля, модифицированного фосфатом титана(IV), относительно ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в интервале концентраций 10^{-3} – 10^{-7} моль/л. Изучение концентрационной зависимости сорбции в данной области оказалось возможным благодаря разработанным ранее [3, 4] высокочувствительным методикам измерения коэффициентов межфазного распределения металлов, основанным на сочетании микромасштабной фронтальной хроматографии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Материал и методика

Модифицирование активированного угля осуществлялось посредством пропитки [2] раствором фосфата титана(III), который в процессе сушки и окисления кислородом воздуха превращался в нерастворимый мелкодисперсный фосфат титана(IV) состава $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, где $n=1-3$.