

Конькова Татьяна Владимировна

**Получение и модифицирование пористых
наноструктурированных материалов на основе
оксидов алюминия и кремния с функциональными
свойствами сорбентов и катализаторов**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные
оппоненты: доктор технических наук, профессор
Прокофьев Валерий Юрьевич
профессор кафедры технологии неорганических веществ
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

доктор химических наук
Голубева Ольга Юрьевна
ведущий научный сотрудник Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской
академии наук

доктор химических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Стороженко Павел Аркадьевич
временный генеральный директор Государственного научно-
исследовательского Института химии и технологии элементоорга-
нических соединений

Ведущая
организация Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Защита состоится 24 октября в 12.00 на заседании диссертационного совета
Д 212.204.05 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте университета
<http://diss.muctr.ru/author/225>.

Автореферат диссертации разослан _____ 20____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

О. В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Во всем мире не прекращаются активные исследования в области направленного синтеза новых высокоэффективных функциональных наноструктурированных материалов различного назначения, например, для использования в качестве катализаторов, сорбентов, носителей лекарственных форм, мембран, наполнителей композитов, керамики и др. Каталитические и адсорбционные процессы практически невозможно осуществить без использования материалов, обладающих развитой нанопористой структурой. Оксидные материалы, содержащие кремний и алюминий, как природные, так и синтетические находят широкое применение и представляют значительный научный интерес, поскольку имеется возможность регулирования их пористой структуры и состава в процессе синтеза и последующего модифицирования с целью придания необходимых функциональных свойств.

Модифицирование алюмосиликатов путем введения металлов переменной валентности позволяет использовать их в окислительно-восстановительном катализе, в том числе для решения экологических задач. Так, каталитическое окисление органических веществ это эффективный метод обезвреживания газовых выбросов и сточных вод. Среди передовых окислительных процессов (Advanced Oxidation Process) гетерогенный процесс типа Фентона является на сегодняшний день перспективным методом. Он основан на разложении пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов с образованием ОН-радикалов и последующей окислительной деструкцией органических соединений до CO_2 и воды, либо до полупродуктов, пригодных к биологической переработке. Использование гетерогенных катализаторов по сравнению с гомогенными, позволяет проводить окисление органических веществ в широком диапазоне рН. Недостаток гетерогенных систем, который тормозит развитие подобных технологий это вымывание активных компонентов в раствор в процессе катализа. Несмотря на большое количество публикаций в этой области вопрос стабильности катализаторов остается за рамками большинства работ, кроме того, авторами не затрагивается проблема возможного вторичного загрязнения сточных вод в процессе катализа растворенными ионами переходных металлов, что обуславливает актуальность и необходимость систематических исследований.

Другое направление применения пористых алюмосиликатных материалов – адсорбционное разделение, очистка и осушка газовых сред. Например, в современных генераторах кислорода, основанных на адсорбционном разделении воздуха с помощью цеолитов получают кислород, в котором присутствует 4,3 об. % аргона. Для получения кислорода повышенной чистоты, необходимого для медицинских и технологических задач, нужно удалить примесь аргона из продукта, таким образом, акту-

альна разработка адсорбента, обладающего высокой селективностью в отношении аргона. Усовершенствование технологии адсорбционного разделения воздуха и оптимизация режимных параметров привели бы к распространению использования адсорбционных генераторов кислорода.

Получение новых эффективных и регенерируемых катализаторов и сорбентов на основе алюмосиликатов для очистки газовых и жидких сред на данный момент остается актуальной задачей, при этом, проблема устойчивости их пористой структуры и функциональных свойств в зависимости от условий синтеза, модифицирования и использования, а также условий регенерации недостаточно разработана.

Диссертационная работа соответствует перечню критических технологий Российской Федерации (Указ Президента РФ № 899 от 7.07.2011 г.): технология получения и обработки функциональных наноматериалов; технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты RFMEFI58616X0028, RFMEFI58316X0014, задание №10.3814.2017/ПЧ); Российского научного фонда (проект № 14-29-00194); в соответствии с тематическим планом секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН 2013-2016 г. (разделы 2.15.5 Ц, 2.15.4.М).

Цель работы. Разработка физико-химических и технологических основ получения, модифицирования и применения наноструктурированных пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами катализаторов и адсорбентов для очистки и разделения жидких и газовых сред.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решались следующие задачи:

- разработка физико-химических основ направленного модифицирования природного алюмосиликатного сырья, оптимизация технологических параметров;
- развитие научных основ технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния применительно к очистке жидких и газовых сред, в том числе с использованием золь-гель метода;
- установление взаимосвязи между методом синтеза, составом и пористой структурой полученных материалов, их каталитической и адсорбционной активностью и стабильностью в зависимости от условий хранения и эксплуатации;
- разработка и апробация катализаторов для окислительной деструкции органических веществ в водных растворах;
- разработка сорбентов, селективных к аргону;
- разработка и апробация технологий очистки жидких и газовых сред, проводимых с использованием полученных функциональных материалов.

Научная новизна.

Развиты научные основы технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния природного и синтетического происхождения применительно к процессам очистки и разделения жидких и газовых сред. Выявлена и оптимизирована совокупность основных факторов, позволяющих в широких пределах целенаправленно регулировать пористую структуру алюмосиликатных материалов, таковыми являются: состав исходного сырья, строение прекурсоров, тип гидролизующего агента, соотношение $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$, условия сушки и прокаливания. Пилларированный микропористый слоистый алюмосиликат получен впервые.

На основе впервые проведенного систематического исследования катализаторов для гетерогенного процесса типа Фентона установлена взаимосвязь между составом, способом получения, пористой структурой алюмосиликатного носителя, природой активного компонента, активностью и стабильностью полученных материалов в процессе окислительной деструкции органических веществ в водной фазе. Выявлена ключевая роль Al_2O_3 в составе алюмосиликатного носителя, которая определяет химическое состояние и дисперсность активного компонента, и, соответственно, активность, устойчивость к вымыванию и чувствительность катализатора к pH реакционной среды.

Установлено, что в результате пилларирования природного алюмосиликата возрастает селективная сорбция аргона по сравнению с кислородом, вследствие уменьшения щелочных и щелочноземельных катионов, являющихся центрами адсорбции кислорода, температура прокаливания материала в процессе модифицирования основной фактор, определяющий селективность. Повышенная сорбция аргона высококремнистыми цеолитами, модифицированных наночастицами переходных металлов обусловлена экранированием активных центров адсорбции кислорода.

Модифицирование цеолитов типа X путем термообработки в токе азота, содержащем диоксид углерода, приводит к увеличению селективной сорбции азота. Это обусловлено образованием бикарбонатных структур с внекаркасными ионообменными катионами в больших полостях цеолита, являющимися центрами адсорбции азота и препятствующих их миграции в недоступные для адсорбции малые полости и призмы.

Впервые исследованы гидрофильные свойства и характер изменения параметров пористой структуры пилларированных алюмосиликатных материалов к воздействию атмосфер, содержащих пары воды. Установлено, что устойчивость их пористой структуры к влиянию влажных атмосфер прямо пропорциональна диаметру пор и содержанию алюминия в системе. В результате воздействия паров воды с последующей

дегидратацией путем термообработки объем микропор пилларированного материала снижается, что обусловлено гидролизом оксидных нанокластеров в межслоевом пространстве независимо от природы интеркалированного полигидроксокатиона металла и условий термообработки в процессе модифицирования. Для аморфных алюмосиликатов установлено, что устойчивость их пористой структуры к влиянию влажных атмосфер прямо пропорциональна диаметру пор и содержанию алюминия в системе.

Практическая значимость.

Разработаны технологии и практические рекомендации получения, модифицирования, и использования пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами адсорбентов и катализаторов для очистки жидких и газовых сред.

Разработаны катализаторы на основе природных слоистых алюмосиликатов и оксида алюминия и технологии обезвреживания сточных вод содержащих примеси органических веществ, предотвращающие вторичное загрязнение ионами переходных металлов. (Патенты №2655346, № 2656463).

Разработаны адсорбенты селективные к аргону для получения чистого кислорода: пилларированный монтмориллонит и цеолиты, модифицированные наночастицами Ag.

Разработана технология модифицирования цеолитов типа X, предназначенных для генераторов кислорода.

Реализация результатов работы. Опытная партия катализатора и технология очистки испытаны на сточных водах, образуемых после окрашивания оксидированных поверхностей (ЗАО «Спектроскопические системы»), технология очистки рекомендована к использованию. Спроектирован и введен в технологический цикл окислительный каталитический модуль обезвреживания водных стоков гальванического производства, содержащих красители (ООО «Водные технологии и Промышленная безопасность»). Технология деструкции органических красителей внедрена в производственную деятельность предприятия ООО «НПП «Экологические технологии».

Результаты диссертационной работы нашли практическое применение в учебном процессе для студентов РХТУ им. Д.И. Менделеева в курсах лекций по дисциплинам «Современные проблемы каталитической очистки сточных вод и газовых выбросов», «Научные основы синтеза катализаторов», «Технология катализаторов».

Объекты исследования: природные слоистые алюмосиликаты, аморфные SiO_2 и Al_2O_3 и алюмосиликаты, синтезированные золь-гель методом, керамический блочно-ячеистый материал на основе Al_2O_3 , гранулированные SiO_2 и Al_2O_3 и цеолиты промышленного производства; катализаторы типа Фентона для окислительной деструк-

ции органических примесей в сточных водах, адсорбенты для селективного извлечения компонентов воздуха.

Методы исследования: низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия (СЭМ и ПЭМ), дифференциальный термический анализ (ДТА), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА), электрофорез, пламенная фотометрия, ИК-спектроскопия, УФ и видимая спектрофотометрия и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности модифицирования природных алюмосиликатов, факторы, определяющие пористую структуру, оптимизация технологических параметров.
2. Методология направленного получения и модифицирования аморфных оксидов кремния и алюмосиликатов с развитой нанопористой структурой с использованием золь-гель метода применительно к очистке жидких и газовых сред.
3. Взаимосвязь природы алюмосиликатного носителя, его состава и характеристик пористой структуры с активностью и стабильностью полученных катализаторов в реакции окислительной деструкции органических веществ.
4. Результаты модифицирования адсорбционных свойств пористых алюмосиликатных материалов относительно компонентов воздуха.
5. Особенности гидрофильных свойств и стабильности параметров пористой структуры алюмосиликатных материалов во влажных средах.
6. Технологические решения получения и использования адсорбентов и катализаторов на основе пористых материалов, содержащих оксиды алюминия и кремния.

Достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» в пунктах 1, 2 формулы специальности и пунктах 1, 6 области исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях: «МКХТ» (Москва, 2003-2017); 5-я Всерос. Научно практич. Конф. «Экологич. проблемы пром. городов» (Саратов, 2011); 6-я Всерос. цеолитная конф. «Цеолиты и ме-зопористые мат-лы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2011); Рос. Конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011, Самара, 2014); XI Межд. конф. «Соврем. проблемы адсорбции» (Клязьма, 2011); XII и VX междунар. научно-практич. конф. «Фундамент. и прикл.

исслед-я. Разработка и применение выс. технологий в пром-ти (Санкт-Петербург, 2011, 2012); III Всерос. молодеж. конф. «Функциональн. наноматериалы и высокоочи-стые вещества (Москва, 2012); IV Всерос. конф. по хим. технологии (Москва, 2012); IV Междунар. науч. конфер. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Бел-город, 2012); XV, XVI Всеросс. симпозиум «Актуальн. проблемы теории адсорбции, пористости и селек-ти (Москва-Клязьма, 2013-2015); 17th Intern. zeolite conference (Moscow, 2013); Всерос. научн. конф. по фундам. вопросам адсорбции (Тверь, 2013); Межд.научн. практ. конф. «Актуальн. вопросы развития науки» (Уфа, 2014); V. Всерос. науч. практ. конф. «Физ. химия поверхн. явлений и адсорбции» (Плес Ива-новской обл. 2014); 19th International Drying Symposium (Lyon, France, 2014); Всерос. научн. практ. конф. «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекул. химии» Белгород, 2014); 12th International Symposium On Process Sys-tems Engineering (Copenhagen, Denmark, 2015), 10th Europeam Congress of Chemical Engineering (Nice, France, 2015), Всерос. молод. конф. с междунар. участ. «Хим. тех-нология функц. наномат-в» (Москва, 2015, 2017); Конфер. «Физико-химия нано-структурир. кат-ров.» (Звенигород, 2016); XXVII симпоз. «Соврем. хим. физика» (Ту-апсе, 2016), 20th International Drying Symposium (Gifu. Japan, 2016); 16th International Multidisciplinary Scientific Geo Conference, SGEM (Albena, Bulgaria, 2016, 2017); I, II Всерос. научн. конф. «Актуальн. пробл. адсорбции и катализа» (Плѣс, 2016, 2017), 10th World Congress of Chemical Engineering (Barselona, Spain, 2017).

Личный вклад автора состоит в обосновании и постановке задач исследования, в анализе и систематизации экспериментальных данных, полученных лично, при его непосредственном участии или руководстве и является результатом обобщения ис-следований, выполненных в период с 2003 по 2017 гг. на кафедре Технологии неорга-нических веществ РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Особую признательность автор работы выражает доктору химических наук Алехиной Марине Борисовне, оказавшей большое влияние на формирование области исследований, за помощь при обсуждении результатов работы и ценные советы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 105 работ, в том числе, 38 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомен-дованных ВАК для защиты диссертаций, 18 публикаций входят в международные научные базы Scopus и Web of Science, 2 патента, 3 учебных пособия, 62 тезиса до-кладов на научных конференциях и статьи в сборниках трудов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 362 страницы, включая 120 рисунков, 80 таблиц и 433 ссылки на ли-тературу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении представлены актуальность темы, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, апробация полученных результатов.

В Главе 1 *Строение, методы получения, модифицирования и применения пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния для процессов очистки и разделения в жидких и газовых средах* представлен обзор литературных сведений по строению, физико-химическим свойствам, современным методам получения и модифицирования пористых материалов, содержащих оксиды алюминия и кремния, их применению в каталитических и адсорбционных процессах. Показаны перспективы использования представленного класса материалов для каталитической окислительной деструкции органических веществ в сточных водах и селективной адсорбции аргона в процессе получения чистого кислорода, очистки газовых сред от CO₂. В периодической литературе крайне мало сведений о стабильности физико-химических и функциональных свойств синтезированных пористых материалов в процессе хранения и эксплуатации, условиях регенерации. Отсутствует информация о характере изменений параметров пористой структуры, в том числе в присутствии воды, что диктует необходимость проведения систематических исследований в этой области. На основании представленного литературного обзора сформулировано направление исследований и цель представленной работы.

Глава 2 *Модифицирование природных слоистых алюмосиликатов для адсорбционных и каталитических процессов* описывает результаты модифицирования и исследования физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств полученных наноструктурированных пористых материалов на основе природных слоистых алюмосиликатов, а также их стабильность в процессе хранения и эксплуатации.

Пилларирование (частный случай интеркалирования) это метод модифицирования, позволяющий в значительной степени регулировать состав и пористую структуру слоистых алюмосиликатов. Его можно свести к трём основным стадиям (рис. 1). Термическая обработка материала после ионного обмена приводит к образованию в межслоевом пространстве алюмосиликата оксидных нанокластеров. Эти кластеры (столбцы, пиллары), препятствуют сближению слоев, образуя двухмерную пористую структуру, в которой межслоевое расстояние увеличено по сравнению с исходным материалом. Алюмосиликаты, подвергнутые модифицированию этим методом, называются столбчатыми или пилларированными.



Рис. 1. Схема пилларирования слоистых алюмосиликатов

Систематически исследованы и оптимизированы условия пилларирования слоистых алюмосиликатов разного состава с целью получения материалов с максимально развитым объемом микропор. Величина пилларирующего эффекта прямо пропорциональна содержанию монтмориллонита в природном алюмосиликате (рис. 2). Так, $T_{\text{мод}}$ состоящий преимущественно из монтмориллонита приобретает микропористую структуру, $V_{\text{ми}}$ в несколько раз возрастает по сравнению с исходным материалом (табл.1), доля мезопор при этом уменьшается.

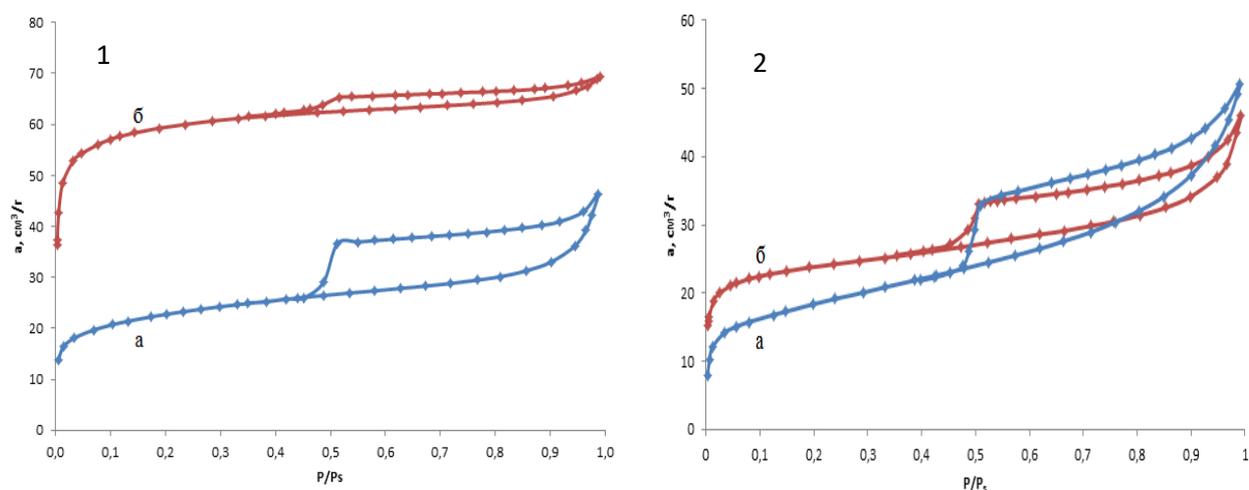


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при 77К на алюмосиликатах различного состава : 1) а - $T_{\text{исх}}$ б - $T_{\text{мод}}$, 2) а - $\Pi_{\text{исх}}$ б - $\Pi_{\text{мод}}$ (Т, Π – природные алюмосиликаты различных месторождений).

По данным элементного анализа (РФЛА), в результате ионного обмена при модифицировании алюмосиликатов уменьшается содержание кремния, железа, щелочных и щелочноземельных элементов. В алюмосиликатах, пилларированных смешанными гидроксокомплексами алюминия и кобальта количество кобальта прямо пропорционально содержанию монтмориллонита в исходном сырье, для алюминия эта количественная зависимость носит обратный характер (табл.2).

Таблица 1. Зависимость характеристик пористой структуры природных слоистых алюмосиликатов в зависимости от условий модифицирования

Образец	Гидр.агент	ОН ⁻ :Me ⁿ⁺	T _{прок.} , °C	S _{уд} , м ² /г	V _s , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г
T _{исх} 90-95*	-	-	400	74	0,07	0,02
T _{мод}	NH ₃ ·H ₂ O	1	400	145	0,08	0,06
T _{мод}	NaOH	1	400	98	0,06	0,04
T _{мод}	(NH ₄) ₂ CO ₃	1	400	128	0,07	0,06
T _{мод}	Na ₂ CO ₃	1	400	140	0,08	0,06
T _{мод}	NaOH	2	400	204	0,11	0,08
T _{мод}	NaOH	2	500	156	0,08	0,07
T _{мод}	NaOH	2	600	144	0,08	0,06
П _{исх} 50-60	-	-	500	64	0,081	0,01
П _{мод}	NaOH	2	500	84	0,07	0,03

*Цифровые индексы у указывают на содержание монтмориллонита в составе сырья. V_s – суммарный сорбционный объем микро- и мезопор; V_{ми} – объем микропор, рассчитанный t-методом; S_{уд} – удельная поверхность по БЭТ.

Таблица 2. Элементный состав исходных и модифицированных природных алюмосиликатов (мас.%)

Образец	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Fe	Co
T _{исх}	7,62	23,64	0,85	0	0,86	1,56	3,10	0
T _{мод} Co	9,33	13,85	0,14	0	0,05	1,03	1,77	0,39
П _{исх}	8,89	24,98	0,32	2,28	0,56	1,17	3,39	0
П _{мод} Co	8,20	15,16	0,07	1,20	0,03	0,83	2,22	0,26

Размер оксидных нанокластеров, образуемых в межслоевом пространстве зависит от размера ПЯГК, на который, в свою очередь, влияет природа гидролизующего агента и соотношении ОН⁻/Meⁿ⁺. При молярном соотношении ОН⁻/Meⁿ⁺=1 образуются одинаковые по размеру комплексы. Объем микропор алюмосиликатов, полученных в результате модифицирования возрастают более, чем в два раза по сравнению с исходным за исключением использования гидроксида натрия. Однако, увеличение соотношения реагентов возможно только для системы с NaOH и как результат, увеличение объема микропор в три раза. Соотношение ОН⁻:Meⁿ⁺=2,2-2,4 обеспечивает образование в растворе устойчивых ПЯГК, максимально увеличивающих микропористость алюмосиликатов.

В процессе термообработки алюмосиликата происходит формирование пористой структуры и одновременно фиксирование активных компонентов.

Зависимость объема микропор пилларированных алюмосиликатов от температуры носит экстремальный характер с максимумом при 400°C (рис. 3). Ниже этой температуры имеет место дегидроксилирование материала, выше происходит спекание микропор. Текстура природных немодифицированных алюмосиликатов практически не изменяется при прокаливании. Независимо от условий модифицирования и состава алюмосиликатов средний диаметр мезопор всех образцов, в том числе исходных алюмосиликатов остается постоянными и составляет 4,0-4,1 нм, при этом имеет место узкое распределение пор по размерам (рис. 4). Размер щелевидных микропор (ширина) варьирует в интервале 1,4-2,0 нм, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым межслоевое расстояние в пилларированных алюмосиликатах составляет 1,68-1,72 нм.

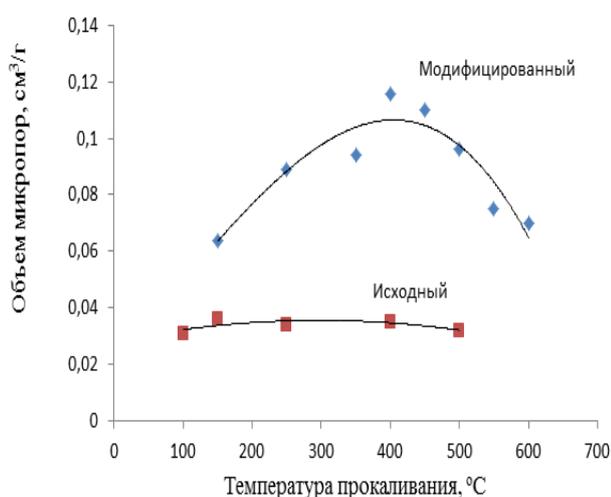


Рис. 3. Влияние температуры прокаливании на объем микропор алюмосиликатов

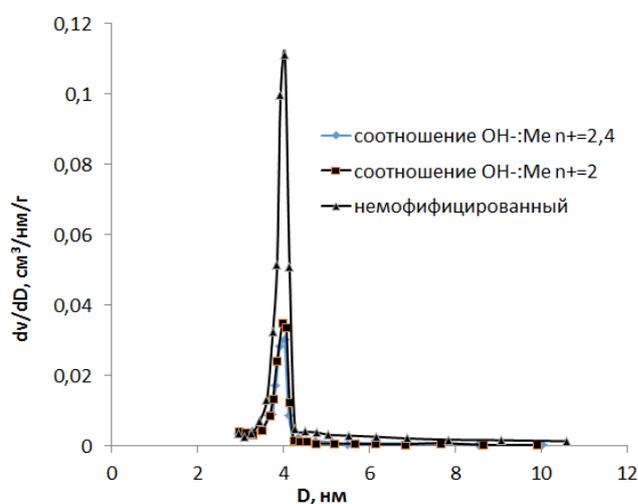


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения диаметров пор слоистых алюмосиликатов

Согласно СЭМ материал представляет собой агломераты размером 50-100 мкм, сформированные пластинками неправильной формы от 1 до 10 мкм. По данным ПЭМ в результате пилларирования и расслоения монтмориллонита образуется фрагментированная структура, состоящая из мелких кристаллитов размером до 100 нм (рис. 5).

Сравнительный анализ применения слоистых алюмосиликатов в качестве катализаторов типа Фентона в процессе окислительной деструкции органических красителей позволил выявить следующее. Природные алюмосиликаты, содержащие железо, проявляют свою активность преимущественно в кислой среде (табл. 3). Для фиксации активного компонента в катализаторе и предотвращения вымывания его в раствор, алюмосиликаты необходимо подвергать термической обработке при 500°C, в противном случае, концентрация ионов железа в растворе превышает нор-

мы ПДК (0,3 мг/л) в десятки раз. Активность природных алюмосиликатов зависит от содержания в них железа и характера распределения его на поверхности.

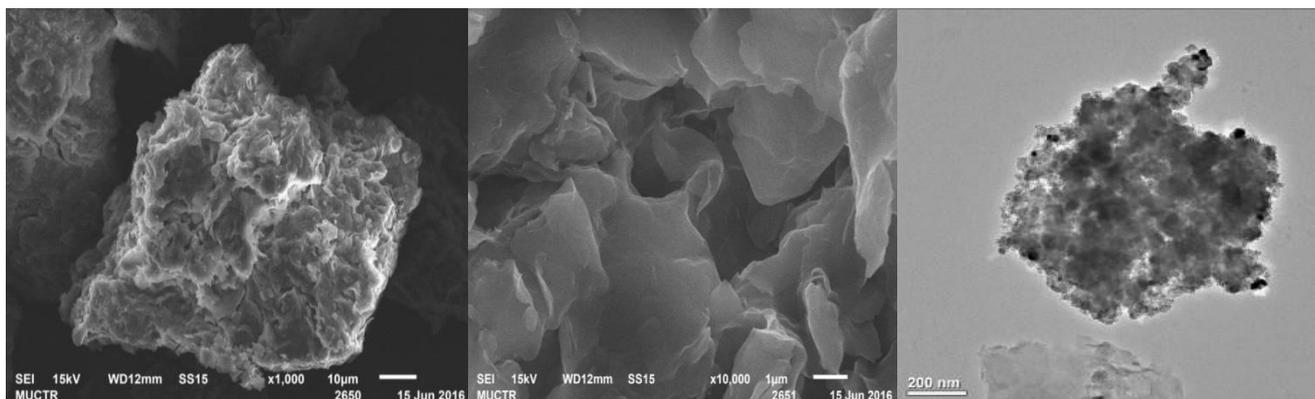


Рис. 5. СЭМ и ПЭМ снимки пилларированных алюмосиликатов

Таблица 3. Активность и стабильность слоистых алюмосиликатов в окислении органических красителей (на примере азокрасителя кармуазина)

Образец катализатора	$S_{уд.}, м^2/г$	$X_{карм}, \%*$	$Fe_{кат}, масс. \%$	$Fe^{3+}_{р-р}, мг/л$	$Me_{кат}, масс. \%$	$Me^{n+}_{р-р}, мг/л$
$T_{исх}$	66	33	3,46	0,23	0	0
$P_{исх}$	64	50	3,39	0,16	0	0
$Al/T_{мод}$	103	96	4,76	0,04	0,31	0,82
$Co-Al/T_{мод}$	117	99	7,84	0,02	0,03	0,27
$Co-Al/T_{мод}$	81	76	3,30	0,03	0,36	0,59
$Cu-Al/P_{мод}$ 1-й цикл	84	99	2,22	0,12	0,26	0,01
$Cu-Al/P_{мод}$ 6-й цикл	-	87	-	0,01	-	0,06

* Степень превращения кармуазина за два часа контакта.

В результате пилларирования каталитическая активность алюмосиликатов возрастает за счет улучшения характеристик пористой структуры и доступности активных центров - ионов железа. Повышение активности связано также с изменением электронного состояния активного компонента. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии независимо от состава сырья железо в поверхностном слое присутствует в виде Fe^{3+} , о чем свидетельствует форма $Fe2p$ РФЭ-спектра и энергия связи, равная 712,3 эВ. Операция пилларирования кроме уменьшения количества железа приводит к изменению формы спектра по сравнению с исходным материалом, энергия связи $Fe2p$ при этом возрастает на 0,7 эВ и составляет 713,0 эВ. Наряду с трехвалентным железом часть его находится в виде Fe^{2+} (присутствует спутник на 716 эВ).

На примере Со- и Си-содержащих алюмосиликатов видно, что введение дополнительного иона переходного металла в виде совместных с алюминием полиядерных гидроксокомплексов не оказывает заметного влияния на активность алюмосиликатов, поскольку в данном случае содержание переходного металла в модифицированных образцах составляет десятые доли процента, за редким исключением. В результате катализа наблюдается вымывание введенных ионов кобальта в раствор, Си-содержащие катализаторы более стабильны, в течение 6 циклов катализа конверсия красителя снижается незначительно, что связано с уменьшением концентрации катализатора в системе вследствие уноса с раствором. Следует отметить, что вымывание ионов меди с поверхности катализатора в раствор за 6 циклов составляет порядка 5%, в то время как потеря ионов железа, изначально присутствующих в исходном сырье – менее 0,3%. Таким образом, дополнительное введение оксидов переходных металлов в межслоевое пространство Fe-содержащего монтмориллонита методом пилларирования нецелесообразно.

Адсорбции анионного красителя в процессе обесцвечивания раствора варьирует в интервале 0,2-0,6 мг/г, что коррелируется с отрицательным зарядом поверхности алюмосиликатов в растворе, при этом ξ -потенциал равен -22,9-46,4 эВ.

Слоистые алюмосиликаты относятся к адсорбентам с гидрофильными свойствами. Вследствие пилларирования происходит увеличение сорбции паров воды в области низких относительных давлений за счет образования микропор (рис. 6), в то время как, сорбция при относительном давлении паров, близком к единице уменьшается, поскольку оксидные кластеры фиксируют слои алюмосиликата. Через 8-9 циклов адсорбции паров воды модифицированным материалом с последующей термообработкой объем микропор снижается в 2 раза, по сравнению с исходным, что обусловлено деградацией оксидных нанокластеров в межслоевом пространстве вследствие их гидролиза.

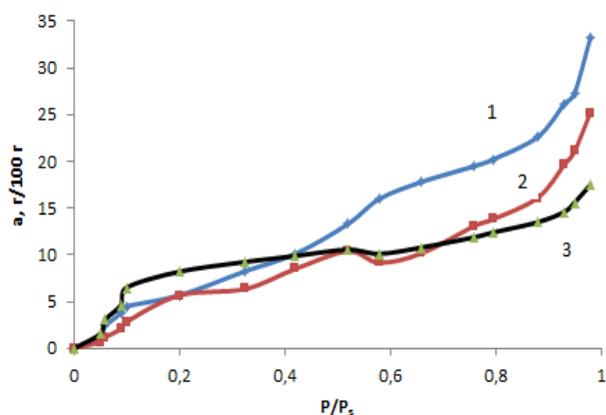


Рис. 6. Изотермы адсорбции паров воды на алюмосиликатах: 1 – $T_{исх}$; 2 – $T_{исх} 500^{\circ}C$, 3 – $T_{мод}$

Ухудшение текстурных параметров алюмосиликатов независимо от того, сформованы они или нет, происходит также после хранения в закрытых бюксах, но при естественной влажности атмосферного воздуха (табл. 4). На стабильность не влияют температура прокаливания материала в процессе модифицирования, а также природа интеркалированного катиона.

Для сохранения текстуры на исходном уровне пилларированные алюмосиликаты следует хранить в сухой среде и герметичной упаковке, в этом случае удельная поверхность и объем микропор материалов практически не изменяются, либо эти изменения незначительны. В случае применения адсорбентов и катализаторов на основе пилларированных алюмосиликатов в водной фазе регенерацию материалов при необходимости таковой, следует осуществлять методами исключаящими термообработку.

Таблица 4. Характеристики пористой структуры слоистых алюмосиликатов в зависимости от продолжительности и условий хранения

Образец	Условия хранения	Срок хран., мес.	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	W_o , см ³ /г	E_o , кДж/моль
T _{исх} пор 550*	-	0	68	0,072	0,032	10,62
T _{исх} пор 550	влаж. атм.	12	65	0,069	0,030	12,46
Со-Аl/T _{мод} пор 450	-	0	147	0,090	0,071	14,13
Со-Аl/T _{мод} пор 450	влаж. атм.	6	100	0,070	0,050	14,86
Со-Аl/T _{мод} пор 450	влаж. атм.	12	83	0,064	0,042	15,96
Cr-Аl/T _{мод} таб 550	-	0	204	0,134	0,103	12,23
Cr-Аl/T _{мод} таб 550.	сухая атм.	6	202	0,101	0,100	12,16
Cr-Аl/T _{мод} таб 550	сухая атм.	12	192	0,118	0,097	12,29

*Цифровые индексы у глин указывают на температуру прокаливания образцов
 W_o – объем микропор, рассчитанный по уравнению Дубинина-Радушкевича

Для синтеза адсорбента, селективного к аргону в процессе модифицирования кроме создания микропористой структуры природного алюмосиликата стремились уменьшить ориентационное взаимодействие, способствующее адсорбции кислорода и повысить адсорбцию аргона за счет дисперсионного взаимодействия. Цель достигалась удалением обменных щелочных и щелочноземельных катионов, являющихся центрами адсорбции кислорода и заменой их на ПЯГК. Действительно, уменьшение катионов натрия и кальция в составе алюмосиликата при пилларировании, приводит к увеличению селективной сорбции аргона. Факторный анализ позволил выявить параметр, имеющий существенную значимость и определяющий коэффициент разделения аргона и кислорода (табл. 5), таковым является температура прокаливания модифицированного материала, ее оптимальная величина 550 °С, при этом максимальный коэффициент разделения Ar/O₂ составляет 1,6. На основании полученных результатов разработана технология получения адсорбента, селективного к аргону и катализаторов для обезвреживания сточных вод, содержащих органические вещества (рис. 7). В

рамках технологии осуществляют ионный обмен предварительно подготовленного алюмосиликатного сырья, прошедшего сушку и измельчение до нужной фракции.

Таблица 5. Текстурно-энергетические характеристики и адсорбционная селективность пилларированных слоистых алюмосиликатов

Обр.	T _{прок} , °C	S _{уд} , м ² /г	W ₀ , см ³ /г	E ₀ , кДж/моль	Равновесная адсорбция при 25 °C и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэф-т разд-я Ar/O ₂
					O ₂	Ar	
Cr-Al /T	400	192	0,09	11,98	3,37	3,58	1,1
Cr-Al /T	550	204	0,10	12,23	3,27	4,16	1,3
Al/T	500	116	0,06	14,5	4,7	5,2	1,1
Al/T	550	236	0,12	12,98	4,01	6,24	1,6
Al/T	600	224	0,11	13,78	3,39	4,1	1,2
Al/T	550	90	0,04	13,9	4,5	6,7	1,5



Рис. 7. Принципиальная технологическая схема получения адсорбентов и катализаторов из природных слоистых алюмосиликатов

Особенностью технологии является применение для модифицирования сухого материала в отличие от водной суспензии монтмориллонита, что позволяет избежать гелеобразования и упростить процесс промывки материала. Кроме того, исключение стадии предварительного суспендирования алюмосиликата уменьшает его расслоение в процессе ионного обмена, что способствует формированию микропористого материала.

Процесс очистки сточных вод, предполагает контакт водной фазы и суспендированного в ней катализатора с пероксидом водорода в аппарате с мешалкой периодического действия в интервале рН, равном 3-5 и температуре 50-60°C.

Для щелочных сточных вод необходимо предварительно проводить корректировку рН. Время обработки составляет 30-120 мин в зависимости от концентрации загрязняющих веществ. Очищенную воду декантацией направляют в отстойник для осветления и отделения от катализатора, а в последующем обратно на производство, либо биологическую доочистку.

Катализатор из отстойника возвращают в окислительный реактор, куда подают следующую порцию сточной воды на очистку. Регенерации катализатора не требуется, однако вследствие небольшого уноса мелкой фракции катализатора с раствором необходима корректировка его содержания в системе свежими партиями. Катализатор добавляют при снижении степени очистки сточной воды ниже нормы.

Глава 3 Функциональные материалы на основе оксидов алюминия и кремния, полученные золь-гель методом описывает методики получения силикагелей и аморфных алюмосиликатов золь-гель методом, результаты влияния условий синтеза на их пористую структуру, функциональные свойства и их стабильность. При получении пористых материалов использовали методы распылительной сушки ($\text{SiO}_2^{\text{расп}}$), а также сушки в сверхкритическом CO_2 ($\text{SiO}_2^{\text{азро}}$) и атмосфере воздуха (табл. 6).

Таблица 6. Текстульные характеристики силикагелей в зависимости от условий синтеза

Условия получения образцов	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$D_{\text{ме}}$, нм
ТЭОС*, этиловый спирт, темплат - C_{12} - C_{14} -триметил-аммоний хлориды, распылительная сушка (РС)	701	0,96	0,03	3,1; 8,9
ТЭОС, этиловый спирт, додецилбензолсульфонат натрия, РС	372	0,19	0,12	2,7
ТЭОС, этиловый спирт, полиакриламид, РС	275	0,24	0,01	3,7
ТЭОС, изопропиловый спирт, сушка в сверхкритическом CO_2 (СК)	759	5,34	0,05	58,7
ТЭОС, изопропиловый спирт, сушка при 100 °С в атмосфере воздуха	720	0,50	0,10	3,7
ТЭОС, изопропиловый спирт, совместный гидролиз с нитратом железа, сушка в СК CO_2	989	3,32	0,08	3,2
ТЭОС, изопропиловый спирт, совместный гидролиз нитратом железа, сушка при 100 °С в атмосфере воздуха (АВ)	390	0,20	0,14	3,8
ТЭОС, изопропиловый спирт, совместный гидролиз с аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом, сушка при 100 °С в АВ	328	0,22	0,16	3,0
ТЭОС, изопропиловый спирт, совместный гидролиз с октилтриэтоксисиланом, сушка при 100 °С в АВ	547	1,13	0	7,4
эмульсионный метод, силикат натрия, вода, н-парафин, темплат - додецилсульфат натрия, сушка при 100 °С в АВ при комнатной температуре	396	1,45	0,01	17,5

*Тетраэтоксисилан

Систематизация экспериментальных данных, полученных в ряде случаев с использованием метода планирования эксперимента, выявила основные наиболее значимые факторы, определяющие пористую структуру материалов и позволяющие направленно ее регулировать, к таковым относятся: тип и строение прекурсора и темплата, соотношение кремния и алюминия, рН среды, условия сушки. С увеличением длины цепи и разветвленности радикалов, входящих в состав силанов, либо темплатов, удельная поверхность и распределение пор по диаметрам синтезированных образцов возрастает, тем не менее, в условиях термической сушки размер пор в среднем не превышает 10 нм. Наличие функциональных групп, обладающих высокой реакционной способностью в составе прекурсоров способствуют образованию более плотной пористой структуры силикагеля и мезопор преимущественно одного размера 3-4 нм. При наличии в темплатах бензольных колец формируется преимущественно микропористая структура. Образование мезопор SiO_2 в интервале от 10 до 20 нм происходит при осуществлении золь-гель синтеза в эмульсионных средах, например, парафина и водного раствора силиката натрия. Сушка в атмосфере воздуха приводит к укрупнению размера пор по сравнению с распылительной сушкой. Крупнопористые материалы с размерами пор порядка 50 нм возможно получить при использовании сушки в атмосфере сверхкритического CO_2 .

Алюмосиликаты обладают бипористой структурой и широким распределением пор по диаметрам. В зависимости от состава и условий синтеза поры достигают 20-30 нм.

По данным сканирующей электронной микроскопии, синтезированные материалы представляют собой пористые агломераты, сформированные частицами неправильной формы с размерами от 50 до 300 нм (рис. 8).

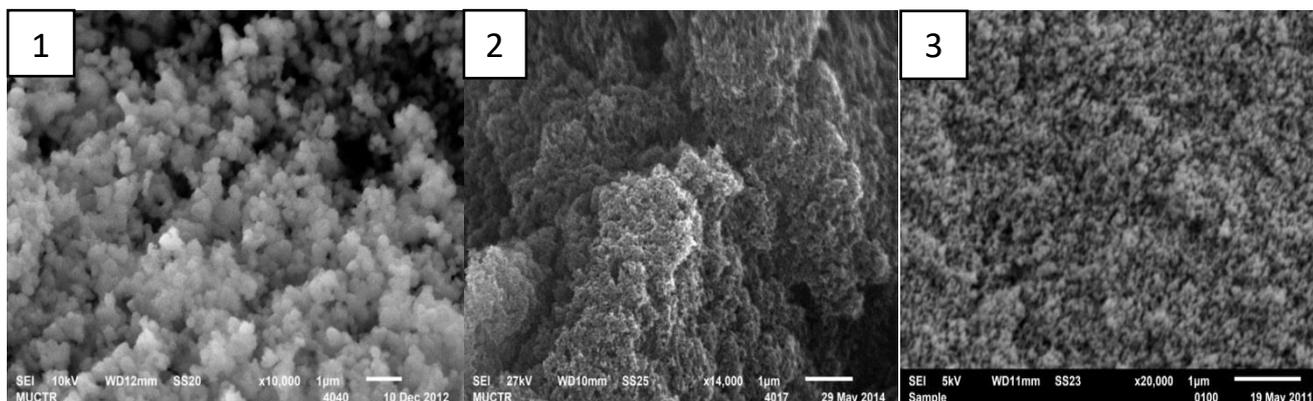


Рис. 8. СЭМ снимки силикагелей, полученных в результате распылительной сушки (1), в атмосфере воздуха при 100°C (2) и в сверхкритическом CO_2 (3)

На основе синтезированных пористых материалов методом импрегнирования активных компонентов получены катализаторы типа Фентона. На примере Fe-

содержащих систем видно, что независимо от пористой структуры и состава носителя катализаторы активны (табл. 7), за исключением системы, содержащей $\text{SiO}_2^{\text{аэро}}$. Низкая активность последнего обусловлена высокой степенью агломерации оксида железа в крупных порах. Устойчивость катализаторов в отношении вымывания активного компонента в раствор в процессе катализа соизмеримая величина для всех образцов и не превышает 2 мас.% от исходного его содержания в системе, но концентрация ионов железа в растворе находится в интервале 0,86-1,16 мг/л и превышает ПДК в несколько раз.

Таблица 7. Активность и устойчивость катализаторов на основе силикагелей и алюмосиликагелей при окислении кармуазина пероксидом водорода

Образец	$S_{\text{уд.}}$ м ² /г	$D_{\text{ме.}}$ нм	$X_{\text{карм.}}$ %	ξ -потенциал, мВ	$\text{Me}^{\text{n+}}$ р-р, мг/л
Fe/ $\text{SiO}_2^{\text{расп}}$	533	3,8	90	-0,61	1,16
Fe/Al/ $\text{SiO}_2^{\text{расп}}$	504	3,8	94	+0,55	0,27
Fe/ $\text{SiO}_2^{\text{аэро}}$	590	8,7	12	-0,12	0,93
Fe/Al/ $\text{SiO}_2^{\text{аэро}}$	493	8,3	10	+0,14	0,43
Fe/KCC	518	5,8	92	-3,35	0,86
Fe/Al/KCC	492	5,5	98	-2,41	0,15
Co/Al/KCC	503	5,5	28 (9*)	-3,01	11,54 (0,7*)
Fe/ SiO_2 - Al_2O_3 (2:3)**	259	3,8	90	+0,42	0,17
Fe/ SiO_2 - Al_2O_3 (1:4)**	146	4,0	96	+5,35	0,12
Fe/ SiO_2 - Al_2O_3 (2:3)**	222	29,4	86	+0,57	0,13
Fe/ SiO_2 - Al_2O_3 (1:4)**	202	20,5	98	+8,11	0,07

*Результаты катализа при pH=6. **Соотношение Si/Al в алюмосиликатах.

Предварительное импрегнирование алюминия с последующим введением железа приводит к небольшому увеличению активности катализаторов, при этом стабильность систем значительно возрастает, а концентрация ионов железа в растворе снижается в 3-5 раз. Активность в результате введения алюминия возрастает за счет повышения электронной плотности активных центров железа на поверхности катализатора. Алюминий играет роль донора электронов, тем самым, промотирует образование ОН-радикалов. Высокая активность материалов, содержащих Al_2O_3 и устойчивость в водных растворах обусловлены также образованием высокодисперсной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Это связано с высоким содержанием гидроксильных групп на поверхности Al_2O_3 , в отличие от SiO_2 , на поверхности которого происходит формирование круп-

ных частиц Fe_2O_3 . Активность и стабильность катализаторов на их основе алюмосиликагелей практически не зависит от текстуры носителя. Низкая активность и устойчивость $Co/Al/SiO_2$ систем во всем интервале pH раствора обусловлена образованием малоактивной фазы силиката кобальта. Поверхность катализаторов, содержащих в основном SiO_2 , заряжена отрицательно в водном растворе, о чем свидетельствует ξ -потенциал. С увеличением количества Al_2O_3 в составе носителя величина ξ -потенциала переходит от отрицательных значений к положительным и возрастает. Адсорбция анионного красителя на силикагелях ниже, чем на слоистых алюмосиликатах и составляет 0,04-0,21 мг/г, с введением алюминия в носитель ее величина возрастает.

Катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов, полученных золь-гель методом, активны преимущественно в кислой среде. Устойчивость катализаторов в значительной степени определяется количеством и распределением оксида алюминия в составе носителя, в частности его содержанием в поверхностном слое, наличие Al_2O_3 способствует более прочному фиксированию нанесенного активного компонента.

Влияние влаги на мезопористые аморфные материалы в отличие от микропористых слоистых алюмосиликатов менее существенно. Устойчивость текстуры алюмосиликатов к воздействию влажных сред прямо пропорциональна размеру пор, независимо от состава. Так, в результате хранения крупнопористых материалов в течение года при естественной влажности воздуха, а также после воздействия влажных сред текстурные параметры ухудшаются в пределах 15%.

Исследована адсорбционная способность относительно CO_2 аэросиликагелей, модифицированных аминогруппами и показана их перспективность для процессов очистки газовых сред. Независимо от способа модифицирования аэрогеля (источником аминогрупп служил аminosилан) введение аминогрупп приводит к снижению текстурных характеристик в два раза по сравнению с чистым SiO_2 (ТЭР, табл.8).

Таблица 8. Текстурные характеристики и содержание азота в аминифункционализированных SiO_2

Наименование образца	Сод-е азота, мас.%	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$D_{ме}$, нм
ТЭР	0	1071	5,35	20,1
ТЭРФ	14,14	522	3,06	50,5
ТЭР0,5А	4,24	523	2,24	3,2
ТЭР1А	6,57	470	1,67	3,1

Содержание азота в силикагелях модифицированных пропиткой аminosиланом

в среднем два-три раза больше, чем в SiO_2 , полученных совместным гелеобразованием с ТЭОС.

Характер кривых адсорбции аналогичен для всех синтезированных адсорбентов независимо от состава и способа модифицирования. Несмотря на то, что аэрогели обладают крупной мезопористой структурой, благодаря наличию аминогрупп происходит поглощение диоксида углерода в области низких относительных давлений диоксида углерода (P/P_s меньше 0,1), при этом величина адсорбции CO_2 составляет 0,44-0,54 ммоль/г независимо от содержания аминогрупп в аэрогелях и характеристик пористой структуры, что в два раза больше, чем сорбция чистым SiO_2 (рис. 9).

При давлении, близком к единице разница между функционализированными и нефункционализированными материалами практически отсутствует, несмотря на двукратное отличие в текстурных параметрах, величина адсорбции диоксида углерода находится в интервале 1,1-1,3 ммоль/г. Следует отметить, что в присутствии аминогрупп имеет место необратимый в данных условиях характер сорбции и чем свидетельствует форма изотерм. На немодифицированном аэросиликагеле, происходит полностью обратимая адсорбция, зависимость объема сорбированного газа прямо пропорционально относительному давлению. Несмотря на то, что аэрогели обладают крупной мезопористой структурой, поглощение диоксида углерода происходит также в области низких относительных давлений.

В Главе 4 *Катализаторы на основе оксида алюминия для окислительной деструкции органических веществ в водной фазе* приведены исследования каталитических и сорбционных свойств сформованных материалов на основе Al_2O_3 , в том числе промышленного производства. На примере Со- и Fe-содержащих систем установлена взаимосвязь между природой активного компонента его содержанием, пористой структурой носителя (табл. 9-11), активностью и стабильностью полученных катализаторов в водных растворах, что позволило разработать катализаторы для гетерогенного процесса типа Фентона, обладающие высокой активностью и устойчивостью в водной фазе в широком диапазоне pH.

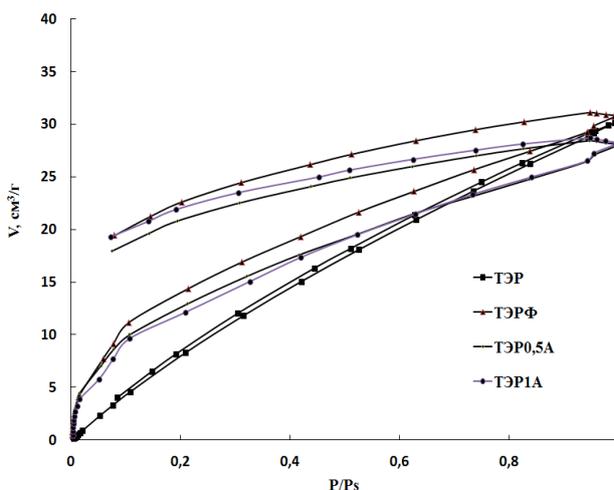


Рис. 9. Изотермы адсорбции-десорбции CO_2 при 0°C на аминофункционализированных аэросиликагелях

Таблица 9. Текстуальные характеристики алюмооксидных носителей

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$D_{мс}$, нм
Al ₂ O ₃ ^{III*}	246	0,31	0	3,7
Al ₂ O ₃ ^{A*}	104	0,70	0,002	14,8

*Щ и А – гранулированный оксид алюминия производства Щелковского и Ангарского катализаторных заводов.

По данным РФЭС (рис. 10.) в приповерхностном слое всех катализаторов на основе Al₂O₃ независимо от состава и пористой структуры носителя кобальт находится в виде Co²⁺, о чем свидетельствует наличие сателлитов, смещенных на 5-5.5 эВ в сторону больших значений энергии связи от основного пика Co2p_{3/2}. Интенсивность сателлитного пика возрастает с уменьшением содержания кобальта. Энергия связи Co2p для катализаторов с низким содержанием кобальта составляет 782,2 эВ, что характерно для Co²⁺ в составе алюмината CoAl₂O₄. Значение энергии связи 781,5 эВ для образцов с высоким содержанием Co свидетельствует, что Co²⁺ находится в кислородном окружении, то есть в виде оксида. Образование алюмината кобальта зависит от параметров пористой структуры оксида алюминия и количества введенного кобальта.

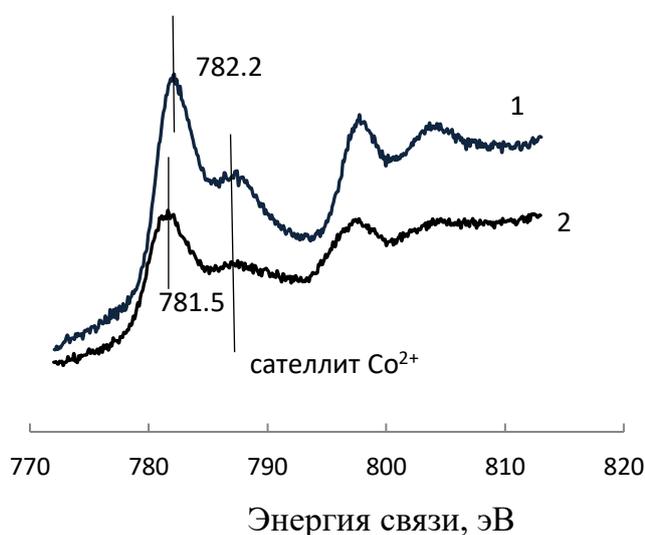


Рис. 10. РФЭС-спектры уровня Co2p образцов катализаторов: 1 – 0.4 мас.% Co/ Al₂O₃^{III}, 2 – 3.0 мас.% Co/ Al₂O₃^{III}

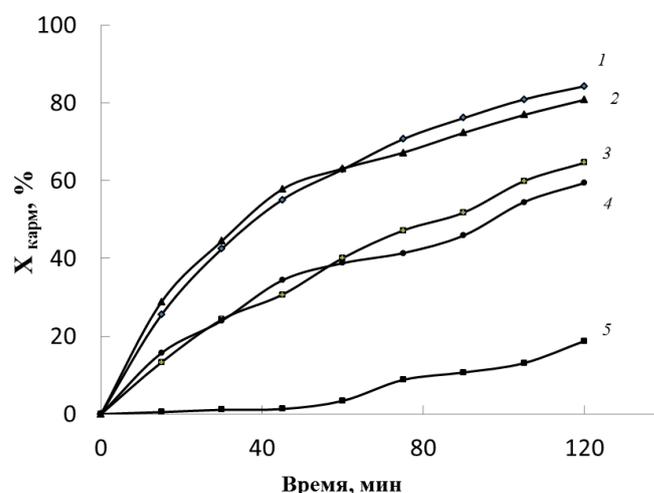


Рис. 11. Влияние состава, пористой структуры и размера гранул катализатора на конверсию кармуазина: 1 – 0.4 мас.% Co/ Al₂O₃^{III}, 1-2 мм; 2 – 3.0 мас.% Co/ Al₂O₃^{III}, 1-2 мм; 3 – 0.4 мас.% Co/ Al₂O₃^A 3-5 мм; 4 – 3.0 мас.% Co/ Al₂O₃^A 3-5 мм; 5 – 0.4 мас.% Co/ Al₂O₃^{III} 3-4 мм

Для формирования CoAl₂O₄ на поверхности Al₂O₃ содержание кобальта не должно превышать 0,1 мг/м² носителя. Повышение температуры прокаливания пре-

курсора также способствуют связыванию кобальта в алюминат, так, в интервале температур от 500 до 700°C энергия связи Co^{2+} возрастает от 781,2 до 782,1 эВ. Результаты исследований свидетельствуют, что кобальт, как в виде алюмината, так и оксида является каталитически активной фазой малочувствительной к pH раствора, однако алюминат более устойчив к вымыванию в раствор, чем оксидная форма (табл. 10), при этом концентрация Co^{2+} в растворе в слабнокислой и щелочной среде не превышает предельно допустимой.

Для эффективного осуществления реакции окислительной деструкции органических веществ в водных растворах следует применять широкопористые носители (с диаметром пор > 10 нм) и размером гранул 3-5 мм, либо использовать узкопористые носители (с диаметром пор < 5 нм), но размером гранул не более 1-2 мм (рис. 12).

Таблица 10. Активность и стабильность Co-содержащих катализаторов

pH	0,4 мас.% Co / $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$		3,0 мас.% Co / $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$	
	$X_{\text{карм}}$, % 120 мин	$\text{Co}^{2+}_{\text{р-р}}$, мг/л	$X_{\text{карм}}$, % 120 мин	$\text{Co}^{2+}_{\text{р-р}}$, мг/л
4	89	0,181	85	0,270
6	84	0,053	81	0,124
9	70	0,037	73	0,098

По результатам РФЭС железо на оксиде алюминия аналогично алюмосиликатным системам находится в виде Fe^{3+} , однако при использовании Al_2O_3 в качестве носителя чувствительность Fe-содержащих катализаторов к pH среды снижается, при этом катализаторы эффективно работают в среде близкой к нейтральной.

Адсорбция красителей на поверхности Al_2O_3 -содержащих материалов больше для широкопористых образцов и в целом в несколько раз выше, чем на материалах, содержащих преимущественно оксид кремния, например для кармуазина адсорбция составила 0,4-0,9 мг/г при концентрации его в растворе 20 мг/л. ξ -потенциал катализаторов положителен и не превышает 2 мВ. Установлено, что при адсорбции красителей на поверхности катализатора не происходит блокирования активных центров, образующих ОН-радикалы независимо от величины адсорбции и строения адсорбируемых молекул. Адсорбция положительно влияет на процесс окислительной деструкции органических веществ в целом, поскольку в гетерогенной системе Фентона в результате адсорбции эффективная концентрация окисляемого вещества вблизи активных центров выше, чем в растворе, в связи с чем, достигается большая эффективность использования H_2O_2 .

Эффективным в качестве носителя катализаторов для процесса Фентона является керамический высокопористый блочно-ячеистый материал (ВПЯМ) на основе α - Al_2O_3 , достоинства которого это прочность каркаса и низкое гидравлическое сопротивление. Для увеличения удельной поверхности и адгезии активного компонента на поверхность ВПЯМ наносят пористый слой γ - Al_2O_3 . Катализатор $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$ наряду с высокой стабильностью (концентрация ионов железа в растворе не превышает 0,01 мг/л) проявляет активность при $\text{pH}=6$ (табл.11). Результаты свидетельствуют, что активность и устойчивость железосодержащих катализаторов на основе оксида алюминия малочувствительны к пористой структуре носителя в отличие от кобальтсодержащих систем. Для формирования устойчивой к вымыванию фазы CoAl_2O_4 на слабо развитой поверхности носителя ВПЯМ и, соответственно, синтеза стабильного катализатора содержание кобальта не должно превышать более 0,15 мас.%, в противном случае образуется оксид.

Таблица 11. Активность и стабильность катализаторов на основе ВПЯМ

Кат-р	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$X_{\text{кр}}$, %	$C_{\text{Me}^{n+}}$ в р-ре, мг/л	$X_{\text{мурав.к-та}}$, %	$C_{\text{Me}^{n+}}$ в р-ре, мг/л
$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$	16,2	99	1,3	63	6,28
$\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$	15,0	97	<0,01	87	<0,01

Проведенные циклические испытания позволяют рекомендовать кобальт и железосодержащие катализаторы на основе оксида алюминия для очистки сточных вод от примесей органических веществ. В течение не менее 10 циклов работы катализаторов конверсия красителей составляет 90-95%, при этом суммарная потеря активного компонента в раствор за это время не превышает 0,5 мас.%. Технология обезвреживания и очистки сточных вод, содержащих органические красители, предполагает контакт водной фазы с гранулированным катализатором, либо ВПЯМ и пероксидом водорода в режиме циркуляции раствора через слой катализатора в интервале pH 4-7 и температуре 50-60°C (рис. 12).

В данном случае корректировка pH щелочных сточных вод проводится в меньшей степени по сравнению с применением алюмосиликатных катализаторов. Время обработки составляет 30-120 мин в зависимости от концентрации загрязняющих веществ. Регенерация катализатора не требуется.

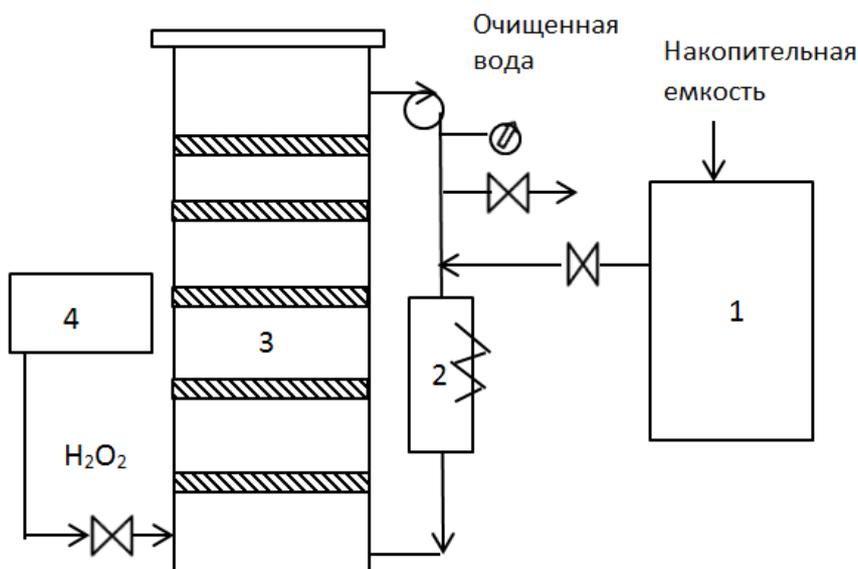


Рис. 12. Технологическая схема очистки воды:

1 – накопительная емкость для вод, содержащих красители, 2 – теплообменник для подогрева обрабатываемой воды, 3 – полочный реактор с катализатором, 4 – емкость для хранения пероксида водорода.

Глава 5 Каталитические и адсорбционные свойства материалов на основе цеолитов представляет результаты исследований и их систематизацию по модифицированию и изучению сорбционной и каталитической активности цеолитных материалов для процессов очистки жидких и газовых сред.

Для синтеза катализаторов гетерогенного процесса Фентона использовали высококремнистые цеолиты типа Y, сформованные без связующих веществ, активные компоненты вводили методом ионного обмена. Независимо от типа вводимого катиона переходного металла и катионной формы цеолита, в образцах NaY и HY происходит снижение удельной поверхности, объема микропор и характеристической энергии адсорбции азота, причем для железосодержащих цеолитов это снижение более существенно (табл. 12).

Таблица 12. Текстурно-энергетические характеристики и адсорбционные свойства исходных и модифицированных цеолитов

Образец	Содержание Me^{n+} мас. %.	*адсорбция кармуазина мг/г*	$S_{уд}$ м ² /г	Параметры уравнения Дубинина-Астахова		ξ – потенциал, mV
				E_o , кДж/моль	W_o , см ³ /г	
NaY	-	0,16	550	33,9	0,28	-13,9
HY	-	0,30	495	25,2	0,31	-1,17
FeHY	2,66	0,18	318	18,5	0,22	+4,77
CoNaY	3,50	0,05	533	29,8	0,28	-15,2

* Равновесная адсорбция кармуазина при 20°C и концентрации его в растворе 20 мг/л

Адсорбция органических красителей на цеолитах минимальна, поскольку доля транспортных пор, в которых возможна адсорбция крупных молекул, составляет не более 10% от суммарного сорбционного объема пор. Так, для FeHY величина адсорбции равна 0,18 мг/г. Поверхность цеолитов в водных растворах заряжена отрицательно, за исключением FeHY, и величина адсорбции анионного кармуазина коррелируется с величиной ξ -потенциала цеолитов и удельной поверхностью.

Анализ формы фотоэлектронных спектров уровня Fe2p, а именно отсутствие сателлита, расположенного выше по энергии связи от основной линии и характерное значение энергии связи (табл. 12) позволяет сделать вывод, что железо в цеолитах находится в состоянии Fe³⁺. Кобальт в цеолитах присутствует в состоянии Co²⁺.

Таблица 13. Влияние температуры прокаливания и pH раствора во время катализа на активность и стабильность цеолитных катализаторов

Образец	Энергия связи Me ⁿ⁺ эВ	T _{прок.} , °C	pH	X _{карм.} , %	Содержание Me ⁿ⁺ в растворе, мг/л	Степень выщелачивания, %
FeHY	712,1	400	3	100	4,193	3,15
			6	99	0,301	0,23
			9	36	0,181	0,14
		500	9	51	0,147	0,11
CoNaY	781,7	500	6	82	0,987	0,61
		400	6	81	0,248	0,15
			9	93	0,302	0,16

Как и для ранее исследуемых носителей, Fe-содержащие цеолиты за счет присутствия кремния в их составе более чувствительны к pH в отличие от Co-содержащих. Температура прокаливания цеолитов после ионного обмена в интервале 350-500°C практически не влияет на активность и устойчивость к вымыванию активного компонента. Испытания CoNaY-400 в циклическом режиме свидетельствуют, что в течение 5 циклов наряду с высокой активностью, вымывание кобальта в раствор составляет не более 1 мас.% от исходного содержания его в катализаторе. В целом, кобальт и железо в ионной форме в составе цеолитных катализаторов менее устойчивы к вымыванию в раствор во время катализа по сравнению с алюминатной и оксидной фазами на основе других Al-содержащих носителей.

Равновесная емкость цеолитов относительно компонентов воздуха является метастабильным свойством: она непостоянна и определяется условиями предварительной активации, хранения и применения адсорбентов. По результатам

факторного анализа и оптимизации режимных параметров активации цеолитов установлено, что цеолит NaX, активированный (модифицированный) в присутствии 2 об. % CO₂ в токе азота, обладает наибольшей емкостью по азоту и остаточным влагосодержанием. Согласно ИК-спектроскопии (рис. 13), именно в этих условиях имеет место максимальная интенсивность полосы поглощения при 2516 см⁻¹, в области, характерной для бикарбонатных структур. Бикарбонаты, располагаясь в больших полостях цеолита вблизи катионов, перегораживают окна, ведущие в малые полости и шестигранные призмы, и не позволяют катионам в условиях высоких температур мигрировать в недоступные для адсорбции места, тем самым обеспечивают высокую катионную плотность в больших полостях цеолита и высокую активность образцов в отношении азота.

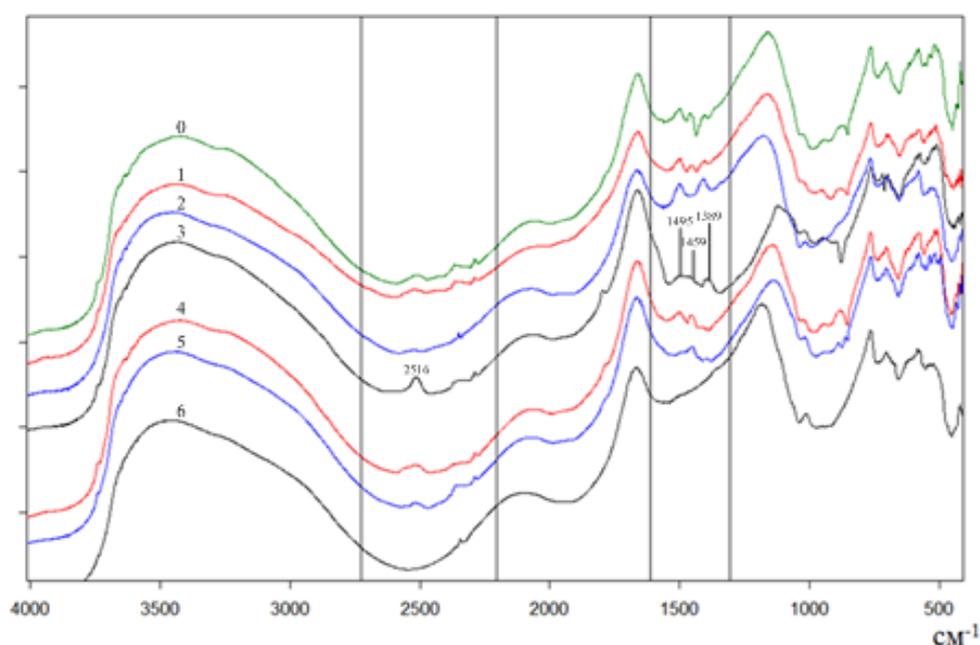


Рис. 13. ИК-спектры цеолита NaX после активации: 0-5 - содержание диоксида углерода в продувочном азоте 5, 4, 3, 2, 1, 0 об. %, соответственно; 6 – спектр исходного цеолита

При содержании диоксида углерода в азоте более 2 об. % во время модифицирования начинает преобладать образование карбонатов, либо плотность бикарбонатов в полостях становится слишком велика, о чем свидетельствуют интенсивные дуплеты и триплеты полос поглощения в ИК-спектрах в области 1500-1380 см⁻¹. Значение коэффициента разделения, рассчитанное как соотношение равновесных емкостей адсорбентов по азоту и кислороду составляет 3,5, в отличие от 2,2 для не модифицированного образца.

Модифицирование высококремнистых цеолитов, наночастицами переходных металлов, в частности серебра позволило получить адсорбент селективный в адсорбции аргона из смеси с кислородом. Селективность материала обусловлена экранированием наночастицами катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, являющихся центрами адсорбции кислорода. На цеолите Ag/NaY коэффициент разделения

Ar/O_2 составляет 1,6. На основании проведенных исследований и оптимизации условий модифицирования цеолитов разработана технология получения чистого кислорода сорбционным методом, которая заключается в следующем (рис. 14).

Цеолит типа X, предназначенный для селективной сорбции азота модифицируют в токе азоте, содержащем 2 об.% диоксида углерода при температуре 400°C и загружают в адсорберы A1 и A2. Разделение воздуха осуществляют по стандартному методу короткоциклового адсорбции по схеме Скарстрема. Далее кислородо-аргоновая газовая смесь, поступает на разделение в адсорберы A3 и A4, заполненный цеолитом типа Y, модифицированным наночастицами серебра, селективным к аргону. На выходе после адсорбции аргона продуцируется кислород повышенной чистоты с концентрацией 99 об.%. Стадию адсорбции проводят при повышенном давлении 0,3-0,6 МПа, стадию регенерации – при атмосферном давлении.

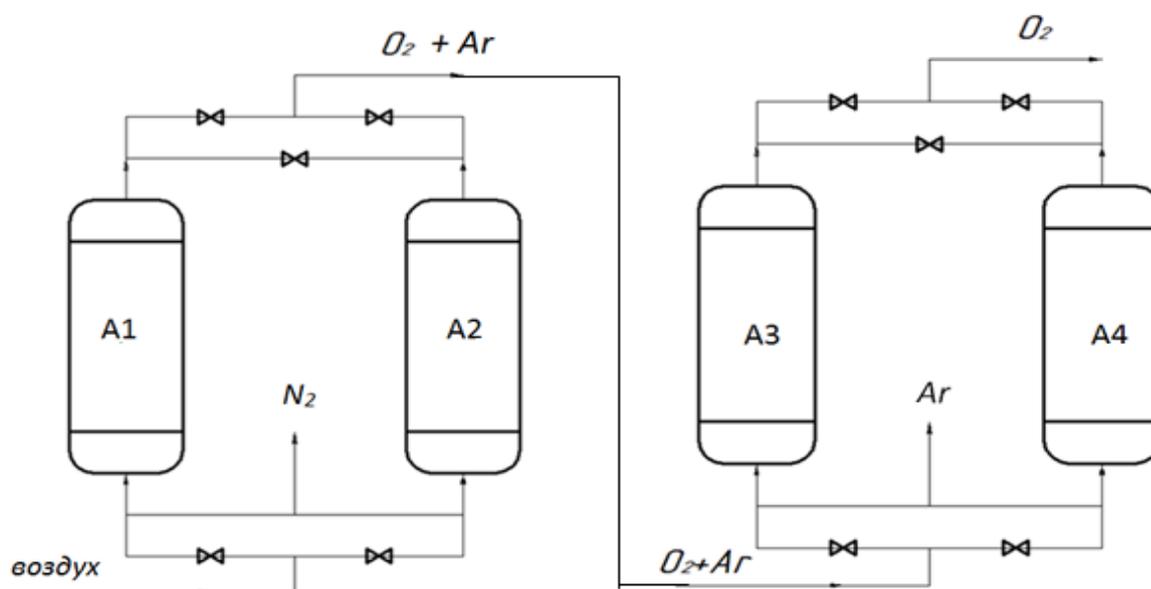


Рис. 14. Схема двухстадийного процесса получения чистого кислорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции: A1, A2 – адсорберы, заполненные цеолитом типа X, A3, A4 – адсорберы, заполненные цеолитом, селективным к аргону

ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Развита научная основа технологии получения и модифицирования пористых функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с каталитическими и адсорбционными свойствами для очистки жидких и газовых сред.
2. Выявлена взаимосвязь между условиями получения пилларированных наноструктурированных микропористых материалов из природных слоистых алюмосиликатов и их текстурными характеристиками, наиболее значимыми факторами являются: состав исходного сырья, тип гидролизующего агента, температура прокаливания моди-

фицированного материала. Впервые получен пилларированный слоистый алюмосиликат, содержащий преимущественно микропоры.

3. Природные слоистые алюмосиликаты, содержащие железо, модифицированные путем термообработки с целью фиксации активного компонента эффективны и стабильны в кислой среде в качестве катализаторов гетерогенного процесса типа Фентона. Их активность повышается в результате модифицирования методом пилларирования преимущественно за счет улучшения характеристик пористой структуры и не зависит от типа вводимого дополнительно катиона переходного металла. Оксидные нанокластеры переходных металлов слабо фиксируются в межслоевом пространстве слоистых алюмосиликатов в процессе пилларирования, что приводит к их вымыванию в раствор во время катализа.

4. В результате систематического исследования установлено, что наиболее существенное влияние на пористую структуру алюмосиликатных материалов в процессе золь-гель синтеза оказывают тип и структура прекурсоров и темплатов, соотношение алюминия и кремния, pH среды и сушки ксерогеля.

5. Характеристики микропористой структуры пилларированных слоистых алюмосиликатов ухудшаются при воздействии паров воды с последующей термообработкой, независимо от температуры прокаливания и типа интеркалированного катиона. С увеличением размера пор аморфных алюмосиликатных наноструктурированных материалов устойчивость их пористой структуры во влажных средах возрастает.

6. Установлена взаимосвязь между природой активного компонента, составом, пористой структурой носителя, активностью и стабильностью катализаторов типа Фентона в водных средах в широком диапазоне pH. Независимо от типа носителя железо присутствует в составе катализаторов в виде Fe^{3+} . Наличие оксида алюминия в носителе приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов за счет образования нанокластеров Fe_2O_3 на поверхности носителя. Кобальт находится на поверхности алюмосиликатных носителей в электронном состоянии Co^{2+} в виде оксида, алюмината, силиката и иона. Все фазы каталитически активны, за исключением силиката, кобальт в виде $CoAl_2O_4$ наиболее устойчив к вымыванию в раствор во время катализа. С увеличением количества оксида алюминия в составе носителя чувствительность катализаторов к pH среды снижается.

7. При наличии адсорбции органических веществ на поверхности катализатора эффективность их окисления возрастает, при этом, независимо от величины адсорбции и строения адсорбируемого вещества, блокирования активных центров образования ОН-радикалов не происходит.

8. Разработаны Fe- и Co-содержащие катализаторы на основе нанопористых оксидов алюминия и кремния для гетерогенного процесса типа Фентона и технологии обез-

вреживания сточных вод, содержащих примеси органические вещества в широком интервале рН.

9. Установлено, что в присутствии 2 об.% диоксида углерода в продувочном газе азоте во время термической активации цеолитов типа X в больших полостях образуются бикарбонатные структуры с внеклеточными катионами, являющимися центрами адсорбции азота, которые препятствуют миграции катионов в недоступные для адсорбции малые полости и призмы, как, следствие, возрастает селективная сорбция азота. Коэффициент разделения азота и кислорода при этом составляет 3,5. На основании оптимизации условий модифицирования разработана технология предварительной термической активации цеолитов типа X для процесса адсорбционного разделения воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции.

10. В результате направленного модифицирования сорбционных свойств алюмосиликатных материалов разработаны адсорбенты селективные к аргону. Пилларированный оксидом алюминия микропористый слоистый алюмосиликат обладает повышенной сорбцией к аргону, что обусловлено низким содержанием центров адсорбции кислорода катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Селективность определяется температурой прокаливания алюмосиликата в процессе модифицирования. Введение наночастиц переходных металлов в высококремнистые цеолиты является эффективным методом повышения селективности к аргону, которая связана с экранированием наночастицами центров адсорбции кислорода.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых и рекомендованных ВАК журналах

1. **Конькова Т.В.**, Почиталкина И. А., Либерман Е. Ю. Каталитическое окисление щавелевой кислоты в водных растворах пероксидом водорода // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 14-18.
2. **Конькова Т.В.**, Михайличенко А. И., Либерман Е. Ю., Почиталкина И. А. Адсорбционно-каталитическая очистка водных растворов от щавелевой кислоты // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 6. С. 39-43.
3. **Конькова Т.В.**, Либерман Е.Ю., Алехина М.Б. Почиталкина И.А. Адсорбционные процессы // Энциклопедия инженера-химика. 2007. №2. С. 12-17.
4. **Конькова Т.В.**, Либерман Е. Ю. Исследование оксидных каталитических систем для жидкофазного окисления уксусной кислоты // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 9. С. 34-38.

5. **Конькова Т.В.**, Либерман Е.Ю., Алехина М.Б. Каталитическое окисление щавелевой кислоты в сточных водах пероксидом водорода // Вода: химия и экология. 2010. № 10. С. 36-40.
6. Алехина М.Б., Байкова А.О., Ахназарова С.Л., **Конькова Т.В.** Оптимизация процесса активации цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 5. С. 29-37.
7. Алехина М.Б., **Конькова Т.В.** Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. 2011. №2. С. 67-74.
8. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Садыков Т.Ф., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю. Модифицирование бентонитовой глины для каталитической очистки сточных вод от примесей органических веществ // Вода: химия и экология. 2012. № 4 (46). С. 77-81.
9. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Садыков Т.Ф., Никифорова М.А., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю. Гетерогенные катализаторы Фентона для очистки сточных вод от органических красителей // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 85-89.
10. **Конькова Т.В.** Филатов Е.Н., Михайличенко А.И. Со, Fe-содержащие каталитические системы, полученные глицин-нитратным сжиганием // Естественные и технические науки. 2012. № 6 (62). С. 75-79.
11. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Рысев А.П., Садыков Т.Ф., Федорова С.Н. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод // Перспективные материалы. 2013. № 2. С. 58-63.
12. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Папкина М.В., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю., Везенцев А.И., Садыков Т.Ф. Использование монтмориллонитовых глин для окислительно-деструктивной очистки сточных вод от органических красителей // Экология и промышленность России. 2013 № 3. С. 32-36.
13. Либерман Е.Ю., **Конькова Т.В.**, Грунский В.Н., Малютин А.В., Кошкин А.Г., Михайличенко А.И., Румянцева О.В. Высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) для решения экологических проблем // Экология и промышленность России. 2013. № 4. С. 16-19.
14. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Рысев А.П. Получение Со-содержащих алюмосиликатов со слоисто-столбчатой микропористой структурой из монтмориллонитовых глин // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1785-1790.
15. **Конькова Т.В.**, Каталевич А.М., Гуриков П.А., Рысев А.П., Меньшутина Н.В. Гетерогенные катализаторы Фентона на основе мезопористых силикагелей, полученных с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2013. Т.8. № 4. С. 29-35.

16. Алехина М.Б., Папкина М.В., **Конькова Т.В.**, Кутепов Б.И. Катализаторы на основе цеолитов типа Y для окислительной деструкции органических красителей // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1792-1797.
17. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Михайличенко А.И., Канделаки Г.И., Морозов А.Н. Адсорбционные свойства пилларированных глин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 277-281.
18. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Михайличенко А.И. Оптимизация условий пилларирования монтмориллонитовых глин // Химическая технология. 2014. № 6. С. 333-337.
19. Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Ахназарова С.Л., **Конькова Т.В.** Подбор условий предварительной активации цеолита NaX с применением метода планирования эксперимента // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. 2014. №2, с.5-8.
20. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутина Н.В. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1457-1461.
21. **Конькова Т.В.**, Иванцова Н.А., Алехина М.Б., Канделаки Г.И. Каталитическое окисление азокрасителя кармуазина в сточных водах // Вода: химия и экология. 2014. № 10. С. 38-43.
22. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутина Н.В., Кирик С.Д. Катализаторы на основе мезопористого оксида кремния для окисления азокрасителей в сточных водах // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 6. С. 56-61.
23. **Конькова Т.В.**, Просвирин И.П., Алехина М.Б., Скорникова С.А. Кобальтсодержащие катализаторы на основе Al_2O_3 для окислительной деструкции органических красителей в водной фазе // Кинетика и катализ. 2015. Том. 56. №2. С. 207-213.
24. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., **Конькова Т.В.** Оптимизация процесса активации цеолитов с использованием функции желательности Харингтона // Теоретические основы химической технологии. 2015. Том. 49. № 3. С. 339-346.
25. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутина Н.В. Железосодержащие катализаторы на основе оксидов алюминия и кремния для окислительной деструкции азокрасителей в водной фазе // Химическая промышленность сегодня, 2015. №6. С. 18-25.
26. Везенцев А.И., Нгуен Хоай Тъяу, Соколовский П.В., Буханов В.Д., Милютин В.В., **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Том. 15. №. 1. С. 127-133.
27. Иванова Е.Н., Аверин А. А., Алехина М. Б., Соколова Н. П., **Конькова Т.В.** Термическая активация цеолитов типа X в присутствии диоксида углерода //

- Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 185-190.
28. Gordienko M.G., **Kon'kova T.V.**, Menshutina N.V. Influence of composition on the mesoporous structure of the silicagel prepared by sol-gel method // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2016. V. 79. № 3. P. 59-66.
29. Алехина М.Б., **Конькова Т.В.**, Ахназарова С.Л. Адсорбция органических красителей из водных растворов на цеолитах типа Y // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Том. 16. №. 3. С. 281-290.
30. Gordienko M., **Kon'kova T.**, Menshutina N. Preparation and investigation of amino-functionalized aerogels for CO₂ adsorption // Nano, Bio and Grin-Technologies for a Sustainable Future Conference Proceedings. SGEM. 2016. V. 1. №. 6. P. 265-272.
31. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Везенцев А.И., Соколовский П.В. Формирование и стабильность пористой структуры пилларированных глин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 472-475.
32. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Просвирина И.П., Колесников В.А. Золь-гель синтез, модифицирование и каталитические свойства нанопористых алюмосиликатов // Стекло и керамика. 2017. № 1. С. 29-32.
33. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутина Н.В. Синтез и каталитические свойства Fe/SiO₂-Al₂O₃ систем, полученных золь-гель методом // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. №3. С. 450-454.
34. Алехина М.Б., Хабирова К.А., **Конькова Т.В.**, Просвирина И.П. Цеолиты типа Y для каталитической окислительной деструкции органических азокрасителей в сточных водах // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 531-538.
35. Gordienko M.G., Makarova I., Tsygankov P., Menshutina N.V., **Kon'kova T.V.** Investigation of silica-carbon composites produced from silica-formaldehyde-resorcinol aerogels // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2017. V. 17. № 61. P. 187-194.
36. Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Дудолодов А.О., **Конькова Т.В.**, Маслова О.А. Модифицирование монтмориллонитовой глины для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Том. 17. №. 4. С. 657-666 .
37. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В., Колесников В.А. Адсорбционные свойства аэросиликагелей, полученных сушкой в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2017. Т.12. №.3. С.32-39.
38. **Конькова Т.В.**, Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В., Колесников В.А. Пористая структура и свойства силикагелей, синтезированных в эмульсионных средах // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 554-558.

Патенты

39. Патент № 2655346. **Конькова Т.В.**, Колесников В.А., Перфильева А.В. Способ каталитического обезвреживания сточных вод, содержащих органические красители. Заявл. 07.06.2017. Опубл. 25.05.2018. Бюл. № 15. 5 с.

40. Патент № 2656463. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Колесников В.А. Способ деструкции органических красителей в сточных водах. Заяв. 27.12.17. Опубл. 5.06.18. Бюл. № 16. 5 с.

Статьи в сборниках и тезисы докладов на конференциях (наиболее значимые)

41. **Конькова Т.В.**, Садыков Т.Ф., Алехина М.Б., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю. Катализаторы на основе столбчатых глин, содержащих переходные металлы для окисления органических примесей в сточных водах // I Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Москва 2011. Сб. тезисов, том. 2. с. 242.

42. Ivanova E.N., Alekhina M.B., Aknazarova S.V., **Kon'kova T.V.** Choice of preactivation conditions of zeolites X by design of experiments // 17th International zeolite conference. Moscow. 2013. Abstracts. P. 297.

43. **Kon'kova T.**, Gordienko M., Alekhina M., Menshutina N., Alves S. The synthesis of nanoporous silica gels with adjustable structure by using the sol-gel method and various drying techniques // 19th International Drying Symposium. Lyon. France. 2014. ids 2014130247.

44. **Конькова Т.В.**, Алехина М.Б., Михайличенко А.И. Кобальтсодержащие гетерогенные катализаторы процесса Фентона // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». Самара. 2014. Сб. тезисов, том. 2. с. 63.

45. Gordienko M., **Kon'kova T.**, Menshutina N. Optimization of the synthesis parameters of porous silicate materials prepared by sol-gel and template method // 12th International Symposium On Process Systems Engineering . Copengagen, Denmark. 2015. Abstr. 605. P. 143.

46. Gordienko M., **Kon'kova T.**, Menshutina N. Sol-gel technique for preparation of mesoporous silica materials: influence of composition variables on materials characteristics // 10th European Congress of Chemical Engineering. Nice, France. 2015. Abstr. P. 1567.

47. Gordienko M., **Kon'kova T.**, Menshutina N., Alves S. Preparation of carbon and silica carbon sorbents: influence of composition, pyrolysis temperature on the mesoporous structure and due adsorption capacity // 20th International Drying Symposium. Gifu. Japan. 2016. P 1-4.

48. Карлова Е.В., **Конькова Т.В.** Особенности окислительной деструкции органических красителей с помощью гетерогенных катализаторов типа Фентона // Успехи в химии и хим. технол. Сб. научн. тр., М.: РХТУ. 2017. Т. XXXI. №.6 (187). С. 56-58.