

Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ

Ракитская Т.Л.¹, Киосе Т.А.¹, Волкова В.Я.¹, Эннан А.А.²

¹ Одесский национальный университет

² Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины

Получены нанесенные на природные алюмосиликаты (клиноптилолит, морденит, монтмориллонит, трепел, базальтовый туф) Pd(II)-Cu(II)-катализаторы окисления монооксида углерода кислородом при температуре окружающей среды, нормальном давлении, повышенной влажности газовой смеси и содержании монооксида углерода 300 мг/м³ (15 ПДК для рабочей зоны). Установлено, что, кроме трепела, формирование Pd(II)-Cu(II)-катализатора, обеспечивающего стационарное окисление CO кислородом воздуха, происходит только на кислотномодифицированных образцах клиноптилолита (Н-CLI-6), морденита (Н-MOR-6), монтмориллонита (Н-Mont-6) и базальтового туфа (Н-БТ(1)-6, Н-БТ(1)*-6, Н-БТ(2)-6). Активность катализатора зависит от природы носителя. Степень окисления CO кислородом в стационарном режиме понижается в ряду носителей Н-Mont-6 (94) > Н-БТ(1)-6 (91) > Н-БТ(1)*-6 (88) > ТР (87) > Н-БТ(2)-6 (82) > Н-MOR-6 (40) ≈ Н-CLI-6 (38). В случае применения образцов базальтового туфа разного происхождения найдена корреляция между фазовым составом носителя и активностью катализатора.

Ключевые слова: катализатор, монооксид углерода, Pd(II)-Cu(II)-катализатор, природные алюмосиликаты.

Отримано нанесені на природні алюмосилікати (клиноптилоліт, морденіт, монтмориллоніт, трепел, базальтовий туф) Pd(II)-Cu(II)-каталізатори окиснення монооксиду вуглецю киснем при температурі навколишнього середовища, нормальному тиску, підвищеній вологості газоповітряної суміші та вмісті монооксиду вуглецю 300 мг/м³ (15 ПДК для робочої зони). Встановлено, що, крім трепелу, формування Pd(II)-Cu(II)-каталізатора, який забезпечує стаціонарне окиснення CO киснем повітря, відбувається тільки на кислотномодифікованих зразках клиноптилоліту (Н-CLI-6), морденіту (Н-MOR-6), монтмориллоніту (Н-Mont-6) та базальтового туфу (Н-БТ(1)-6, Н-БТ(1)*-6, Н-БТ(2)-6). Активність каталізатора залежить від природи носія. Ступінь окиснення CO киснем у стаціонарному режимі знижується у ряді носіїв Н-Mont-6 (94) > Н-БТ(1)-6 (91) > Н-БТ(1)*-6 (88) > ТР (87) > Н-БТ(2)-6 (82) > Н-MOR-6 (40) ≈ Н-CLI-6 (38). У випадку застосування зразків базальтового туфу різного походження знайдено кореляцію між фазовим складом носія та активністю каталізатора.

Ключові слова: катализатор, монооксид вуглецю, Pd(II)-Cu(II)-катализатор, природні алюмосилікати.

В [1–5] обобщены теоретические и практические аспекты разработки нанесенных на оксидные (Al₂O₃, SiO₂) и углеродные (АУ, углеродные волокнистые материалы (УВМ)) носители металлокомплексных катализаторов, обеспечивающих эффективную очистку воздуха от CO, PH₃, O₃ при температуре окружающей среды, нормальном атмосферном давлении, повышенном содержании паров воды и низкой концентрации названных токсичных веществ в

воздухе (1–15 ПДК), а также при наличии примесей — каталитических ядов. Конечной целью является применение таких катализаторов в малогабаритных коллективных и индивидуальных средствах защиты органов дыхания работников различных отраслей промышленности и производств, что диктует ряд требований к катализаторам, среди которых обеспечение стабильной очистки воздуха от токсичных веществ до ПДК и ниже при постоянно изменяющихся

Сведения о природных сорбентах Украины, используемых в качестве носителей Pd(II)–Cu(II)-катализаторов

Образец	Месторождение	Химический состав, % (мас.)				Фазовый состав, % (мас.)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	
CLI ¹	Сокиринское, Закарпатская обл.	71,50	13,10	0,90	5,5	CLI – 85 ± 6; α-SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ и др. – остальное
MOR	с. Липча, Закарпатская обл.	64,56	12,02	0,95	5,4	MOR – 72 ± 6; α-SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ и др. – остальное
Mont	Кудринское, Крым	58,25	14,27	4,37	4,1	Mont > 70; каолинит, Fe ₂ O ₃ , α-SiO ₂ , полевой шпат – остальное
TP ²	Коноплянское, Кировоградская обл.	80,00	4,00	3,00	20,0	кремнезем (опалкристобалит, CLI ≤ 8, Mont ≤ 10)
BT(1)	Польцкое II, Ровенская обл. (H = 50–70 м)	68,44	12,82	10,14	5,3	CLI и MOR – 35–40; Mont – 30–40; α-SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ и др. – остальное
BT(1)*	Польцкое II, Ровенская обл. (H = 20–30 м)	63,62	19,60	10,49	3,2	То же
BT(2)	Берестовецкое, Больнская обл.	58,79	18,51	7,90	3,2	То же

Примечание. 1 – ТУ У 14.5-00292540.001-2001; 2 – ТУ У 14.2-00374485-004:2005.

характеристиках газовой воздушной смеси и малом времени контакта [5]. Высокая активность нанесенных металлокомплексных катализаторов достигается при условии оптимального сочетания физико-химических и структурно-адсорбционных свойств носителя, природы центрального атома и лигандов, а также соотношения металл : лиганд.

В рамках решения задач, связанных с проблемами энерго- и ресурсосбережения, а также заменой импортных материалов отечественными актуальным в области разработки катализаторов экологического назначения является поиск новых доступных и дешевых отечественных природных материалов для использования их в качестве носителей активной формы катализатора: дисперсных металлов, оксидов металлов и металлокомплексов. По нашему мнению, перспективными могут быть природные цеолиты (клиноптилолит (CLI), морденит (MOR)), слоистые силикаты с расширяющей элементарной ячейкой – монтмориллонит (Mont), дисперсные кремнеземы – трепел (TP), а также базальтовый туф (BT). Физико-химические свойства перечисленных природных сорбентов, кроме базальтового туфа, всесторонне изучены [6–8] и продолжают изучаться [9,10]. Природные цеолиты используются для разделения газов и улавливания значительных количеств атмосферных загрязнителей (CO₂, SO_x, NO_x, H₂S, NH₃) [11].

Применение указанных природных материалов в качестве носителей дисперсных металлосоединений [12] или оксидных [13] катализаторов крайне ограничено. Кроме наших работ [14–18], практически нет данных об их использовании в качестве носителей металлокомплекс-

ных соединений. Такая ситуация объясняется тем, что обоснованный выбор носителя усложняется переменным составом природных сорбентов и множеством факторов, влияющих на активность металлокомплексных катализаторов. По нашему мнению, кроме компонентного состава катализатора, к наиболее важным факторам относятся следующие: структура (топология алюмосиликатного каркаса, геометрические размеры входных окон, каналов); природа и соотношение фаз для многофазовых сорбентов; соотношение n_{Si}/n_{Al} ; кислотные свойства сорбентов; условия сорбции ионов переходных металлов, форма их нахождения; топографические места локализации Mn⁺ и возможность их координации с другими лигандами; возможность доступа газообразных молекул к местам локализации иона Mn⁺; наличие других катионов и анионов, влияющих не только на локализацию ионов Mn⁺ и их координационное окружение, но и на подвижность ионов вообще и ионов водорода в особенности.

В настоящей работе на примере реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом исследовано влияние природы носителя (CLI, MOR, Mont, TP и BT) на активность нанесенных на них сложных композиций, содержащих соли палладия (II), меди (II) и бромид калия, которые только при совместном присутствии и определенном соотношении обеспечивают протекание реакции в стационарном режиме.

В таблице представлены сведения о химическом и фазовом составе природных сорбентов, используемых для приготовления катализаторов. Видно, что CLI, MOR, Mont и BT(1)

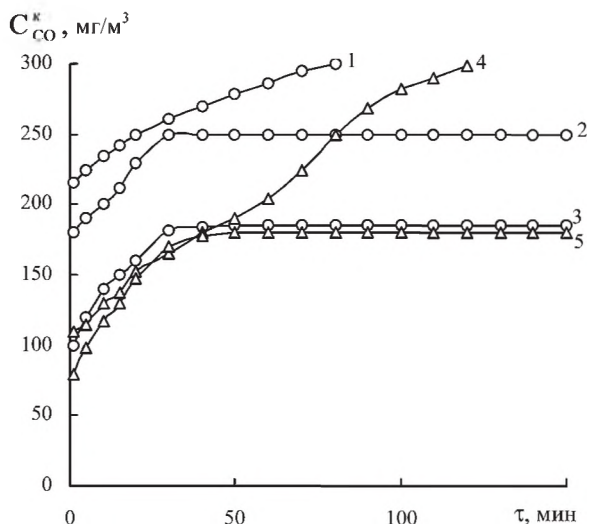


Рис. 1. Зависимость C_{CO}^k во времени τ при окислении CO кислородом в присутствии катализаторов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/CLI$ (или MOR) на носителях: 1 — CLI; 2 — H-CLI-3; 3 — H-CLI-6; 4 — MOR; 5 — H-MOR-6 ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³).

характеризуются примерно одинаковым массовым соотношением SiO_2/Al_2O_3 ; этот показатель высокий для ТР и более низкий для БТ(1)* и БТ(2).

Только образцы базальтового туфа имеют высокое содержание Fe_2O_3 . Природные алюмосиликаты являются сложными полиминеральными системами с переменным фазовым составом. Образцы природных сорбентов, кроме трепела, модифицировали раствором азотной кислоты (3 моль/л) при кипячении в течение 3–6 ч [14].

Образцы катализатора получали методом импрегнирования носителя раствором, содержащим хлорид палладия (II), нитрат меди (II) и бромид калия. Носитель (10 г) постоянного фракционного состава (0,75 мм) пропитывали 4 мл раствора с заданным соотношением компонентов. Полученную влажную массу сушили в воздушной среде при 110 °С до постоянной массы, а затем образец выдерживали в эксикаторе над раствором серной кислоты (30–35 %) в течение 1 ч, чтобы он адсорбировал 0,03 г H_2O на 1 г носителя. Полученные образцы катализатора являются многокомпонентными системами $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/носитель$. Содержание компонентов катализатора рассчитывали на единицу массы носителя. Тестирование образцов на каталитическую активность в реакции окисления CO осуществляли в проточной по газу термостатированной при 20 °С установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Размеры реактора, дисперсность образцов и линейная скорость газовой смеси (ГВС) ($U = 4,2$ см/с) соответствуют режиму идеального вытеснения и протеканию реакции в кинетической области [14].

ГВС с концентрацией CO 100 и 300 мг/м³ получали разбавлением концентрированного газа (CO 98–99 % (об.)) очищенным воздухом. Начальную (C_{CO}^H) и конечную (C_{CO}^k) концентрации определяли с помощью газоанализатора 621ЭХО4 («Аналитприлад», Украина), чувствительность которого 2 мг/м³. Относительную влажность ГВС ($\phi_{ГВС}$) поддерживали постоянной (76 %). Об активности катализаторов судили по степени окисления CO в стационарном режиме и достижению предельно допустимой концентрации CO ($ПДК_{CO} = 20$ мг/м³).

Рентгенограммы исследуемых образцов в области $8^\circ > 2\theta < 60^\circ$ получены на приборе ДРОН-3М, а в области θ от 1 до 4° — с помощью модифицированного прибора ДРОН; излучение CuK_α ($\lambda = 0,154178$ нм), напряжение 30 кВ, ток 28 мА.

На рис. 1 представлены данные по изменению конечной концентрации CO во времени при окислении его кислородом на катализаторах $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/CLI$ (кривые 1–3). Видно, что закрепленные на природном клиноптилолите Pd (II) и Cu (II) не обеспечивают стационарного режима окисления CO и только на кислотномодифицированном клиноптилолите проявляются каталитические свойства ацидокомплексов палладия (II) и меди (II). Однако и в этом случае степень превращения CO низкая и при варьировании Pd (II) от 0 до $3,05 \cdot 10^{-5}$ моль/г и Cu (II) от 0 до $2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/г C_{CO}^k превышает ПДК. Аналогичная картина наблюдается и в случае применения морденита (кривые 4, 5). Очевидно, низкая активность таких катализаторов обусловлена не только физико-химическими свойствами сложной каталитической системы, но и ограниченной доступностью для молекул CO активных центров в диффузионнолимитирующих каналах цеолитов, которыми, по данным [11], для клиноптилолита являются 8-членные каналы C, а для морденита — 8-членные каналы 2.

Тестирование в реакции окисления CO кислородом композиции с применением монтмориллонита $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/Mont$ (рис. 2) показало, что носитель также требует предварительного кислотного активирования, но, как видно из представленных данных, для достижения высокой степени превращения CO в стационарном режиме можно ограничиться модифицированием в течение 1 ч. При более

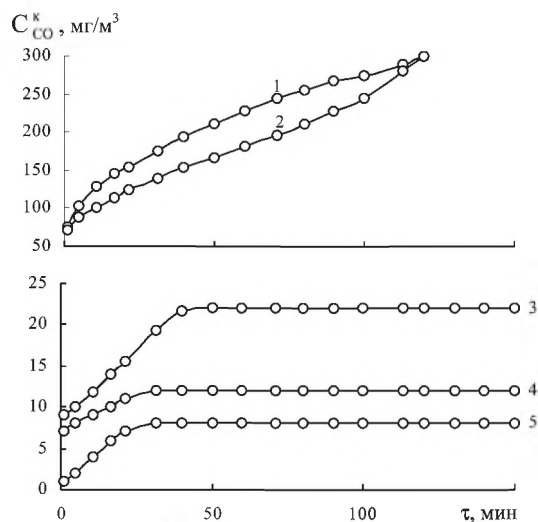


Рис.2. Зависимость C_{CO}^k во времени τ при окислении СО кислородом в присутствии катализаторов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/Mont$: 1 – Mont; 2 – Mont- H_2O ; 3 – Н-Mont-1; 4 – Н-Mont-3; 5 – Н-Mont-6 ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³).

длительной кислотной обработке монтмориллонита катализатор обеспечивает очистку воздуха намного ниже ПДК_{СО}.

Ранее разработанный нами катализатор $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/ТЗК-М$ (ТЗК-М – трепел, модифицированный по специальной технологии и содержащий 99,7 % (мас.) SiO_2 ; Зикеевское месторождение, Россия) продемонстрировал высокую активность и стабильную очистку воздуха от СО в условиях алюминиевого производства [5]. При использовании природного трепела вышеназванного месторождения

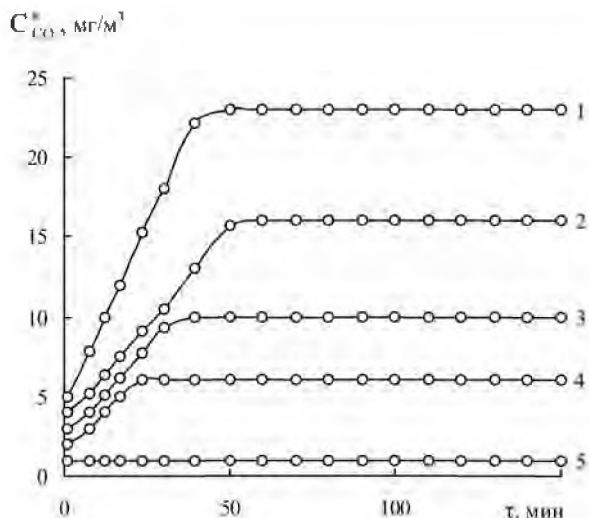


Рис.3. Изменение C_{CO}^k во времени τ при окислении СО кислородом при разной массе катализатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/ТР$, г: 1 – 2,5; 2 – 3,0; 3 – 5,0; 4 – 7,5; 5 – 10,0 ($C_{Pd(II)} = 4,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 8,8 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 100$ мг/м³).

получить активный Pd(II)-Cu(II)-катализатор не удалось.

Трепел, добываемый в Украине (см. таблицу), является высококремнистым полифазным минералом, в нем, кроме кристобалита, обнаруживается не более 8–10 % (мас.) ClI и $Mont$. Такой же сложный фазовый состав отмечается у белорусских трепелов [18]. Очевидно, преимущественное содержание кремнезема в трепеле обуславливает формирование Pd(II)-Cu(II)-катализатора, обеспечивающего высокую степень превращения СО в стационарном режиме, уже на природном образце. При этом видно (рис.3), что в случае $C_{CO}^H = 100$ мг/м³ даже при массе катализатора 2,5 г воздух очищается до ПДК. Варьированием содержания Pd (II) и Cu (II) найдено их оптимальное соотношение в составе катализатора.

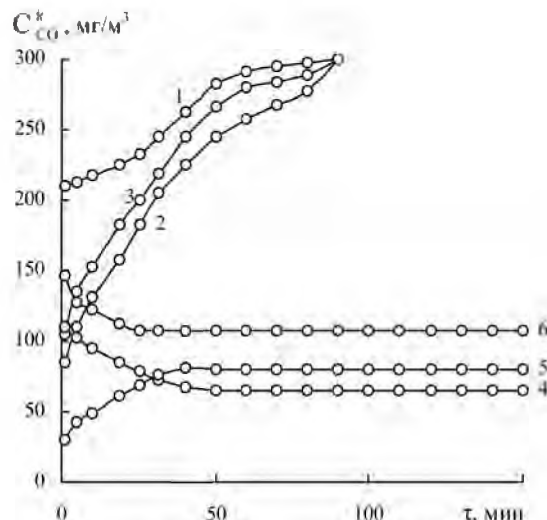


Рис.4. Зависимость C_{CO}^k во времени τ при окислении СО кислородом в присутствии катализаторов $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr-H_2O/БТ$: 1 – БТ(1); 2 – БТ(1)*; 3 – БТ(2); 4 – Н-БТ(1)-6; 5 – Н-БТ(1)*-6; 6 – Н-БТ(2)-6 ($C_{Pd(II)} = 1,36 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³).

В случае применения базальтового туфа в качестве носителя ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) нами показано, что только на кислотно-модифицированных образцах БТ формируется активный катализатор окисления СО [14, 17]. При кислотной обработке БТ происходит не только изменение его кислотных свойств [19], но и существенные структурные изменения носителя, в результате чего возрастает вероятность совместной локализации Pd (II) и Cu (II), необходимой для достижения стационарного протекания реакции окисления СО. Из рис.4 видно, что активность катализаторов ряда Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6 при прочих равных условиях зависит от происхождения базальто-

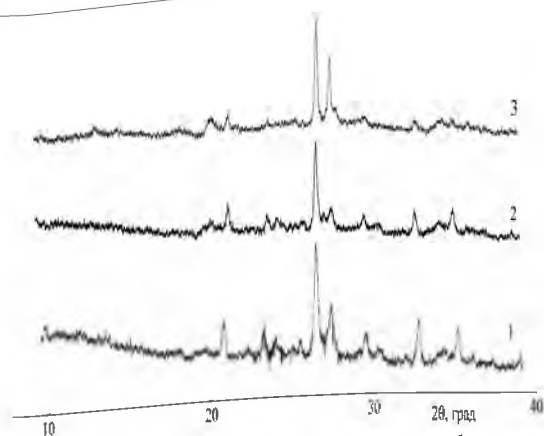


Рис.5. Дифрактограммы образцов природного базальтового туфа: 1 – БТ(1); 2 – БТ(1)*; 3 – БТ(2).

вого туфа (см. таблицу): наибольшую степень превращения СО в стационарном режиме обеспечивают ацидокомплексы Pd (II) и Cu (II), нанесенные на Н-БТ(1)-6, который, по данным [19], имеет наименьшее по сравнению с Н-БТ(1)*-6 и Н-БТ(2)-6 содержание льюисовских и бренстедовских кислотных центров.

Однако кислотность образцов не является единственной причиной, обуславливающей разную активность катализаторов. Об этом свидетельствуют выполненные нами рентгенофазовые исследования образцов природного базальтового туфа разного происхождения (рис.5), а также химически-модифицированных образцов [20].

Обобщены данные по изменению кристалличности образцов базальтового туфа (%) в зависимости от их происхождения и химического модифицирования: БТ(1) – 100; Н-БТ(1)-6 – 84; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)-6 – 76; БТ(1)* – 67; Н-БТ(1)*-6 – 70; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(1)*-6 – 61; БТ(2) – 43; Н-БТ(2)-6 – 44; Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ(2)-6 – 33.

В целом по результатам рентгенофазового анализа сделаны следующие выводы. Образцы природного базальтового туфа разного происхождения являются многофазовыми минералами, отличающимися кристалличностью и относительным содержанием основных фаз: CLI, MOR, Mont и Fe₂O₃. Кристалличность исходных БТ уменьшается в ряду БТ(1) > БТ(1)* > БТ(2). Для БТ(2) установлено наименьшее содержание фаз Mont и Fe₂O₃.

При кислотном модифицировании образцов БТ и нанесении на них ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) кристалличность образцов снижается без разрушения структуры цеолитных фаз CLI и MOR; монтмориллонит испытывает структурные изменения, что сопровождается изменением рентгеноспектральных характеристик (d и I/I^0) первой базовой линии при $\theta = 2,87^\circ$, $d = 1,55$ нм.

Впервые установлено, что при нанесении Pd (II) и Cu (II) на кислотно-модифицированные образцы базальтового туфа локализация катионов металлов происходит не только на алюмосиликатных (CLI, MOR и Mont), но и на оксидных фазах (Fe₂O₃ и TiO₂). Все образцы ряда Pd(II)-Cu(II)/Н-БТ-6 из-за низкого содержания Pd (II) (около 0,24 % (мас.)) и Cu (II) (около 0,4 % (мас.)) являются однородными и не содержат фаз соответствующих солей, оксидов (PdO, CuO, CuO₂) и Pd⁰.

Тестирование образцов катализатора в реакции окисления СО (см. рис.4) показало, что их активность уменьшается в ряду носителей Н-БТ(1) > Н-БТ(1)* > Н-БТ(2). Это обусловлено уменьшением содержания фазы Mont, на которой, как нами установлено, формируется наиболее активный катализатор (см. рис.2).

Кроме того, изменяя продолжительность кислотного модифицирования образцов БТ и оптимизируя состав катализатора на каждом исследуемом образце БТ, можно получить катализатор, обеспечивающий очистку воздуха от СО до ПДК и ниже (ТУ У 24.6-02071091-001:2008: Катализатор низкотемпературного окиснения оксиду вуглецю (II) КНО-СО/БТ) [21].

Обобщающие данные о влиянии природных алюмосиликатов на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления СО представлены на рис.6. Наибольшую активность проявляет катализатор на Н-Mont; требованиям санитарной очистки отвечают и катализаторы на Н-БТ-6, однако с технологической точки зрения более простым является катализатор на природном

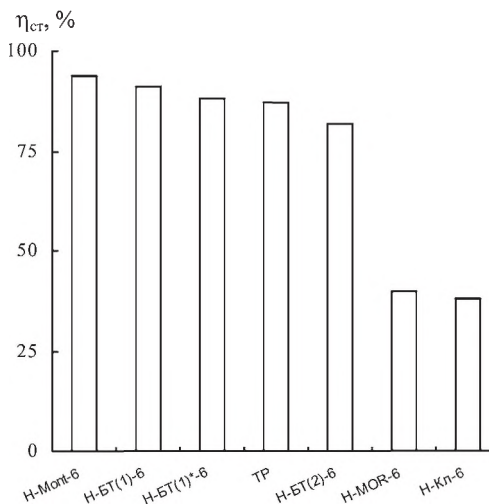


Рис.6. Влияние природы носителя на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора в реакции окисления СО кислородом ($C_{Pd(II)} = 2,72 \cdot 10^{-5}$, $C_{Cu(II)} = 2,9 \cdot 10^{-5}$, $C_{KBr} = 1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/г; $C_{CO}^H = 300$ мг/м³; в случае ТР $CPd(II) = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г).

трепеле, так как не требуется его предварительная кислотная обработка.

Катализаторы с применением CLI и MOR малоактивны, но это не означает, что эти носители вообще не имеют перспектив применения. Так, нами показано, что нанесенные на природный клиноптилолит хлоридные комплексы меди (II) активны в реакции окисления SO_2 кислородом [22], а хлоридные комплексы Co (II) и Mn (II) — при разложении озона [23].

Список литературы

- Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Catalysts for sanitary air cleaning from ozone // *J. Catal. Today.* — 1999. — Vol. 53, № 4. — P. 703–713.
- Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A. et al. Low-temperature catalytic decomposition of ozone microconcentrations by carbon fibrous materials // *Advances in Environ. Research.* — 2000. — Vol. 3, № 4. — P. 472–478.
- Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Абрамова Н.Н., Ракитский А.С. Каталитическое окисление фосфина // Тр. I Междунар. науч.-практ. конф. — Одесса : Астропринт, 2002. — С. 200–217.
- Ракитская Т.Л., Эннан А.А. Экологический катализ: теория и практика // *Вісн. Одес. нац. ун-ту.* — 2003. — Т. 8, вип. 3–4. — С. 26–40.
- Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. — Одесса : Экология, 2005. — 191 с.
- Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. — Киев : Наук. думка, 1981. — 208 с.
- Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. — М. : Химия, 1981. — 230 с.
- Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М. : Мир, 1976. — 778 с.
- Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites : Clinoptilolite and mordenite // *Micropor. Mesopor. Mater.* — 2006. — Vol. 87, № 3. — P. 243–254.
- Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite : Applications and basic research // *Studies in Surface Science and Catalysis.* — 2001. — Vol. 135. — P. 13–27.
- Ackley M.W., Rege S.U., Saxena H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases // *Micropor. Mesopor. Mater.* — 2003. — Vol. 61, № 1. — P. 25–42.
- Garriazo J.G., Martinez L.M., Odriozola J.A. et al. Gold supported on Fe, Ce, and pillared bentonites for CO oxidation reaction // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2007. — Vol. 72, № 1–2. — P. 157–165.
- Бражник Д.В., Зажигалов В.А., Григорян Р.Р. и др. Использование природных цеолитов для создания катализаторов нейтрализации газовых выбросов. 2. Окисление CO // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* — 2009. — № 1. — С. 27–32.
- Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние dealюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II)-катализатора окисления монооксида углерода кислородом // *Вісн. Одес. нац. ун-та. Сер. Хімія.* — 2005. — Т. 10, вип. 2. — С. 184–191.
- Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Захария А.Н. Адсорбция меди (II) природным и кислотомодифицированным цеолитом — базальтовым туфом // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2007. — № 7. — С. 183–186.
- Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода // *Укр. хим. журн.* — 2008. — Т. 74, № 3–4. — С. 80–85.
- Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волощук А.Г. и др. Влияние кислотного модифицирования базальтового туфа на каталитическую активность закрепленных ацидокомплексов палладия (II) и меди (II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха // *Журн. прикл. химии.* — 2009. — Т. 82, № 2. — С. 204–208.
- Шашкова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В. и др. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонатсодержащих трепелов // Там же. — 2000. — Т. 73, вып. 6. — С. 914–919.
- Ракитська Т.Л., Патриляк Л.К., Киосе Т.О., Волкова В.Я. Кислотні та каталітичні властивості системи Pd(II)-Cu(II)-базальтовий туф // *Зб. наук. пр. XII Наук. конф. «Львів. хім. читання — 2009»*, Львів, 1–4 черв. 2009 р. — Львів, 2009. — С. Н–25.
- Ракитская Т.Л., Резник Л.И., Киосе Т.А. и др. Рентгенофазовое исследование Pd(II)-Cu(II)-катализатора, закрепленного на базальтовом туфе // *Вісн. Одес. нац. ун-та. Сер. Хімія.* — 2007. — Т. 12, вип. 2. — С. 99–110.
- Ракитська Т.Л., Киосе Т.О., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обґрунтування способу одержання катализатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // *Вісн. Одес. нац. ун-та. Сер. Хімія.* — 2008. — Т. 13, вип. 11. — С. 5–14.
- Пат. 39382 Укр., МКІ8 В 01 J 23/72. Сорбент для очищення повітря від діоксиду сірки / Т.Л.Ракитська, М.І.Гавриленко, Т.О.Киосе. — Опубл. 25.02.09, Бюл. №4.
- Ракитська Т.Л., Эннан А.А., Раскола Л.А. та ін. Низькотемпературний розклад озону закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) // *Зб. наук. пр. XII Наук. конф. «Львів. хім. читання — 2009»*, Львів, 1–4 черв. 2009 р. — Львів, 2009. — С. Н–30.

Ukrainian Natural Silica-Alumina Application for New Metal Complex Catalysts of Air Purification from Gaseous Toxic Substances Development

Rakitskaya T.L.¹, Kiose T.A.¹, Volkova V.Ya.¹, Ennan A.A.²

¹ *Odessa National University*

² *Physicochemical Institute of Environment
and Humans Protection of the Ministry of Education
and Science of Ukraine and NASU, Odessa*

Pd(II)-Cu(II) catalysts deposited on natural silica-alumina (clinoptilolite, mordenite, montmorillonite, tripoli, and basalt tuff) for carbon monoxide oxidation at ambient temperature, normal pressure, increased air-gas mixture humidity and carbon monoxide concentration of 300 mg/m³ (15 MPC for working area) are obtained. It is established that Pd(II)-Cu(II) catalyst formation that provides CO steady-state oxidation descends only on acid modified clinoptilolite (H-CLI-6), mordenite (H-MOR-6), montmorillonite (H-Mont-6), and basalt tuff (H-БТ(1)-6, H-БТ(1)*-6, and H-БТ(2)-6) samples. The catalyst activity depends on carrier nature. The level of CO oxidation (%) by oxygen in the stationary mode decreases in the following consequence: H-Mont-6 (94) > H-БТ(1)-6 (91) > H-БТ(1)*-6 (88) > TP (87) > H-БТ(2)-6 (82) > H-MOR-6 (40) > H-CLI-6 (38). The correlation between carrier phase composition and catalyst activity in case of different origin basalt tuffs application is discovered.

Key words: catalyst, carbon monoxide, Pd(II)-Cu(II) catalyst, natural silica-alumina.

Received September 28, 2009

УДК 622.772:669.21:573.6.086

Биохимическое извлечение серебра из руд казахстанских месторождений

**Семенченко Г.В., Беркинбаева А.Н.,
Мукушева А.С., Пономарева Е.И.**

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан
Показана возможность увеличения извлечения серебра из золото-серебросодержащих руд месторождений Казахстана биохимическими методами выщелачивания. Выщелачивание проводили комплексным растворителем, в состав которого входили цианид, роданид, бактерии и аминокислота. Оптимизация соотношения компонентов выщелачивающего раствора была проведена методом математического планирования. Установлено, что в первые 8–16 ч выщелачивания в раствор переходит в основном золото и медь. Через 30 ч в выщелачивающем растворе возрастает содержание серебра. В результате проведенных исследований удалось повысить извлечение благородных металлов на 10–15 % по сравнению с обычным цианированием.

Ключевые слова: серебро, золото, цианид, роданид, гетеротрофные бактерии, аминокислота, биохимическое выщелачивание.