

УДК 665.662

А.М. ФАТТАХОВАассистент кафедры автомобильных дорог и технологии строительного производства
Уфимский государственный нефтяной технический университет**А.Г. КИРСАНОВА**магистрант кафедры водоснабжения и водоотведения
Уфимский государственный нефтяной технический университет**Р.И. ХАНГИЛЬДИН**кандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения
Уфимский государственный нефтяной технический университет**В.А. МАРТЯШЕВА**кандидат технических наук, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения
Уфимский государственный нефтяной технический университет**ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД***THE USAGE OF CATALYSERS IN THE OXIDATION PROCESS OF NATURAL AND WASTE WATER PURIFICATION**Проведен краткий аналитический обзор применения различных катализаторов в процессах очистки природных и сточных вод с помощью окислителей.***Ключевые слова:** катализаторы, окисление, озонирование, деманганация, обезжелезивание, биологическая очистка.

Среди эффективных методов очистки природных и сточных вод от вредных примесей весьма перспективно каталитическое окисление токсичных ингредиентов [1]. Катализаторы значительно интенсифицируют процесс жидкофазного окисления, а также позволяют избежать недостатки традиционных технологий и обеспечить существенные преимущества при незначительной реконструкции сооружений.

Одним из перспективных методов очистки сточных вод от органических загрязнений является озонирование с применением катализаторов. Каталитическое окисление озоном рекомендовано использовать для очистки сточных вод, образующихся при отмывке печатных плат в электронной промышленности [1]. Катализатором служит смесь оксидов меди и хрома. Пятиминутная обработка этих стоков при дозе озона 90-100 мг/л, содержащих сильнощелочные растворы органических соединений, увеличила их степень превращения с 70-80 до 92-95 %.

Для очистки сточных вод красильно-отделочных производств шерстяной промышленности ЦНИИ-шерсти [3] было предложено каталитическое окисление озоном на поверхности катализатора из активного угля АГ-3 с покрытием двуокисью марганца MnO_2 . Максимальный эффект обесцвечивания красителя составлял 96 %.

Каталитическое окисление озоном может быть использовано для очистки фенол-формальдегидных сточных вод [4]. Катализатором служит измельченная пиролюзитовая руда. Однако существенным недостатком этого способа является то, что при повторном

*The authors give a short review on the usage of different catalysers in the process of natural and waste water purification with the help of oxidants.***Key words:** catalysers, oxidation, ozonation, iron removal, demanganation, biological purification.

применении пиролюзита его каталитическая активность существенно снижается. Регенерация пиролюзита достигается при контакте его с 1,5 - 2%-м раствором серной кислоты, которая расходуется при этом на растворение поверхностных слоев двуокиси марганца.

Очистке с помощью каталитического озонирования подвергались сточные воды, содержащие бензимидазол [5], сероводород [6], метанол [7], поверхностно-активные вещества [8], лигносульфонаты [9], спирты [10] с использованием в качестве катализаторов сульфатов марганца, железа, ванадия, стронция, кобальта, оксидов железа, церия, активной окиси алюминия, селикагеля и палладия.

Об эффективном окислении фенолсодержащих сточных вод озоном в присутствии катализатора сообщают M.Basila и F.Broetsma [11]. В качестве катализатора они использовали оксид железа Fe_2O_3 , нанесенный на γ -оксид алюминия путем вымачивания гранул $\gamma-Al_2O_3$ в растворе $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. В результате озонирования ХПК снизилось с 240 до 83 мг/л при дозе озона 1,54 мг/мг ХПК, что в 3 раза меньше, чем без катализатора. Полученные в этих работах результаты подтверждают данные [12].

Обеззараживание городских биологически очищенных сточных вод озонированием ускоряется в 3-4 раза в присутствии цеолитных катализаторов, в состав которых входят редкоземельные элементы. При этом достигается также доочистка сточных вод [13].

Каталитическое окисление широко применяется в процессах обезжелезивания и деманганации природных вод.

Окисление соединений марганца (II) в марганец (IV) резко ускоряется в присутствии катализаторов - высших оксидов марганца. При фильтровании воды через омарганцованный песок предварительно формируется на поверхности зерен каталитическая пленка [14]. Согласно [15], пленка состоит из MnO_2 -72,45%, MnO -2,33%, Mn_2O_3 -2,84%, K_2O -7,8%, H_2O -14,54%.

В [16] представлен метод глубокой аэрации с последующим фильтрованием на свежесформированном гидроксиде железа. Технологическая схема установки состоит из скорых осветлительных фильтров, над зеркалом которых размещены напорные вакуумно-эжекторные аппараты. Метод применим при окисляемости исходной воды до $9,5 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, а сама технология позволяет успешно решать задачи не только деманганации и обезжелезивания, но и дегазации воды. Необходимым условием этого метода деманганации воды является присутствие в ней железа (II), которое при окислении растворенным кислородом образует гидроксид железа, адсорбирующий марганец (II), каталитически влияющий на его окисление. Процесс успешно протекает при pH аэрированной воды ниже 8,5 и величине $Eh < 0,4В$. Соотношение концентраций железа (II) и марганца (II) в исходной воде должно быть не менее 7:1.

В практике водоподготовки за рубежом в качестве катализатора окисления марганца кислородом воздуха или хлором используют соли меди и медно-никелевые сплавы [16].

Экспериментальные исследования во ВНИИ-ВОДГЕО [16] на действующих водоочистных сооружениях показали, что перманганат калия является эффективным реагентом для удаления марганца из воды. Для этих целей он применяется в ряде стран.

Аналогичным образом перманганатом калия окисляется находящееся в растворе двухвалентное железо с образованием осадков $Fe(OH)_3$ и MnO_2 , задерживаемых фильтрами.

Хорошие результаты дает метод деманганации с применением селективной фильтрующей загрузки «Бирм» импортного производства [17], модифицированных сорбентов-катализаторов на основе природных видов сырья или отходов горнодобывающей промышленности [18].

Разработан способ очистки воды от соединений железа [19], в котором для отделения гидроксида железа в качестве фильтрующей добавки использовали мраморную крошку фракции 1-2 мм. Каталитическое окисление двухвалентного железа проводили в псевдооживленном слое катализатора - силикагеля, термомодифицированного диоксидом марганца с дисперсностью 0,15 - 0,5 мм.

Известен способ очистки воды от железа, в котором в качестве фильтрующей загрузки использовали марганцевую руду псиломелан, служащую одновременно катализатором окисления железа и марганца до малорастворимых оксидов [20].

Катализаторы окисления также нашли широкое применение в процессах биологической очистки. При разработке биокаталитического метода очистки воды основой являлось внесение в реакци-

онную среду (смесь сточной воды с активным илом) гетерогенных металлокомплексных катализаторов, полифункциональных и селективных, которые принимают активное участие в окислении загрязнений за счет способности обратимо связывать O_2 с помощью координированных ионов переходных металлов [21]. Синтез данной группы катализаторов осуществлялся координационным связыванием активных металлокомплексов, не растворимых в реакционной среде, с функциональными группами полимерного носителя. Синтезированные гетерогенные металлокомплексные катализаторы, используемые для биокаталитической очистки сточных вод, характеризуются такими свойствами, как высокая каталитическая активность, селективность в процессах нитри-денитрификации, гидролитическая стойкость, механическая прочность. Микроорганизмы, иммобилизуясь на катализаторе, не снижают его каталитической активности, а значительно повышают ее, проводя процессы его реокисления. Применять данный катализатор в биологической системе эффективно как при очистке хозяйственных, так и смеси промышленных и хозяйственных сточных вод.

Наиболее активными, технологическими и относительно недорогими гетерогенными катализаторами, которые получили промышленное внедрение, являются катализаторы, изготовленные с использованием комплексов переходных металлов для активной основы и полиэтилена в качестве носителя, разработанные НПО «Катализ» [21].

Наряду с полимерными, НПО «Катализ» разработало и освоило промышленное производство различных марок металлокомплексных катализаторов и адсорбентов-катализаторов на минеральном носителе. Катализаторы на основе керамики отличаются высокой механической прочностью (на раздавливание, на истирание), кислотостойкостью и щелочестойкостью, низкой влагоемкостью.

На сегодняшний день разработаны биокаталитические схемы очистки сточных вод от азотных загрязнений, такие как ANAMMOX, SHARON, CANON, OLAND [22].

Бактерии выделяют определенные вещества, которые могут явиться ценным компонентом в биокаталитической очистке различных жидкостей. Так, в статье [23] продемонстрирована принципиальная работоспособность биокаталитической схемы очистки газов и сточных вод от окисленных соединений серы, основанной на реализации последовательных микробиологических процессов.

Одним из главных загрязнителей сточных вод целлюлозной промышленности является лигнин. В процессах делигнификации в последние время применяются новые каталитические системы на основе металлов переменной валентности, так называемых полиоксометаллатов (ПОМ) [24-27].

Они обладают уникальным набором ценных для катализа свойств. Их окислительно-восстановительные и кислотные свойства можно варьировать в зависимости от модификации ПОМ, они хорошо растворимы в воде и кислородсодержащих органических рас-

творителях, обладают обратимыми окислительно-восстановительными свойствами, минимальной токсичностью, относительно дешевы, легко синтезируются. С целью активации ПОМ один или два структурных атома металла кластерного аниона замещают на атомы ванадия или марганца. Полиоксометаллаты часто превосходят по активности и селективности известные катализаторы, эффективно катализируя как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные реакции, выступая в роли бифункциональных каталитических систем [28].

Первые исследования по использованию таких соединений в качестве селективных делигнифицирующих агентов [29] и катализаторов процессов делигнификации [30] проводились в лабораториях университетов США Висконсин-Мэдисон и Эмори, Авейро (Португалия), в Ленинградской лесотехнической академии в конце 80-х - начале 90-х гг. прошлого столетия, а первые публикации появились в 1992—1994 гг. [31].

Результаты исследований показали, что полиоксометаллаты могут быть использованы как в качестве прямого окислителя лигнина при анаэробной делигнификации (в активном состоянии они могут разрушать лигнин и соответствующие хромофоры, не оказывая существенного воздействия на целлюлозу, причем возможна его регенерация за счет взаимодействия с кислородом [32]), так и в качестве катализаторов кислородной делигнификации (древесины и целлюлозного волокна) [33] и аэробного окисления растворенных в сточной воде лигниновых веществ с одновременным окислением органических веществ, содержащихся в отработанных растворах до оксида углерода (IV) и воды [34].

Существует ряд катализаторов, которые находят широкое применение при окислении органических веществ. Одним из них является катализатор TiO_2 [35-37]. Он хорошо влияет на процесс окисления органических веществ при воздействии источника света как в водной, так и в газовой фазе.

Катализатор TiO_2 широко применяется в процессах очистки окрашенных сточных вод, входящих в состав отходов текстильного производства. Данные сточные воды создают потенциальную опасность для окружающей среды, так как содержат в себе множество органических веществ, некоторые из которых обладают канцерогенными свойствами. Технология гетерогенного фотокатализа обеспечивает разложение и полную минерализацию большинства органических загрязнителей [38]. В данном процессе TiO_2 обладает необходимыми оптическими и электронными свойствами, достаточно дешев, химически стабилен и нетоксичен.

Активно применяется [39] катализатор на основе силиката титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Силикат титана является одним из самых перспективных гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления органических соединений. Селективное окисление органических соединений пероксидом водорода с использованием силиката титана (TS-1) позволяет разрабатывать новые экологически чистые технологии получения различно-

го типа кислородсодержащих соединений.

В статье [40] рассмотрено межфазное каталитическое окисление органических соединений пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксометаллов. Круг жидкофазных каталитических процессов, применяемых в промышленной практике, весьма широк. Основное преимущество их осуществления в жидкой фазе - высокая избирательность и мягкие условия, т. е. такие, в которых живые организмы способны создавать сложные органические структуры в практически водных средах и при температурах, близких к комнатной [41].

Помимо органических соединений, в природных и сточных водах нередко содержатся и сернистые соединения. В настоящее время общепризнано, что более рациональными способами обезвреживания сточных вод от H_2S и RSH являются каталитические методы, основанные на окислении токсичных сернистых соединений кислородом воздуха в относительно нетоксичные продукты в присутствии гетерогенных металлокомплексных катализаторов [42]. Синтезирован новый тип высокоэффективных гетерогенных металлокомплексных катализаторов для жидкофазного окисления сульфид- и меркаптидсодержащих сточных вод. Установлено, что каталитические свойства гетерогенных металлокомплексов определяются составом металлоактивного комплекса, природой микро- и макролиганда и условиями формирования катализатора.

Из всего множества катализаторов можно выделить гомогенные и гетерогенные катализаторы. Наиболее предпочтительными являются гетерогенные катализаторы, так как после использования их можно регенерировать и повторно применять.

Из отечественных гетерогенных катализаторов, созданных в последнее время, наиболее активными, технологичными и относительно недорогими катализаторами, которые получили промышленное внедрение, являются катализаторы, изготовленные с использованием металлоорганических комплексов переменной валентности в качестве активной основы.

Гетерогенизация комплексов переходных металлов позволила создать принципиально новый тип массивного гетерогенного металлокомплексного катализатора, сочетающего в себе преимущества гомогенных металлокомплексных и традиционных гетерогенных катализаторов. При этом дополнительно открывается возможность варьировать каталитические свойства катализаторов под воздействием лигандов, специально вводимых в состав носителя.

Эффективность работы катализатора зависит от содержания и природы каталитически активного компонента, наличия модифицирующих добавок и технологии изготовления катализатора. Носитель определяет термическую и химическую стойкость, стабильность работы и продолжительность службы катализатора в конкретных условиях каталитического процесса, а также стоимость товарного катализатора. Катализаторы для различных процессов очистки сточных и питьевых вод отличаются по

показателям активности и селективности, что обусловлено их составом и технологией изготовления.

Разработка высокоэффективных, неэнергоёмких способов очистки воды от токсических органических соединений на основе рассматриваемых гетерогенных фотокаталитических систем с применением других окислителей O_2 , O_3 , H_2O_2 является перспективным направлением в экологии гидросферы.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Krainc, M. Oxidation of Phenol over f Transition-Metal Oxide Catalyst in Supercritical Water [Text] / M. Krainc, J. Levec //Ind. Eng. Chem. Res. -1997.-P.36.
2. Применение озона для регенерации щелочи и очистки промывных вод в производстве печатных плат [Текст] /С.И.Егоренкова, Т.С.Житкова, А.М.Степанов и др. // Применение озона для интенсификации технологических процессов и охраны окружающей среды в химической и смежных отраслях промышленности. – Дзержинск, 1982.– С. 33-34.
3. Фазуллина, Э.П. О повышении использования озона при обесцвечивании сточных вод [Текст] / Э.П. Фазуллина, Б.Г. Назаров, А.Ю. Гриценко, и др. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева.- М., 1979. – Вып.109. – С. 82-87.
4. Левченко, Т.М. Каталитическая очистка сточных вод от фенола и формальдегида [Текст] / Т.М. Левченко, Л.Н. Гора // Химическая технология: науч.-произв. сб. – 1971.- №2 56.– С. 42-44.
5. Степанин, А.А. Каталитическое окисление бензимидазола озоном в сернокислой среде [Текст] / А.А. Степанин, Н.Ф. Тюпало, и др. // Тезисы докладов Всесоюзн. Семинара по химии озона. - Тбилиси, 1981. – С. 9.
6. Дорман, А.Я. Окисление сероводорода в присутствии смешанных галоидных комплексов [Текст] / А.Я. Дорман, Л.В. Тюленев // Там же. – С. 26.
7. Климова, М.Н. Газофазное гетерогенно-каталитическое окисление метанола озоном [Текст] / М.Н. Климова, Б.И. Тарунин // Там же. – С.81-82.
8. Соколова, Н.В. Дочистка сточных вод гальванических цехов от органических соединений и ПАВ озонированием на катализаторах [Текст] / Н.В. Соколова, В.Г. Водин, Е.А. Горбачев // Совершенствование систем водоотведения и очистки сточных вод. – Л., 1984. – С. 84-87.
9. Медведев, М.И. Окисление озоном лигносульфонатов в сточных водах [Текст] / М.И. Медведев, О.С. Зулфигаров, А.В. Гречко // Химия и технология воды.–1985.–Т. 7, № 2. – С. 23-26.
10. Шерошовец, В.В. Кинетика озонирования многоатомных спиртов [Текст] / В.В. Шерошовец, Ф.Н. Галлиев, А.В. Царьков // Тезисы докладов Всесоюзн. Семинара по химии озона. - Тбилиси, 1981.- С.85.
11. Pat. 4040982 USA, МПК C02F 1/72, B01J 23/745, B01J 35/00, B01J 35/10, C02F 1/78, B01J 021/04, B01J 023/74. Ozonation catalyst / Basila; Michael R. (Munster, IN), Broersma; Frank R. (Fullerton, CA) / Nalco Chemical Company (Oak Brook, IL). – №05/648133; заявл. January 12, 1976; опубл. August 9, 1977.
12. Chen J.W. et al. Catalytic ozonation in aqueous system [Text] // AIChE Symposium series – 1977. – Vol.73, № 166. – P. 205-212.
13. А.с. №1525120 СССР С 02 F 1/78. Способ обеззараживания сточных вод. Бюл. – 1989. № 44.
14. Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод [Текст] / Л.А. Кульский, П.П. Строкач.- Киев: «Вища школа», 1986. - 224 с.
15. Оводова, Н.В. Модификация поверхности зерен загрузки фильтров для увеличения их грязеемкости [Текст]. - М.: ЦБНТИ Минводхоза СССР, 1973. - 137 с.
16. Николадзе, Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод /Г.И.Николадзе [Текст]. - М.: Стройиздат,1978. – 160 с.
17. Патент №4313769 С1 (Германия). Способы установки для нейтрализации воды, а также удаления из нее железа и марганца [Текст] // ИСМ.- 1996. -№ 5.
18. Тарасевич, Ю.И. Физико-химические основы и технология применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды [Текст] // Химия и технология воды. – 1998. - Т. 20, №1. - С. 42-51.
19. Пат. 2179956 Россия, МПК⁷ C 02 F 1/64. Способ очистки природных вод от железа [Текст] / А.И. Касперович, В.А. Колодяжный, В.Г. Плотноков, Ж.А. Прописнова. Опубл. 27.02.02.
20. Пат. 2226511 Россия, МПК⁷ C02F1/64, C02F1/72, C02F103/04. Способ очистки воды от марганца и/или железа [Текст] / Г.Р. Бочкарёв, А.В. Белобородов, Г.И. Пущкарёва, Н.А. Скитер. – Опубл. 10.04.2004, Бюл. № 20.
21. Кочетков, А.Ю. Новые гетерогенные катализаторы на полимерных носителях. НПО «Катализ» [Текст] /А.Ю.Кочетков, И.В.Панфилова, Н.А.Коваленко, Р.П.Кочеткова // Экология и промышленность России. – 2002, № 5. - С. 34-36.
22. Гладченко, М.А. Новые процессы биокаталитической очистки сточных вод от азотных загрязнений [Текст] / М.А. Гладченко, С.В. Калюжный // Катализ в промышленности.-2006.– №1.- С.36-41.
23. Попова, С.В. Биокаталитическая очистка газов и сточных вод от окисленных соединений серы [Текст] / С.В. Попова, С.В. Калюжный // Катализ в промышленности. – 2005. – № 4. – С. 52–56.
24. Pat. 5552019 USA, МПК D21C 9/10, D21C 003/00. Oxidative delignification of wood or wood pulp by transition metal-substituted polyoxometalates [Text] / Weinstock; Ira A. (Madison, WI), Hill; Craig L. (Atlanta, GA), Atalla; Rajai H. (Verona, WI) / The United States of America as represented by the Secretary of (Washington, DC), Emory University (Atlanta, GA). - № 08/219041; заявл. March 28, 1994; опубл. September 3, 1996.
25. Evtuguin, D.V. Oxygen bleaching of hardwood and softwood kraft pulps catalyzed by polyoxometalates: a comparative study [Text] / D.V. Evtuguin, V. Marques, Neto C. Pascoal // Proceedings of 6th EWLP. France. 2000. P. 69-72.
26. Evtuguin, D.V. Heteropolyanions catalysis for ecologically friendly bleaching technologies: principles and applications [Text] / D.V. Evtuguin, Neto C. Pascoal // Proceedings of 5th EWLP. Portugal. 1998. P. 589-592
27. Balaksin, M.Yu. Laccase catalyzed delignification mediated by polyoxometalates: application to Kraft pulps bleaching in aerobic and anaerobic reaction systems [Text]

- / M.Yu. Balaksin, D.V. Evtuguin, Neto C. Pascoal, A. Cava-co-Paulo // Proceedings of 11th ISWPC. Nice, France. 2001. - V.II. - P. 387-390.
28. Reiner, R.S. Thermodynamically stable, self-buffering polyoxometalate delignification system [Text] / R.S. Reiner, I.A. Weinstock, R.H. Atalla, J.S. Bond // Proceedings of 11th ISWPC. France. 2001. V. II. P. 349-352.
29. Attala, R.H. Polyoxometalate bleaching: a new effluent-free technology [Text] / R.H. Atalla, I.A. Weinstock, R.S. Reiner, C.J. Houtman, C.G.Hill // Proceedings of 4th EWLP. Italia. - 1996. - P. 189-193.
30. Evtuguin, D.V. Polyoxometalate catalysed oxygen delignification in organic solvent-water media [Text] / D.V. Evtuguin, Neto C. Pascoal // Proceedings of 4th EWLP. Italia. - 1996. - P. 194-202.
31. Weinstock, I.A. Highly selective oxidative delignification of kraft pulp by soluble polyoxometalate salts and oxygen [Text] / I.A. Weinstock, R.H. Atalla, C.G. Hill // Proceedings of 3th EWLP. Sweden. - 1994. - P. 93-96.
32. Weinstock, I.A., Atalla R.H., Reiner R.S., Moen M.E. et al. New environmentally benign technology for transforming wood pulp into paper. Engineering polyoxometalates as catalysts for multiple processes [Text] // J.Mol. catal. - 1997. V. 116. - P. 59-84.
33. Gaspar, A. Pulp bleaching catalysed by polyoxometalates - first pilot scale experience [Text] / A. Gaspar, D.V. Evtuguin, Neto C. Pascoal // Proceedings of 7th EWLP. Finland. - 2002. - P. 103-106.
34. Sonnen, D.M. Degradation of pulp-mill effluent by oxygen and Na₅[PV₂Mo₁₀O₄₀], a multipurpose delignification and wet air oxidation catalyst [Text] / D.M. Sonnen, R.S. Reiner, R.H. Atalla, I.A. Weinstock // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. - №36. - P. 4134-4142.
35. Соболева, Н.М. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды [Текст] / Н.М.Соболева, А.А.Носонович, В.В.Гончарук // Химия и технология воды.- 2007.- Т. 29, № 2. - С.125-159.
36. Воронцов, А.В. Фотокаталитическое окисление на TiO₂. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе [Текст] / А.В. Воронцов, Д.В. Козлов, и др. // Кинетика и катализ. – 2006. – Т.46. – № 2–С.205–218.
37. Кочетков, А.Ю. Новые гетерогенные катализаторы на полимерных носителях. НПО «Катализ» [Текст] / А.Ю. Кочетков, И.В. Панфилова, и др. // Экология и промышленность России. – 2002.- №3 - С.34-36.
38. Lacheb, H. Appl.Catal.B [Text] / H. Lacheb, M. Ksibi, J.M. Hermann. - 2002. - V. 39. - P. 75.
39. Данов, С.М. Катализаторы на основе силиката титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода [Текст] / С.М. Данов, А.В. Сулимов, А.Е. Федосов // Катализ в промышленности. – 2007. - № 6. – С. 13-18.
40. Пай, З.И. Межфазное каталитическое окисление органических соединений пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксометаллатов [Текст] / З.И. Пай, П.В. Бердникова, и др. // Там же. – 2006.- №5. – С. 12-23.
41. Каталитическое окисление олефинов и спиртов пероксидом водорода до моно- и дикарбоновых кислот в двухфазной системе [Текст] / З.И. Пай, А.Г. Толстиков, П.В. Бердникова, и др. //Изв. АН.Серия химическая. - 2005. - №8. - С.1794-1801.
42. Кочетков, А.Ю. Катализаторы жидкофазного окисления сернистых соединений в сточных водах [Текст] / А.Ю. Кочетков, Н.А. Коваленко, Р.П. Кочеткова, и др.// Катализ в промышленности. – 2003. – №4. – С. 38–45.

© Фаттахова А.М., Кирсанова А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А., 2011