

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**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**

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

**Москва 2017**

## Содержание

<b>Введение</b> .....	<b>7</b>
<b>Глава 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 (литобзор)</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1. Природные слоистые алюмосиликаты</b> .....	<b>16</b>
<i>1.1.1. Строение и свойства слоистых алюмосиликатов</i> .....	<i>16</i>
<i>1.1.2. Методы модифицирования слоистых алюмосиликатов</i> .....	<i>21</i>
<i>1.1.3. Пилларирование слоистых алюмосиликатов</i> .....	<i>23</i>
<b>1.2. Цеолиты</b> .....	<b>32</b>
<i>1.2.1. Строение цеолитов типа X, Y, ZSM- 5</i> .....	<i>32</i>
<i>1.2.2. Синтез и модифицирование цеолитов</i> .....	<i>35</i>
<b>1.3. Синтетические нанопористые оксиды кремния, алюминия, алюмосиликаты</b> .....	<b>38</b>
<i>1.3.1. Оксид кремния</i> .....	<i>38</i>
<i>1.3.2. Оксид алюминия</i> .....	<i>41</i>
<i>1.3.3. Алюмосиликаты</i> .....	<i>43</i>
<b>1.4. Методы очистки сточных вод с использованием пористых алюмосиликатных материалов</b> .....	<b>44</b>
<i>1.4.1. Характеристика сточных вод, содержащих органические красители, методы очистки и их сравнительная оценка</i> .....	<i>44</i>
<i>1.4.2. Каталитическое окисление органических веществ пероксидом водорода – гетерогенный процесс типа Фентона</i> .....	<i>51</i>
<i>1.4.3. Осажденные и смешанные системы</i> .....	<i>54</i>
<i>1.4.4. Нанесенные каталитические системы</i> .....	<i>57</i>
<i>1.4.4.1. Катализаторы на основе оксида алюминия</i> .....	<i>57</i>
<i>1.4.4.2. Каталитические системы на основе оксида кремния</i> .....	<i>59</i>
<i>1.4.4.3. Цеолитсодержащие катализаторы</i> .....	<i>61</i>

1.4.4.4. Катализаторы на основе слоистых алюмосиликатов.....	63
<b>1.5. Применение пористых материалов для очистки и разделения газо- вых сред.....</b>	<b>66</b>
1.5.1. Методы адсорбционного разделения воздуха.....	66
1.5.2. Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах.....	72
1.5.3. Адсорбционное разделение смеси кислород-аргон.....	76
1.5.4. Адсорбция диоксида углерода их газовых сред.....	80
<b>1.6. Заключение к главе 1.....</b>	<b>83</b>
<b>Глава 2. Модифицирование природных слоистых алюмосиликатов для адсорбционных и каталитических процессов.....</b>	<b>86</b>
<b>2.1. Исходные материалы, пилларование, методы исследования слои- стых алюмосиликатов.....</b>	<b>86</b>
2.1.1. Исходные материалы.....	86
2.1.2. Методики модифицирования природных алюмосиликатов, оптими- зации условий пилларирования.....	86
2.1.3. Физико-химические исследования свойств материалов.....	89
2.1.3.1. Исследование текстурных характеристик.....	89
2.1.3.2. Термический анализ.....	90
2.1.3.3. Элементный анализ.....	90
2.1.3.4. Рентгеноструктурный анализ и морфология частиц.....	90
2.1.3.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния рентгеновских лучей....	90
2.1.3.6. Исследование электронного состояния поверхности материалов...	90
2.1.3.7. Исследование электрокинетического потенциала.....	91
2.1.3.8. Исследование адсорбции паров воды.....	91
2.1.3.9. Адсорбционные исследования в водных растворах.....	91
2.1.3.10. Исследование каталитической активности материалов.....	91
2.1.3.11. Исследование стабильности катализаторов.....	93
2.1.3.12. Исследования адсорбционных свойств материалов относительно макрокомпонентов воздуха.....	93
2.1.3.13. Формование материалов.....	94

2.1.3.14. ИК-спектроскопия.....	94
<b>2.2. Влияние условий модифицирования и состава природных алюмосиликатов на пористую структуру пилларированных материалов.....</b>	<b>94</b>
2.2.1. Зависимость текстурных характеристик пилларированных материалов от природы гидролизующего агента.....	94
2.2.2. Влияние соотношения $\text{OH}:\text{Me}^{n+}$ и концентрации растворов на пористую структуру материалов.....	98
2.2.3. Влияние состава природного слоистого алюмосиликата на текстурные параметры пилларированных материалов.....	105
2.2.4. Влияние температуры прокаливания на параметры пористой структуры пилларированных алюмосиликатов.....	108
2.2.5. Исследование структуры слоистых алюмосиликатов.....	112
<b>2.3. Оптимизация условий пилларирования слоистых алюмосиликатов.....</b>	<b>115</b>
<b>2.4. Сорбционная способность слоистых алюмосиликатов относительно паров воды и стабильность пористой структуры.....</b>	<b>123</b>
<b>2.5. Адсорбционные свойства слоистых алюмосиликатов по отношению к органическим красителям в водной фазе .....</b>	<b>131</b>
<b>2.6. Исследование активности и устойчивости катализаторов на основе слоистых алюмосиликатов в реакции окислительной деструкции органических красителей в водных растворах.....</b>	<b>134</b>
2.6.1. Сравнительный анализ гомогенного и гетерогенного окисления органических красителей.....	134
2.6.2. Катализаторы на основе пилларированных слоистых алюмосиликатов.....	143
<b>2.7. Адсорбционная способность пилларированных слоистых алюмосиликатов относительно макрокомпонентов воздуха .....</b>	<b>152</b>
<b>2.8. Заключение к главе 2.....</b>	<b>163</b>

2.9. Технологические решения процессов модифицирования и применения природных алюмосиликатов для очистки и разделения жидких и газовых сред.....	166
Глава 3. Функциональные пористые материалы на основе оксидов алюминия и кремния, полученные золь-гель методом.....	171
3.1. Исходные вещества, методики получения и модифицирования материалов на основе оксидов алюминия и кремния.....	171
3.1.1. Синтез и модифицирование силикагелей.....	171
3.1.2. Синтез и модифицирование алюмосиликагелей .....	178
3.2. Влияние условий синтеза на пористую структуру и морфологию силикагелей.....	179
3.2.1. Влияние строения темплата, условий сушки и модифицирования переходным металлов на пористую структуру силикагелей.....	179
3.2.2. Влияние строения исходных силанов и соотношения реагентов на текстурные характеристики силикагелей.....	188
3.2.3. Пористая структура и свойства силикагелей, синтезированных в эмульсионных средах.....	195
3.2.4. Синтез, модифицирование и адсорбционные свойства аэросиликагелей .....	200
3.3. Влияние условий синтеза и состава на пористую структуру, морфологию и стабильность алюмосиликагелей.....	210
3.4. Исследование активности и стабильности катализаторов на основе силикагелей и алюмосиликагелей в водной фазе.....	218
3.5. Заключение к главе 3.....	225
Глава 4. Катализаторы на основе оксида алюминия для окислительной деструкции органических веществ в водной фазе .....	228
4.1. Исходные вещества, методики получения, модифицирования и исследования .....	228

4.2. Активность $MnO_2-CuO/\gamma-Al_2O_3$ катализатора в окислительной деструкции щавелевой кислоты в водных растворах .....	229
4.3. Активность и стабильность $Co/Al_2O_3$ катализаторов в окислительной деструкции органических красителей в водных растворах .....	237
4.4. Адсорбция красителей материалами, на основе оксида алюминия, ее влияние на процесс окислительной деструкции .....	254
4.5. Керамический высокопористый ячеистый материал на основе оксида алюминия в качестве носителя катализаторов типа Фентона.....	258
4.6. Заключение к главе 4.....	261
4.7. Технологические решения процессов обезвреживания сточных вод, содержащих органические вещества в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия.....	263
Глава 5. Каталитические и адсорбционные свойства материалов на основе цеолитов.....	266
5.1. Исходные цеолиты, методики модифицирования и исследования.....	266
5.2. Катализаторы на основе цеолитов для окисления органических красителей в водной фазе.....	269
5.3. Адсорбционные свойства цеолитов типа Y относительно органических красителей из водных растворов .....	283
5.4. Модифицирование цеолитов для селективной сорбции азота.....	290
5.5. Модифицирование цеолитов для селективной сорбции аргона.....	304
5.6. Заключение к главе 5.....	309
5.7. Технологические решения процесса получения чистого кислорода сорбционным методом с использованием модифицированных цеолитов .....	310
Итоги работы и выводы.....	312
Литература.....	315
Приложения.....	361

## Введение

### **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. Каталитическое окисление органических веществ является эффективным методом обезвреживания газовых выбросов и сточных вод. Среди передовых окислительных процессов (Advanced Oxidation Process) гетерогенный процесс типа Фентона является высокоэффективным перспективным методом. Он основан на разложении пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов с образованием ОН-радикалов и последующей окислительной деструкцией органических соединений до  $\text{CO}_2$  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.

Другим направлением применения пористых алюмосиликатных материалов является адсорбционное разделение, очистка и осушка газовых сред. 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, актуальна 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 высокоэффективных и регенерируемых катализаторов и сорбентов на основе алюмосиликатов для очистки газовых и жидких сред на сегодняшний день 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: 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 получения и модифицирования катализаторов и сорбентов на основе оксидов алюминия и кремния и технологий очистки и разделения 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе 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. Установлено, что 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 при воздействии сред, содержащих воду. Установлено, что в результате взаимодействия с водой объем микропор пилларированного материала снижается, что обусловлено гидролизом оксидных нанокластеров в межслоевом пространстве независимо от природы введенного полигидроксокациона металла и условий термообработки в процессе модифицирования. Устойчивость пористой структуры аморфных алюмосиликатов к влиянию влажных сред 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 раствора ионами переходных металлов.

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.** Получены положительные результаты апробации катализаторов в процессе обезвреживания водных стоков гальванического производства, содержащих красители (ООО «Водные технологии и Промышленная безопасность»); сточных вод, образуемых после окрашивания оксидированных алюминиевых поверхностей (ЗАО «Спектроскопические системы»). Техническая информация передана для практического использования.

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».

**Объекты исследования:** природные слоистые алюмосиликаты, аморфные  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмосиликаты, синтезированные золь-гель методом, керамический блочно-ячеистый материал на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гранулированные  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и цеолиты промышленного производства; катализаторы типа Фентона для окислительной деструкции 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 высокочистые вещества (Москва, 2012); IV Всерос. конф. по хим. технологии (Москва, 2012); IV Междунар. науч. конфер. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012); XV, XVI Всерос. симпозиум «Актуальн. проблемы теории адсорбции, пористости и селек-ти (Москва-Клязьма, 2013-2015); 17<sup>th</sup> 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 Ивановской обл. 2014); 19<sup>th</sup> International Drying Symposium (Lyon, France, 2014); Всерос. научн. практ. конф. «Сорбционные и ионообменные процессы в нано- и супрамолекул. химии» Белгород, 2014); 12<sup>th</sup> International Symposium On Process Systems Engineering (Copenhagen, Denmark, 2015), 10<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering (Nice, France, 2015), Всерос. молод. конф. с междунар. участ. «Хим. технология функц. наномат-в» (Москва, 2015, 2017); Конфер. «Физико-химия наноструктурир. кат-ров.» (Звенигород, 2016); XXVII симпоз. «Соврем. хим. физика» (Туапсе, 2016), 20<sup>th</sup> International Drying Symposium (Gifu. Japan, 2016); 16<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific Geo Conference, SGEM (Albena, Bulgaria, 2016, 2017); I, II Всерос. научн. конф. «Актуальн. пробл. адсорбции и катализа» (Плѣс, 2016, 2017), 10<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering (Barcelona, 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 исследований, выполненных в период с 2003 по 2017 гг. на кафедре Технологии неорганических 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 102 работы, в том числе, 37 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций, 15 публикаций входят в международные научные базы Scopus и Web of Science, 62 тезиса докладов на научных конференциях, 3 учебных пособия.

**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 литературные источники.

## Глава 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 (литобзор)

Непосредственно оксиды алюминия и кремния и материалы на их основе, такие как аморфные алюмосиликаты, а также кристаллические (цеолиты, слоистые алюмосиликаты), как природные, так и синтетические находят широкое применение в качестве адсорбентов и катализаторов и, вместе с тем, обладают неограниченными перспективами, поскольку имеется возможность регулирования их микро- и мезопористой структуры, состава и физико-химических свойств в процессе синтеза и последующего модифицирования для придания им требуемой функциональности. Рассмотрим подробнее строение, методы получения и модифицирования пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния, а также современное состояние исследований в области применения этих материалов для процессов очистки и разделения газовых и жидких сред.

### 1.1. Природные слоистые алюмосиликаты

#### 1.1.1. Строение и свойства слоистых алюмосиликатов

Главными химическими компонентами природных слоистых алюмосиликатов, в том числе глинистых минералов являются  $\text{SiO}_2$  (30-70%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-40%) и  $\text{H}_2\text{O}$  (5-10%). В основе структур слоистых силикатов лежат тетраэдрическая кремнекислородная  $\text{SiO}_4$  (Т-сетка) и октаэдрическая Al или Mg кислородно-гидроксильная сетка (O-сетка). Обе обладают сходными размерами и соединяются друг с другом в слои, которые для

каждого конкретного минерала представляют собой их определенную комбинацию. Слоистые силикаты подразделяют на 2 типа: 1:1 и 2:1 [1].

В слоистых алюмосиликатах со структурой 1:1 одна двумерная сетка кремнекислородных тетраэдров соединена с сеткой  $Al^{3+}$  или  $Mg^{2+}$  октаэдров (ТО-тип). Структурные слои этого типа в основном электронейтральны, а заряд близок к нулю - каолинит. Параллельные слои в каолинитах располагаются относительно друг друга так, что гидроксильные группы октаэдрической сетки одного слоя примыкают к кислородным атомам тетраэдрической соседнего слоя и между ними возникают водородные связи.

В слоистых силикатах со структурой 2:1, октаэдрическая сетка заключена между кремнекислородными тетраэдрами - структура ТОТ, образующая так называемый пакет, рис. 1.

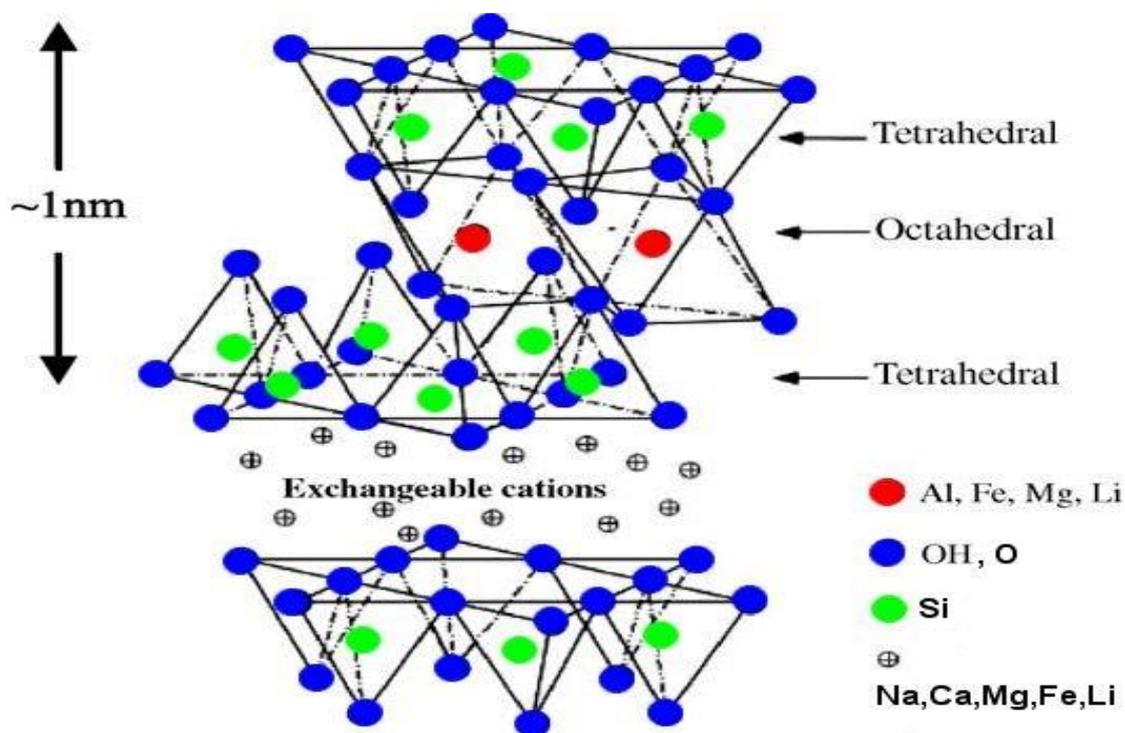


Рис. 1.1. Схематическое изображение структуры типа 2:1

Вершины кремнекислородных тетраэдров заняты ионами кислорода обоих крайних тетраэдрических слоев и направлены в сторону среднего октаэдрического слоя. Ионы кислорода связываются с ионами алюминия, магния, железа и других металлов, расположенными в шестерной координации в центральном слое. Базальные поверхности этих минералов однотипны и состоят из атомов кислорода тетраэдрических сеток. Минералы такого типа подразделяются по величине слоевого заряда. В зависимости от типа минерала заряд может быть сосредоточен преимущественно в октаэдрических или тетраэдрических слоях [2].

Минералы группы талька-пирофиллита характеризуются в идеальном случае электронейтральностью слоев ( $x \sim 0$ ) и ван-дер-ваальсовым взаимодействием их друг с другом. Образование группы слюд происходит при замене примерно  $1/4$  ионов  $\text{Si}^{4+}$  в слоях талька и пирофиллита на ионы  $\text{Al}^{3+}$  и при условии компенсации избыточного отрицательного заряда слоя ( $x \sim 1$ ) негидратированными катионами, обычно катионами  $\text{K}^+$ . В слоях слюды до  $1/2$  ионов  $\text{Si}^{4+}$  замещено  $\text{Al}^{3+}$  ( $x \sim 2$ ). Избыточный отрицательный заряд слоев компенсируется негидратированными катионами, чаще всего  $\text{Ca}^{2+}$ . Слоистые силикаты с зарядом  $x = 0.6 - 0.9$  образуют группу вермикулита. В его тетраэдрических сетках отношение  $\text{Si}:\text{Al} < 3$ , часть отрицательного заряда тетраэдрических сеток компенсируется положительным зарядом октаэдрической. Положительный заряд возникает в результате замещения двухзарядных катионов  $\text{Mg}^{2+}$  трехзарядными ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Компенсация избыточного отрицательного заряда происходит гидратированными катионами, чаще всего  $\text{Mg}^{2+}$  [2].

Особый интерес вызывают монтмориллониты, относящиеся к смектитам - минералам с расширяющейся структурной ячейкой. В монтмориллоните заряд сосредоточен в октаэдрических слоях и распределяется по всем атомам кислорода в структуре. Обычно недостаток положительного заряда составляет от 0.4 до 1.2 eВ на одну элементарную ячейку  $\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , который при переводе на катионообменную емкость

соответствует 0.5-1.5 мг-экв/г, хотя обменная емкость монтмориллонитов составляет примерно 0.7-1.0 мг-экв/г. Гидратированные катионы, находящиеся в межслоевом пространстве и на внешней поверхности, компенсируют недостаток положительного заряда, образующегося за счет изоморфного замещения катионов  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  в октаэдрических слоях и катионов  $Si^{2+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрических слоях. Гидратированные обменные катионы и молекулы воды, препятствуют слипанию слоев.

Энергия взаимодействия с поверхностью таких обменных катионов зависит не только от их валентности и размера, но и от места локализации заряда в решетке. Заряды, обусловленные гетеровалентным изоморфизмом в октаэдрической сетке, находятся дальше от поверхности пакетов, чем возникающие за счет нестехиометрического замещения в тетраэдрических сетках. Разрыв химических связей в тетраэдрических сетках кристаллов глинистых минералов приводит к появлению на их боковых гранях гидроксильных групп, водород которых при определенных условиях может вступать в реакцию обмена. Обменный комплекс монтмориллонита в основном представлен ионами  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ , находящимися в пространстве между силикатными слоями. Другим источником обменных центров являются слабокислые гидроксильные группы (Si-OH) и основные (Al-OH) на боковых гранях и ребрах, которые образуются из валентно ненасыщенных атомов Т- и О-сеток и в зависимости от pH участвуют в ионном обмене. Таким образом, глинистые частицы являются носителями зарядов двух знаков: боковые грани заряжены положительно, базальные грани – отрицательно. В водной среде слоистые алюмосиликаты могут взаимодействовать с примесями, несущими любой заряд, являясь тем самым универсальными адсорбентами примесей в сточных водах. Несмотря на то, что боковая поверхность слоистых алюмосиликатов составляет незначительную часть его суммарной поверхности и не превышает 20% от общей удельной поверхности, тем не менее, она заметно влияет на характер адсорбции и каталитического действия [2].

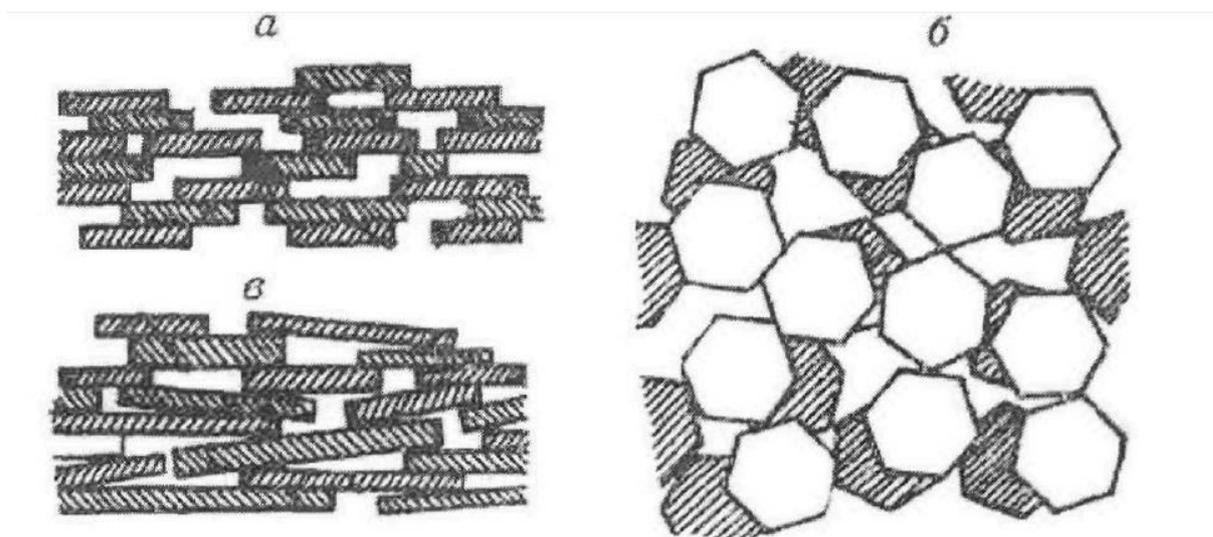
Наиболее распространены Al- и Al-Fe-монтмориллониты; нонтрониты (Fe-монтмориллониты), сапониты (Mg-монтмориллониты), гекториты (Li-Mg-монтмориллониты), Са-монтмориллониты [3]. В минералогическом составе монтмориллонитовых глин часто присутствует комплекс неглинистых минералов, таких как: низкотемпературный тригональный кварц, кальцит, лимонит, гетит, доломит, карбонаты, цеолиты группы клиноптиллолит-гейландита, растворимые соли, глауконит, пирит и гуминовые соединения. В сапонитовых глинах возможно присутствие оливина, пироксена и минералов группы серпентина (лизардит, антигорит).

Слои монтмориллонита являются непрерывными в направлениях  $x$ ,  $y$  и наложены друг на друга в направлении  $z$ . Структура монтмориллонита имеет толщину алюиосиликатного слоя 0,94 нм. Одна элементарная ячейка монтмориллонита образована 20 атомами кислорода и четырьмя гидроксильными группами, что составляет восемь силикатных тетраэдров и четыре Al-содержащих октаэдра. Монтмориллонитовые минералы встречаются в природе в виде очень мелких часто наноразмерных, особенно по оси  $z$  и несовершенных кристаллов [4-6].

Физико-химические свойства монтмориллонита во многом определяются кристаллохимическими особенностями и их высокой дисперсностью. Методом электронной микроскопии (рис. 2) доказано, что монтмориллонитовые частицы имеют пластинчатую форму [7, 8], которые, располагаясь в пространстве хаотически, образуют поры, различающиеся по форме и размеру. Встречаются волокнистые складки, образованные в результате скручивания пластинчатых частиц, характерных для Na-формы монтмориллонита [9]. Бидисперсная структура монтмориллонита образована первичными щелевидными порами переменной ширины между слоями в пластинчатых частицах и вторичными, представляющими собой пространство между пластинчатыми частицами.

При гидратации этих минералов молекулы воды могут входить в промежутки между элементарными слоями (пакетами) кристаллической

решетки и существенно раздвигать их. Расширение зависит от количества гидроксильных групп на базальной поверхности слоев, от вида и количества обменных катионов, размера вклинивающихся молекул полярных веществ и т.д. Способностью к набуханию и раздвижению алюмосиликатных слоев в водных растворах в большей степени обладает натриевый монтмориллонит.



**Рис. 1.2.** Образование пор в системах, состоящих из пластинчатых частиц одинаковой (а) и разной (в) толщины; вид сверху (б)

### ***1.1.2. Методы модифицирования слоистых алюмосиликатов***

Природные слоистые алюмосиликаты обычно загрязнены посторонними примесями, что может негативно сказываться на функциональной активности систем, получаемых на их основе. Кроме того имеет место непостоянство состава, даже в пределах одного месторождения. Слоистые алюмосиликаты возможно получать синтетическим путем, например в гидротермальных условиях при температурах 100-400 °С, либо сплавлением смесей исходных оксидов в температурном интервале 800-1500°С. Естественно, в первом случае синтезируемые материалы обладают лучшими текстурными характеристиками.

Наличие таких активных центров, как обменные катионы, гидроксильные группы и сорбированные молекулы воды, позволяет

значительно расширить практическое применение слоистых алюмосиликатов за счет модифицирования их поверхности для придания определенных адсорбционных и каталитических свойств. Наиболее распространенными способами модифицирования является обработка глин растворами кислот или щелочей при повышенных температурах, в результате которой из состава удаляются щелочные либо кислотные включения. Обычно после модифицирования увеличивается удельная поверхность материала и как следствие возрастает сорбционная способность [10]. Например, при сернокислотной обработке монтмориллонит содержащих глин увеличивается сорбционная способность по отношению к нефтепродуктам и жирам. Введение катионов  $\text{Na}^+$  в обменные позиции материала путем контакта с солевым раствором ( $\text{NaCl}$ ) после обработки кислотой позволяет увеличить адсорбционную способность в 2,5-5 раз по отношению к ионам тяжелых металлов [11]. Замещение катионов обменного комплекса на ионы  $\text{Li}^+$  из раствора гидроксида лития ведет как к увеличению поглотительной способности и возрастанию скорости очистки водных сред от ионов железа и меди [12]. Обработка природных алюмосиликатов ультрафиолетовым излучением является одним из способов модифицирования с целью повышения их сорбционной активности в [13].

В кристаллических веществах со слоистой структурой, существует прочная связь атомов внутри слоя, но сами слои при этом, связаны более слабыми силами, например Ван-дер-Ваальсовыми. В такие структуры можно ввести дополнительные атомы или молекулы, которые раздвигают слои исходного кристалла. Вследствие чего образуются новые, модифицированные конгломераты, состоящие из чередующихся исходных слоев и новых слоев введенных атомов или молекул. Процесс внедрения дополнительных групп в межслоевое пространство слоистых материалов называется интеркалированием [14]. Интеркалированием можно ввести между слоями алюмосиликатов как неорганические, так и органические макромолекулы [15]. Авторы работы [16] интеркалировали в бентонитовые

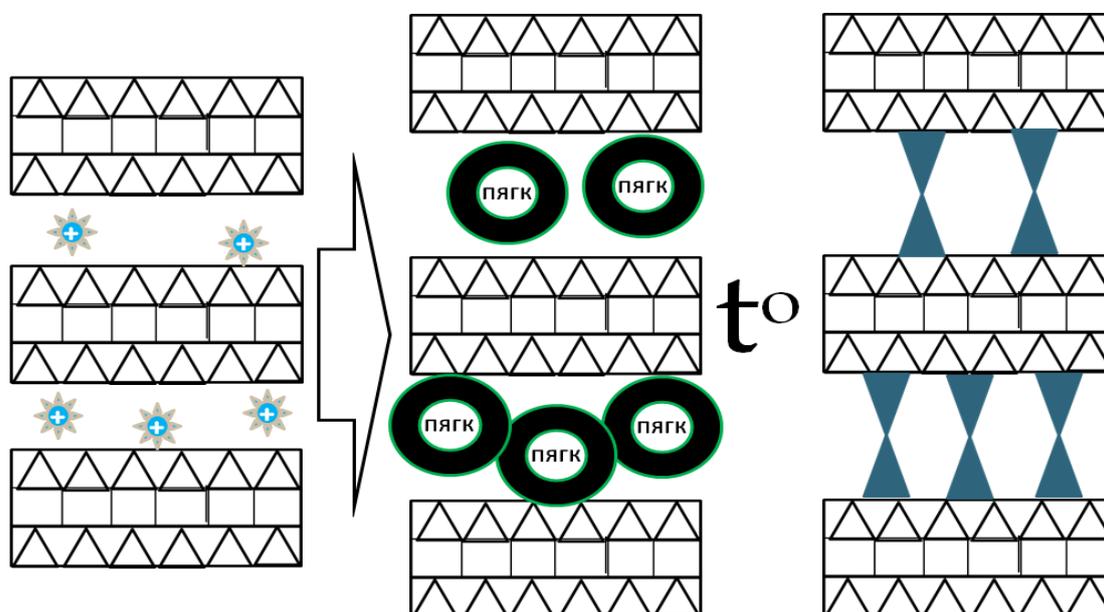
глины фосфаты и диэтилфосфаты, что позволило получить эффективный сорбент для извлечения ионов стронция из водных растворов, при этом величина адсорбции составляла 1,32-1,7 мг/г адсорбента, что в 5-7 раз выше, чем для исходного природного адсорбента. Ионный обмен межслоевых катионов щелочных и щелочноземельных металлов на алкиламины, приводит к тому, что поверхность глинистого минерала становится органофильной. Этот метод эффективно используется для модифицирования текстурных характеристик глин, создания в них развитой сети микропор, придания им термостабильности. При внедрении между слоями термически стабильных объемных катионов, действующих как своеобразные опоры, слои фиксируются на определенном расстоянии и не соединяются при удалении воды или растворителя [17].

### **1.1.3. Пилларирование слоистых алюмосиликатов**

Пилларирование это частный случай интеркалирования, при котором осуществляют внедрение неорганических соединений в межслоевое пространство. Независимо от частных особенностей, процесс модифицирования можно свести к трём основным стадиям: 1) гидролиз ионов металлов с образованием полиядерных гидроксокомплексов (ПЯГК) - пилларирующий раствор, 2) ионный обмен, 3) термообработка модифицированного материала. На рис. 1.3 представлена схема процесса пилларирования слоистых алюмосиликатов.

В водных растворах монмориллонит набухает, при этом происходит увеличение расстояния между алюмосиликатными слоями. Алюмосиликат помещают в пилларирующий раствор, содержащий полиядерные гидроксокатионы металлов, проводят ионный обмен межслоевых катионов глины на более крупные полиядерные гидроксокомплексы. Получают полигидроксокомплексы обычно путем гидролиза катионов раствором NaOH. К полимеризации в результате гидролиза и образованию полиядерных гидроксосоединений способны практически все ионы переходных металлов,

заряд которых больше или равен двум, что может быть достигнуто подбором определенных для данного процесса условий, в первую очередь скорости изменения рН при гидролизе, степени гидролиза и температуры.



**Рис. 1.3.** Схема пилларирования слоистого алюмосиликата

После ионного обмена, модифицированный материал промывают, сушат и прокаливают. Термическая обработка сопровождается дегидратированием и дегидроксилированием внедренных полигидроксокатионов, в результате чего, в межслоевом пространстве монтмориллонита образуются металлооксидные кластеры (столбцы, пиллары), прочно связанные с алюмосиликатными слоями алюмосиликата кислородными мостиками. Эти кластеры препятствуют сближению слоев, образуя устойчивую двухмерную микропористую структуру, в которой межслоевое расстояние в значительной степени увеличено по сравнению с исходным материалом [1]. Слоистые алюмосиликаты, подвергнутые модифицированию этим методом, называются столбчатыми, пилларированными или слоистыми силикатами с опорами. Наряду с образованием микропор, в процессе пилларирования вследствие деламелирования (расслоения) алюмосиликатных слоёв

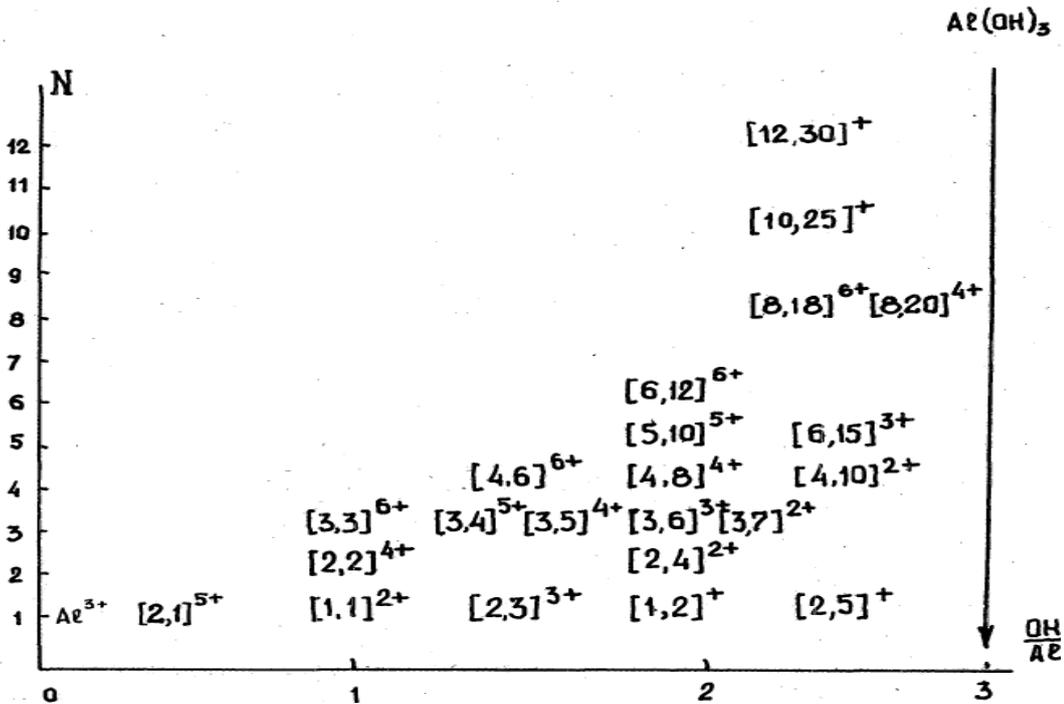
происходит дополнительное формирование мезопор, при этом удельная поверхность получаемых материалов может достигать 200-300 м<sup>2</sup>/г. Для изотерм адсорбции характерен выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис, указывающий на существование структуры с переходной пористостью. Мезопорами в глинах являются главным образом межчастичные пустоты.

В отношении образования полигидроксикомплексов наиболее изученным ионом металла является алюминий. Гидролиз солей алюминия является многоступенчатым процессом, результатом которого служит выпадение гидроксида алюминия. Согласно современным представлениям о механизме образования гидроксида алюминия, первой стадией его формирования является возникновение и укрупнение полиядерных гидроксикомплексов алюминия [18]. В первый момент после диссоциации соли, практически мгновенно, в растворе возникает гекса-аквакатион алюминия  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , представляющий собой октаэдр, в центре которого находится алюминий, а в вершинах молекулы воды. Ионы такого вида в свободном состоянии могут существовать только в достаточно кислых растворах ( $pH < 3$ ). При значениях  $pH$  выше 3 начинается протекать процесс гидролиза, точнее говоря, следующая его стадия, если считать координирование шести молекул воды первой. Формы ПГК алюминия, которые могут существовать в различных областях значений  $[OH/Al]$  представлены на рис. 1.4.

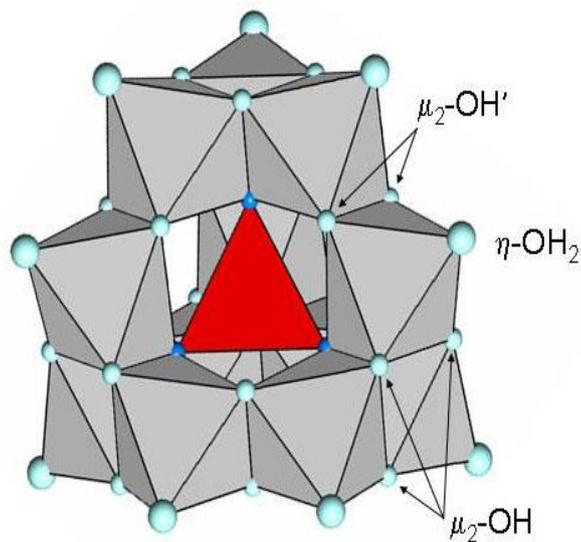
Известен полигидроксикомплекс алюминия – ион Кеггина  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , представляющего собой сферу с тетраэдром  $AlO_4$  в центре [19]. Тетраэдр окружен двенадцатью октаэдрами гидроксида алюминия (рис. 1.5). В зависимости от условий приготовления раствора в нем могут содержаться как мономеры гидроксикомплексов алюминия, так и полимеры, образование которых предпочтительно.

Естественный интерес вызывает возможность введения в структуру слоистых алюмосиликатов активных компонентов, получая тем самым гетерогенный катализатор на носителе. Внедрение в межслоевое

пространство ионов переходных металлов, способных подвергаться обратимым окислительно-восстановительным превращениям, открывает большие возможности для применения столбчатых глин в качестве катализаторов окисления, в частности для окислительной деструкции примесей органических веществ в сточных водах [1, 20-26].



**Рис. 1.4.** Зависимость степени полимеризации полиядерных гидроксокомплексов алюминия от величины функции Бьеррума  $[OH/Al]$ . (Первая цифра в квадратной скобке - число атомов алюминия; вторая - количество гидроксогрупп) [16].



**Рис. 1.5.** Ион Кеггина

В литературе представлен широкий спектр статей с экспериментальными материалами по модифицированию слоистых алюмосиликатов растворами, содержащими комплексные гидроксокатионы. Вариации условий процесса, а также используемых реактивов позволяют достичь разнообразных конечных результатов.

В процессе пилларирования слоистых алюмосиликатов исследователи пытались решить две главные задачи: максимально улучшить текстурные характеристики исходного материала, а также ввести и закрепить в структуре алюмосиликата каталитически активный элемент.

В большинстве работ представлены слоистые алюмосиликаты со столбцами из оксидов алюминия, при этом активный компонент вводили методом пропитки пилларированного материала, либо совместным гидролизом ионов металлов на стадии пилларирования, а также другими методами [27-40].

Также описано получение материалов, содержащих столбцы из оксидов железа [41-47], кальция [48, 49], циркония [35, 46, 50-52], хрома [44], титана [53-55].

Метод модифицирования алюмосиликатов с участием катионов двух металлов одновременно не имеет принципиальных отличий от таковых при использовании монокатионного интеркалирующего раствора. Чаще всего, проводят совместный гидролиз соли поливалентного катиона металла, способного к полимеризации и алюминия, например, меди, церия, железа, циркония, при этом в результате гидролиза образуются смешанные гетеро полядерные гидроксокатионы на основе алюминия [42, 56-69].

Помимо алюмосиликатов, содержащих оксидные кластеры одного переходного металла, синтезируют пиллар-глины, содержащие столбцы из оксидов двух переходных металлов Fe-Ti [54], Fe-Cr [44], Fe-Zr [46], Co-Cu [36], Fe-Ce [34, 60, 61, 70, 71], Fe-Cu [62, 72]. Наиболее подробно изучены системы, содержащие алюминий, железо и медь. В литературе имеются сведения по пилларированию как природных слоистых алюмосиликатов:

большей частью бентонитовых глин, состоящих в основном из минерала монтмориллонита, бейделлита [66], сапонита [32, 74, 75], вермикулита [76] так и синтетических: бейделлита [21, 73, 77], лапонита [78-80] и монтмориллонита [77, 81].

В целом пилларирование слоистых материалов все авторы проводят практически по одной методике. Первая стадия это гидролиз хлоридов либо нитратов металлов гидроксидом натрия (в редких случаях карбонатом натрия). Гидролиз обычно осуществляют в разбавленных растворах, концентрации растворов солей и гидролизующих агентов варьируют от 0,1 до 0,2 моль/л, степень гидролиза или соотношение  $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}=1,9-2,4$ , где  $\text{Me}^{n+}$  - алюминий, переходный металл или их сумма, температура в процессе гидролиза от комнатной до  $80^\circ\text{C}$ . С целью получения совместных гетероядерных полигидроксокомплексов на основе алюминия, содержащих переходный металл, для гидролиза используют смесь растворов нитратов, где соотношение  $\text{Al}^{3+}/\text{Me}^{n+}$  составляет не менее 9/1. Для пилларирования обычно используют 1-2% водную суспензию глины с целью предварительного ее набухания. К суспензии медленно добавляют пилларирующий раствор, в редких случаях в пилларирующий раствор добавляют порошок природной глины. Ионный обмен проводят при постоянном перемешивании в течении нескольких часов и температурах от комнатной до  $80^\circ\text{C}$ , соотношение  $\text{Me}^{n+}/1\text{г}$  глины варьируют в пределах от 2 до 20 ммоль/1 г. Затем ее оставляют под маточным раствором на 12-24 часа для старения, либо сразу промывают дистиллированной водой, отделяют от водной фазы (часто центрифугированием), сушат при комнатной температуре, либо при  $60-110^\circ\text{C}$  и прокалывают от 300 до  $800^\circ\text{C}$ .

Как уже упоминалось, в методике интеркалирования с участием одного и двух катионов нет принципиальных отличий. Однако сложнее обстоит дело с механизмом образования и составом гидроксокатионов, образующихся в растворе, при совместном гидролизе нескольких металлов. Интервалы pH, в которых система остаётся гомогенной, то есть не выпадает гидроксид для

различных металлов существенно отличаются. Как следствие, должно меняться и соотношение различных форм гидроксокомплексов в растворе, так как при достижении определённого соотношения  $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$  один из ионов металла может оказаться на грани выпадения в осадок, в то время как другой останется в виде простых форм гидроксосоединений, иными словами, значительно недотитрованным. Из этого вытекает необходимость оптимального выбора не только соотношения  $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}$ , но и соотношения  $\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_2^{m+}$  в исходном растворе.

Авторы работы [82], проводя исследование образования гидроксокомплексов в системе  $\text{Al}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  при различных соотношениях  $\text{Al}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ , пришли к выводу, что в интервале  $\text{pH} = 3,5\text{-}4,5$  при соотношении  $\text{OH}^-/\text{Me}^{n+}=0\text{-}1$  образуются моногидроксокомплексы алюминия. В интервале значений  $\text{pH} = 4,5\text{-}5,5$  образуется гетероядерный гидроксокомплекс состава  $\text{Al}_2\text{Cu}_3(\text{OH})_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , образование которого начинается со стадии образования димеров  $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cu}]^{3+}$ . Дальнейшее же повышение  $\text{pH}$  приводит к выпадению осадка гидроксида.

В работе [28], посвященной методам регулирования физико-химических свойств слоистых алюмосиликатов, детально изучены вопросы влияния мольного соотношения  $\text{OH}^-/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$  и  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ . Проведённые исследования показали, что в ЯМР-спектре водного раствора, приготовленного при соотношениях  $\text{OH}^-/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})=2,4:1$  и  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+} = 10:1$ , имеются два сигнала с химическими сдвигами 63,15 и 0,16 м.д., которые относятся к ионам алюминия, находящимся в тетраэдрическом окружении в составе полиядерного катиона  $[\text{FeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  и к мономерным частицам  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  соответственно. Увеличение содержания железа в системе или понижение  $\text{pH}$  раствора приводит к уменьшению интенсивности сигнала с  $\delta=63,15$  м.д., что можно объяснить распадом полиядерного катиона на  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ . Важным параметром является и время, в течение которого формируется полиядерный катион. Увеличение продолжительности выдержки комплекса способствует смещению равновесия в сторону смешанного полиядерного катиона. В статье [29] были

рассмотрены стадии гидролиза Al,Fe-содержащего раствора. В интервале pH = 3,75-4,0 происходит формирование димерных, тримерных и полимерных форм гидроксосоединений. Как указывают авторы, процесс образования полигидроксокомплекса проходит по механизму включения ионов Fe<sup>3+</sup> в структуру Al<sub>13</sub><sup>7+</sup> - катиона. Таким образом, становится понятно, что при совместном гидролизе, могут образовываться гетероядерные комплексы, что значительно усложняет анализ системы и проходящих в ней процессов.

Интеркалирование полигидроксокомплексов в пространство между алюмосиликатными слоями сопровождается увеличением расстояния между ними, и в свою очередь, увеличением микропористости, что авторы статей фиксировали с помощью рентгеноструктурного анализа. Так, например, на дифрактограмме природного монтмориллонита присутствует пик в области малых углов рассеивания ( $2\theta = 5-6^\circ$ ), отвечающий за расстояние между пакетами алюмосиликата, которое составляет по разным источникам от 1,1 до 1,3 нм. В результате внедрения комплексов, содержащих алюминий межплоскостное расстояние возрастает до 1,90 нм [37, 63, 67, 72, 73]. Пилларирование природных алюмосиликатов комплексами циркония позволяет увеличить межслоевое расстояние до 2,01 нм [46], что возможно благодаря интеркаливанию между слоями олигокатиона циркония с молекулярной массой ~1000.

Способность структуры природного монтмориллонита к расширению позволяет сорбировать не только на внешней поверхности, но и в межслоевой области, причём в межпакетных промежутках может происходить полислоистая адсорбция. Модифицированные железом алюмосиликаты обладают меньшей адсорбционной ёмкостью по отношению к катионным красителям и большей к анионным, что обусловлено увеличением количества анионообменных центров Fe-OH при пилларировании [65].

В работе [72] показано, что модифицирование природного монтмориллонита методом пилларирования позволяет значительно

улучшить текстурные параметры исходного материала, так удельная поверхность возрастает в два раза от 109 до 215 м<sup>2</sup>/г, причем половина площади поверхности обусловлена микропорами, в то время как в исходном образце микропоры отсутствовали. Добавление ионов меди при совместном гидролизе железа и алюминия приводит к ухудшению текстурных характеристик материала ( $S_{уд}=126$  м<sup>2</sup>/г) по сравнению с железо-алюминиевым. Те же авторы в работе [66] доказали, что созревание полигидроксикомплекса алюминия с железом более 7 суток приводит к увеличению общего объема пор и микропор в том числе.

Авторы работы [64] модифицировали глины различных месторождений. Показано, что текстурные характеристики материала после модифицирования зависят от обменной емкости исходного алюмосиликата. Например, удельная поверхность образца составляла 60 м<sup>2</sup>/г, обменная емкость 120 мэкв/100 г. В результате пилларирования удельная поверхность материала возросла до 319 м<sup>2</sup>/г, из них доля микропор составила 65%. При исходных характеристиках материала 21 м<sup>2</sup>/г и 83 мэкв/100 г величина удельной поверхности возросла до 159 м<sup>2</sup>/г, при этом количестве микропор оказывается менее 50%.

Природные слоистые алюмосиликаты применяют главным образом в качестве адсорбентов: например в пищевой промышленности для осветления вина, растительного масла; в нефтеперерабатывающей – для осветления нефтяных фракций; в медицине в качестве энтеросорбента. В настоящее время природные алюмосиликаты реже используются в качестве катализаторов, например, в кислотно-основных реакциях полимеризации, крекинг, изомеризации, гидрирования, крекинга и др.), вследствие непостоянства состава и соответственно каталитических свойств. В этом плане более предпочтительны синтетические алюмосиликаты, как аморфные, так и кристаллические.

## 1.2. Цеолиты

Цеолиты это кристаллические водные алюмосиликаты, каркасной структуры, которая образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров  $AlO_4$  и  $SiO_4$ . При нагревании вода может быть обратимо удалена без разрушения кремнеалюмоокислородного каркаса [83, 84].

Состав цеолитов можно изобразить следующей эмпирической формулой:  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где М - катион щелочного или щелочно-земельного металла,  $n$  – валентность катиона М.

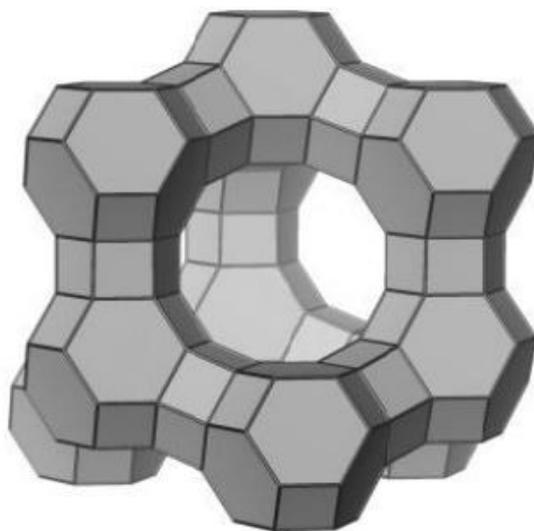
Цеолиты имеют жесткую упорядоченную трехмерную кристаллическую структуру. Полости сообщаются между собой в трех измерениях. Катионы и молекулы воды не входят в кристаллическую решетку цеолитов, а располагаются в полостях и каналах цеолитов. Катионы имеют возможность мигрировать со своих основных позиций. Для катализа практическое применение нашли синтетические цеолиты с прочным трехмерным каркасом А, X, Y. Для окислительных процессов в водной фазе используют преимущественно высококремнистые цеолиты типа Y и ZSM, международная номенклатура FAU и MFI соответственно. В адсорбционных процессах разделении воздуха и очистки газовых сред нашли применение цеолиты типа X, A.

### 1.2.1. Строение цеолитов типа X, Y, ZSM-5

Структуры цеолитов X и Y идентичны, природный аналог – фожазит (рис. 1.6). Разница же между ними состоит в соотношении Si/Al, которое контролирует катионную плотность и, вследствие этого, существенно влияет на адсорбционные свойства. Соотношение  $Si/Al$  в цеолитах X находится в пределах от 1 до 1,5 и в цеолитах Y от 1,5 до 3 [83]. Элементарная ячейка цеолита представляет собой куб с ребром около 2,5 нм. Размеры элементарной ячейки цеолитов типа X и Y равны:  $a = b = c = 2,4345$  нм.

Алюмосиликатный каркас построен из усеченных октаэдров, которые образуют решетку алмазного типа. Соседние усеченные октаэдры

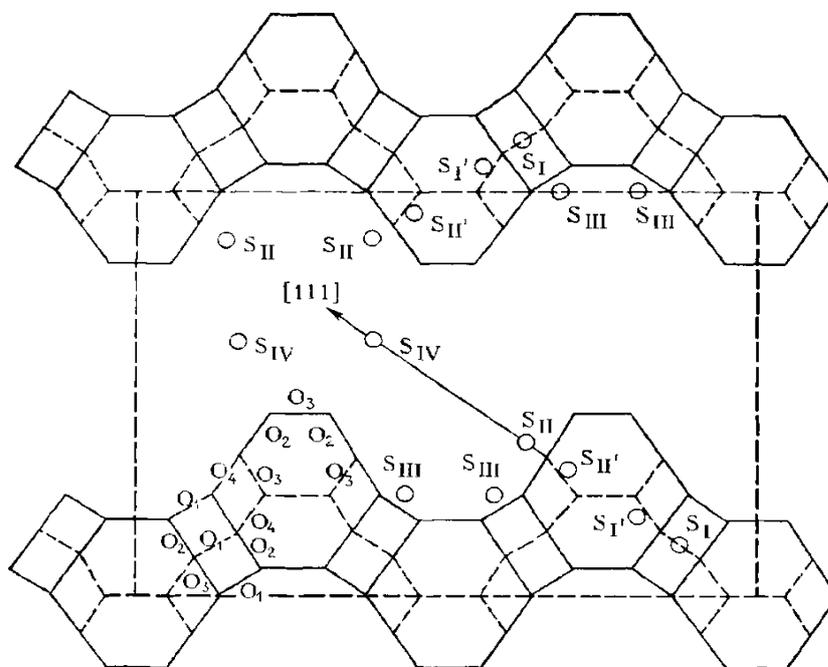
соединяются через двойные 6-членные кольца (гексагональные призмы). Он содержит два типа полостей:  $\alpha$ -полости диаметром 1,25 нм с входными окнами, образованными 12-ю атомами кислорода, размером 0,74 нм, и  $\beta$ -полости, аналогичные  $\beta$ -полостям в цеолите А. В цеолитах этого типа найдено 6 мест локализации катионов. В элементарной ячейке цеолита может содержаться до 96 ионов  $\text{Na}^+$ , из них значительная часть может располагаться в больших полостях. Однако в процессе адсорбции позиции катионов могут меняться и даже стерически недоступные катионы могут при определенных условиях вовлекаться во взаимодействие с адсорбирующимися молекулами. Диаметр входного окна может изменяться в зависимости от искажения его геометрии и позиций обменных катионов в пределах 0,7-0,9 нм [84].



**Рис. 1.6.** Модель элементарной ячейки цеолитов X, Y

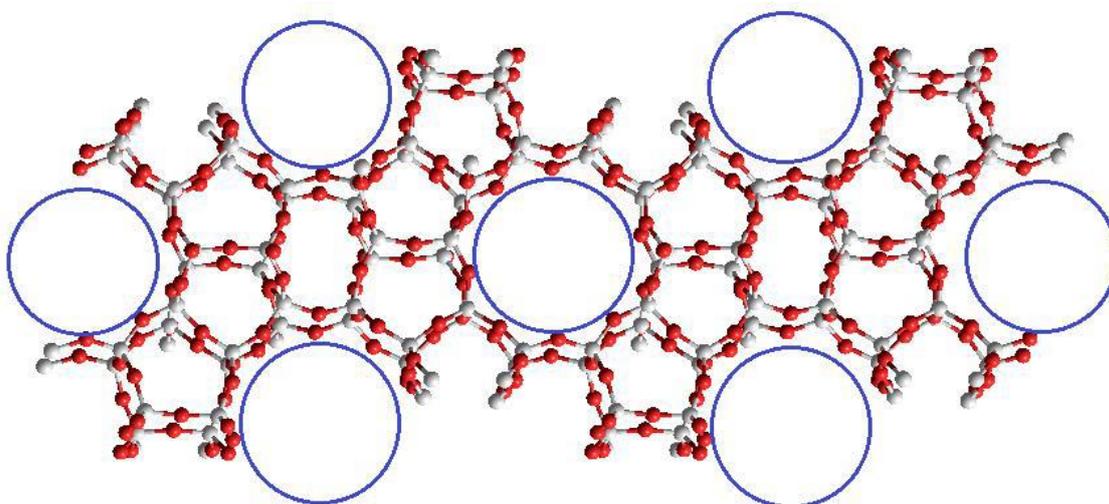
Число ионов алюминия в элементарной ячейке изменяется в цеолитах X от 96 до 77 и в цеолитах Y от 76 до 48. В цеолитах типа X, Y найдены 6 мест локализации катионов (рис. 1.7). Места  $S_I$  расположены в центрах гексагональных призм,  $S_I'$  – внутри содалитовых ячеек вблизи гексагональных призм. Места  $S_{II}'$  также находятся внутри содалитовых ячеек, но вблизи одинарных шестичленных колец, позиции  $S_{II}$  расположены в больших полостях вблизи шестичленных колец напротив мест  $S_{II}'$ . Местами

$S_{III}$  называют положения на стенках больших полостей на четырехчленных кольцах в больших двенадцатичленных окнах. На рис. 1.7 показаны места локализации и взаимное расположение четырех различных типов атомов кислорода.



**Рис. 1.7.** Обозначения мест локализации катионов в цеолитах X, Y [83].

Каркасная структура цеолита ZSM-5 представлена на рис. 1.8. Размеры элементарной ячейки цеолитов типа ZSM-5:  $a = 2,006$  нм,  $b = 1,980$  нм,  $c = 1,3142$  нм.



**Рис. 1.8.** Каркасная структура цеолита типа ZSM-5

Структура ZSM-5 содержит две системы пересекающихся каналов: синусоидальные каналы, идущие вдоль оси  $a$  и прямые каналы, параллельные оси  $b$ . Поры у цеолита ZSM-5 образованы 10-членными кислородными кольцами с размером около 0,6 нм. Входные окна могут быть круглыми или эллипсоидальными, их диаметры изменяются в пределах 0,6-0,65 нм. В цеолитах ZSM-5 и ZSM-11 десятичленные кислородные кольца образуют две системы пересекающихся каналов, лежащих во взаимно-перпендикулярных плоскостях [85, 86].

### ***1.2.2. Синтез и модифицирование цеолитов***

Получают цеолиты путем гидротермальной кристаллизации алюмосиликатных гелей, в температурно-контролируемых условиях. Источниками силикатного сырья при получении цеолитов в промышленных условиях служат силикат натрия, природные алюмосиликаты, в лабораторных условиях часто используют силаны. Структура синтезируемого цеолита зависит от состава исходной смеси, соотношения Si:Al, температуры гидротермальной выдержки и наличия структурообразующего агента (темплата). Например, используя каолин в качестве сырья, возможно синтезировать цеолиты нескольких структурных типов A, X, Y [87, 88]. Синтез цеолита ZSM-5 осуществляют из тетраэтоксисилана в присутствии тетрапропиламмоний гидроксида или бромида [89, 90]. Промышленные гранулированные цеолиты имеют бидисперсную структуру: микропоры, входящие в структуру самого кристалла цеолита и вторичные транспортные поры – зазоры между кристаллитами и связующим (обычно глиной), либо зазоры между сростками кристаллитов в цеолитах, сформированных без связующего.

Цеолиты обладают широкими возможностями для варьирования состава. На стадии синтеза при гидротермальной обработке путем изоморфного замещения алюминия или кремния вводят катионы металлов, например, железа или редкоземельных элементов. Чаще модифицирование

цеолитов осуществляют после синтеза путем: катионного обмена, декатионирования, dealюминирования. Методом ионного обмена можно управлять свойствами цеолитов, причем как молекулярно-ситовыми, так и равновесными. Обмен катионов в цеолите может резко изменить его стабильность, адсорбционные свойства, в том числе селективность, а также каталитическую активность. Обычно цеолиты нестойки в кислых и щелочных средах и не выдерживают нагрева до высоких температур – 600-800°C, особенно в присутствии воды. На термическую стабильность цеолитов можно влиять изменением природы катионов. В частности, полизарядные катионы более эффективно компенсируют общий отрицательный заряд гексагональной призмы, поэтому цеолит, содержащий такие ионы, способен выдерживать более высокие температуры. Причем, чем выше заряд внекаркасного катиона, тем выше термическая стабильность цеолита в целом. Так, например, цеолит, содержащий ионы лантана более термически устойчив, чем кальцийсодержащий. Термическая стабильность также увеличивается с ростом отношения Si/Al [91].

Поскольку цеолиты обладают жесткой каркасной структурой, то параметры кристаллической решетки в результате ионного обмена существенно не изменяются в отличие от слоистых алюмосиликатов.

Цеолиты X, Y являются идеальными объектами для ионного обмена. Они способны обмениваться с самыми разнообразными катионами, в том числе с комплексными органическими катионами и могут окклюлировать соли. Селективность цеолита зависит от степени катионного обмена. Ионообменная емкость типичных образцов цеолита Y ниже, чем у цеолита X, из-за более низкого заряда каркаса. Ионный обмен на цеолитах протекает достаточно легко, а потому является простым и эффективным средством их химического модифицирования. Обратимый и равновесный процесс обмена ионами между цеолитом и внешней средой может протекать в различных условиях: при нормальном давлении и температурах до 100 °C; в

гидротермальных условиях; из газовой фазы; из фазы расплава; в твердой фазе.

При модифицировании цеолитов методом твердофазного ионного обмена обычно используют водородную или аммонийную форму цеолита. В результате модифицирования цеолитов методом твердофазного ионного обмена удается достичь высоких степеней обмена в одну стадию. Некоторые катионы могут быть введены в узкопористые цеолиты, в которые их невозможно ввести методом традиционного ионного обмена. Смесь цеолита и компонента, содержащего вводимый катион, нагревают до температуры реакции (обычно 400-600 °С). Нагрев проводят в токе инертного газа или в вакууме. В большинстве случаев обмен происходит за несколько часов, хотя в случаях, когда подвижность вводимых катионов низка, может потребоваться длительное время и максимальная температура [92, 93].

Проведение ионного обмена в растворах при атмосферном давлении и температурах до 100 °С является основным технологическим процессом. Обмен в динамических условиях осуществляется при пропускании раствора через цеолит. При правильном подборе условий ионный обмен в динамических условиях приближается к равновесному процессу. Поведение цеолитов в процессе катионного обмена зависит от следующих факторов: природы катиона, его заряда и размера в дегидратированном и гидратированном состояниях; температуры; концентрации катиона в растворе; природы аниона, ассоциирующего с катионом в растворе; природы растворителя; структурных особенностей данного цеолита. В большинстве случаев ионный обмен проводится в водных растворах, но иногда используются органические растворители. Предельная ионообменная емкость цеолитов зависит от их химического состава: выше всего она у цеолитов с низким отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Несмотря на то, что текстурные характеристики цеолитов определяются главным образом структурным типом, удельная поверхность также зависит от условий синтеза и модифицирования и по разным литературным источникам варьирует в

широких пределах. Например, для цеолитов типа Y она составляет 300-800 м<sup>2</sup>/г [94-96], цеолитов типа ZSM-5 несколько ниже - порядка 300-600 м<sup>2</sup>/г [97-99], объем микропор находится в интервале 0,2-0,4 см<sup>3</sup>/г.

Микропористые цеолитные материалы занимают первые позиции в качестве молекулярных сит и сорбентов для различных целей. Также они практически незаменимы в каталитических процессах нефтепереработки и органического синтеза благодаря наличию кислотно-основных свойств.

### **1.3. Синтетические нанопористые оксиды кремния, алюминия, алюмосиликаты**

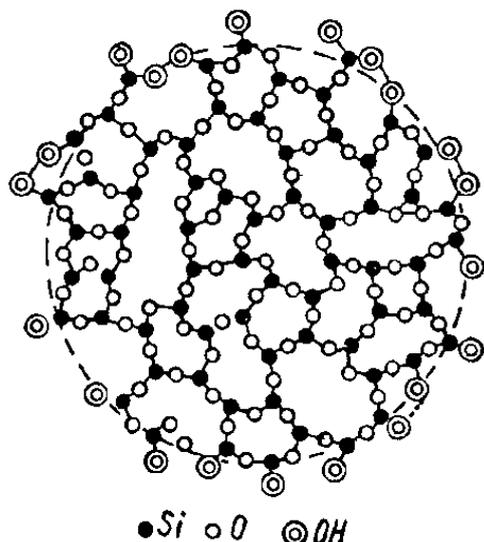
#### ***1.3.1. Оксид кремния***

В зависимости от способов получения оксид кремния может быть аморфным или неупорядоченным – силикагель, аэрогель (рис. 1.9), состоящим из коллоидных сферических частиц, и кристаллическим (мезоструктурированный, мезофазный) или упорядоченным, обладающим гидротермальной стабильностью в отличие от ксерогелей.

В настоящее время синтез и исследование мезоструктурированных наноматериалов получило широкое распространение. Эти материалы отличаются большим разнообразием мезоструктур, которые характеризуются наноразмерным упорядочением структурных элементов при отсутствии «кристаллографического» дальнего атомного порядка. Известные мезоструктурированные материалы типа: MCM-41, MCM-48 (Mobil Composition Material), SBA-1, SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), MSU-1 (Michigan State University), HMS - (Hexagonal Mesoporous Silica) и др. [100].

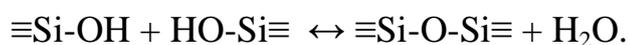
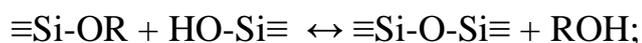
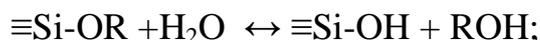
Промышленное производство силикагеля основано на осаждении аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl). Силикагели также выделяют из концентрированных зольей коллоидного кремнезема взаимодействием щелочного силиката с солью аммония. Наиболее чистый силикагель без примеси натрия может

быть получен гидролизом алкоксидов кремния, широко применяемый алкоксид - тетраэтоксисилан (ТЭОС).



**Рис. 1.9.** Схематическое строение глобул скелета силикагеля [85]

В целом технология получения силикагеля – это золь-гель процесс, включающий следующие стадии: гидролиз кремнийсодержащего источника, поликонденсация с получением золя, а затем геля. Условия проведения каждой из стадий процесса и соотношение их скоростей оказывают влияние на пористую структуру конечного продукта. В основном стадия поликонденсации начинается до того, как завершен гидролиз. Обычно золь-гель процесс описывают тремя основными реакциями:



Из силанольных групп образуются силоксановые связи, продуктами гидролиза являются также спирт и вода. При полном завершении гидролиза и поликонденсации образуется безводный силикагель по схеме



Вариации условий синтеза оксида кремния вызывают изменения в его структуре и свойствах: таковыми являются тип исходных кремнийсодержащих материалов [101], наличие темплатов [102-105],

введение дополнительных ионов металлов [106-108], растворитель, катализатор, температура, отношение воды и прекурсора, pH среды, присутствие гидротермальной обработки [109], условия сушки ксерогеля [110].

По сравнению с цеолитами, имеющими жесткую кристаллическую структуру при синтезе силикагелей возможно в большей степени регулировать пористую структуру, а соответственно функциональные свойства. SiO<sub>2</sub> обладает высокой адсорбционной емкостью, избирательностью адсорбционного действия, способностью подвергаться многократной регенерации без потери функциональных свойств [111, 112]. Основная область применения микропористого силикагеля – осушка газов (воздуха, диоксида углерода, водорода, кислорода, азота, хлора и других промышленных газов). Индикаторный микропористый силикагель применяется для контролирования влажности газовых потоков. Способность силикагеля поглощать значительные количества воды используется также для осушки различных жидкостей, в особенности в том случае, когда обезвоживаемая жидкость плохо растворяет воду, например, для осушки фреонов. Силикатные мембраны обладают размером пор 0,3-0,8 нм и селективно сорбируют молекулы газов малых размеров, таких как гелий или водород [113]. Силикагель является распространенным носителем катализаторов (мезопористые сорта) и служит компонентом многих сложных контактов. Для парциального окисления углеводов силикагель служит носителем металлов и их оксидов, для реакций гидрирования на силикагель наносится платина и другие металлы, для реакций конденсации – основания. Для процессов гидратации, дегидратации, полимеризации и других реакций кислотной природы катализаторами являются кислоты на силикагеле. Органофункционализированный оксид кремния показал высокую сорбционную способность в удалении красителей из растворов [114], при этом поверхность силикагеля может быть как гидрофильной, так и гидрофобной [115]. Аэрогель диоксида кремния (материал, полученный с

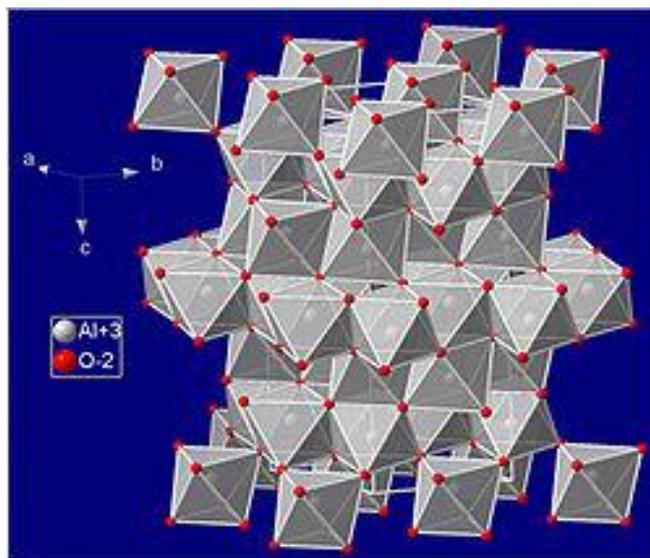
помощью сушки в сверхкритических условиях) – это особый материал, обладающий уникальными свойствами такими как: низкая плотность, большие удельная поверхность и объем пор, низкая теплопроводность. Эти свойства обуславливают его применение в качестве изоляционного материала, энтеросорбента, носителя катализаторов и лекарственных форм [116-119]. Авторы обзора рассматривают аэрогель как перспективный сорбент для устранения разливов нефти и масла и, соответственно предотвращения экологических катастроф [120]. Основным недостатком материалов на основе аэрогеля оксида кремния является их хрупкость. Несмотря на значительное количество работ в области синтеза и исследования физико-химических свойств вопрос стабильности пористой структуры и функциональных свойств практически не затрагивается и, соответственно, требует дополнительной разработки.

### **1.3.2. Оксид алюминия**

Подобно оксиду кремния оксид алюминия может быть как аморфным (алюмогель), так и иметь кристаллическую структуру.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  низкотемпературная метастабильная фазовая модификация оксида алюминия, имеющая большое количество дефектов в структуре, обладает высокими текстурными характеристиками (удельная поверхность до  $400\text{ м}^2/\text{г}$  и объем пор  $0,3\text{-}1\text{ см}^3/\text{г}$ ) и кислотно-основными свойствами, а именно Льюисовской кислотностью [121-125].

Этими свойствами обусловлено его широкое применение как компонента катализаторов в различных промышленных химических процессах, таких как, гидродесульфирование, метанирование, крекинг, синтез Фишера-Тропша и т.д. [126].  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксид алюминия, получают в результате дегидратации бемита или псевдобемита – оксигидроксида алюминия  $\text{AlO}(\text{OH})$  при температурах  $400\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ . Традиционно его кристаллическая структура описывается как дефектная шпинель (рис.1.10), в которой атомы алюминия локализованы одновременно в тетраэдрических и

октаэдрических позициях, при этом каждый девятый атом имеет кислородную вакансию, вследствие чего его поверхность становится значительно более гидроксированной по сравнению с силикагелем. Таким образом, кислотно основные и, соответственно, каталитические свойства  $Al_2O_3$  сильно зависят от координации алюминия, степени гидратации и гидроксирования поверхности, присутствия добавок, условий синтеза и последующей обработки.



**Рис. 1.10.** Структура оксида алюминия

Синтез оксида алюминия с мезопористой структурой это тот же золь-гель процесс с тем лишь отличием, что гидролиз алюминия протекает с очень быстрой скоростью по сравнению с гидролизом кремнием. В некоторых случаях добавляют специальные реагенты, регулирующие скорость этой стадии. Например, додециламин приводит к быстрому осаждению гидроксида алюминия [124], триэтанолламин замедляет гидролиз [127]. Также замечено, что присутствие воды ускоряет скорость гидролиза алюминия, кроме того в водной среде образуется ламеллярная крупнопористая структура гидроксида алюминия [127]. В качестве источника алюминия исследователи используют в основном изопропоксид алюминия [124-130], нитраты или хлориды [131, 132]. С целью контроля и регулирования пористой структуры синтез часто проводят в присутствии темплатов,

такowymi служат как катионные, так и неионогенные ПАВ: гексадецилтриметил бромид (хлорид) аммония [121, 128], цетилтриметил бромид аммония [127], Pluronic P123, F127 и P84 [124, 130, 133, 134], полиэтиленоксид [124]. Мезопористые микроволокна оксида алюминия авторы [131, 132] получали гомогенным осаждением из гидротермального раствора нитрата алюминия с помощью карбамида. Синтез волокон оксида алюминия авторы осуществляли также биотемплатным методом, в данном случае структурообразователем служила целлюлоза [135].

В отличие от оксида кремния, конечное распределение пор по размерам мезоструктурированного оксида алюминия является результатом влияния не только типа темплата, а совокупностью многих факторов, таких как состав геля, наличие замедляющего гидролиз агента, условия термообработки, при этом, все они имеют важное значение. Кроме того, часто мезоструктурированный оксид алюминия содержит большое количество аморфной фазы, которая обладает низкой термической стабильностью. Крупнопористая структура оксида алюминия (даже аморфная) является более термостабильной, что может быть достигнуто за счет введения неионогенных темплатов на стадии синтеза, например, полиэтиленгликоля [130, 136]. Устойчивость к спеканию можно также повысить добавлением термостойких элементов церия или лантана [137].

### ***1.3.3. Алюмосиликаты***

Аморфные  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  нанопористые материалы используются в химической и нефтехимической промышленности в качестве носителей для металлических и оксидных систем. Их применение в гетерогенном катализе подобно цеолитам связано с наличием кислотно-основных свойств, которые в свою очередь оказывают сильное влияние на активность и селективность катализатора в целом. Золь-гель методом обычно получают неупорядоченные аморфные алюмосиликаты, либо смешанные оксидные системы в зависимости от степени внедрения алюминия в силикатный каркас и

образования совместной структуры. В литературе представлено большое количество публикаций по вариантам золь-гель синтеза алюмосиликатов, как для получения катализаторов, так и керамики, стекол, мембран [106, 107, 138-154]. Кроме традиционных источников алюминия и кремния в золь-гель синтезе алюмосиликагелей, каковыми служили силаны, нитрат или хлорид алюминия, авторы [138] используют бемит, каолинит [139]. Применение алкоксидов алюминия в синтезе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  лимитируется большой разницей в активности алкоксидов алюминия и кремния. Количество воды, которое необходимо для медленно протекающего гидролиза ТЭОС, является достаточным для быстрого осаждения гидроксида алюминия, при этом конденсируются две отдельные фазы оксидов алюминия и кремния без образования гетеросвязей Si-O-Al. Эту проблему решают несколькими способами. В первом случае замедляют скорость гидролиза системы в целом, используя минимальное количество воды, либо пониженные температуры [155, 156]. Также используют агенты, замедляющие гидролиз алюминия, например, 2-метоксиэтанол [107] или комплексообразующий хелатный агент – ацетилацетон [157, 158], что приводит к образованию дикетонатов алюминия. Второй путь состоит в осуществлении предгидролиза кремниевого прекурсора, с целью обеспечить гидроксирование терминальных групп перед проведением совместного гидролиза с алюминием [107, 157, 159-162].

#### **1.4. Методы очистки сточных вод с использованием пористых алюмосиликатных материалов**

##### ***1.4.1. Характеристика сточных вод, содержащих органические красители, методы очистки и их сравнительная оценка***

Промышленные сточные воды содержат большое разнообразие органических соединений, как по сложности строения, так и по токсичности.

Большой класс органических веществ, применяемых в промышленности и присутствующий в сточных водах это красители.

Источниками сброса в окружающую среду сточных вод, загрязненных красителями являются производство отделочных материалов, текстильная, фармацевтическая, пищевая промышленность, электрохимические и красильные производства. Сточные воды в присутствии красителей, даже при их небольших концентрациях приобретают интенсивную окраску. Наибольшую опасность, с точки зрения токсичности для водных организмов, представляют азокрасители, так как они устойчивы к биодegradации в аэробных условиях. Кроме цветности, окрашенные сточные воды имеют высокую температуру на выпуске и содержат высокую концентрацию загрязняющих веществ, неразлагаемых микроорганизмами, например, моющие средства, жиры, сульфиды, неорганические соли, соединения тяжелых металлов, хлорорганические соединения [163]. Ниже приведен примерный состав сточных вод текстильной промышленности [164]. В результате текстильная промышленность сталкивается с проблемой не только обесцвечивания сточных вод, но и удаления из воды других загрязняющих соединений. Поскольку текстильные отрасли промышленности производят значительное количество сточных вод, необходим тщательный подбор способа очистки таких вод, при этом часто приходится комбинировать несколько видов очистки.

**Таблица 1.1**

Характеристика сточных вод красильно-отделочных производств

Показатели	Значения показателей для предприятий			
	хлопчато-бумажных	льняных тканей	камвольно-суконных (шерстяных)	шелковых тканей
Концентрация загрязнений, мг/л:				
взвешенные вещества	350	400	220	260
сухой остаток	1700	1600	1450	1600
азот аммонийный	14	16	18	22
сульфиды	2 - 22	—	—	—
фосфаты	3	5	6	2

синтетические ПАВ	50	70	120	85
Зольность сухого остатка, %	52	60	48	55
ХПК, мг О/л	760	800	700	850
БПК, мг О <sub>2</sub> /л	350	320	300	365
рН	8 - 11	8 - 9	6,8 - 8,5	7,6 - 9
Интенсивность окраски, характеризующая кратностью разведения сточных вод	1:80 - 1:400	1:80	1:150 - 1:200	1:100 - 1:250
Количество образующегося осадка, % от объема сточных вод	0,3 - 1,5	0,5 - 2	0,3 - 1,2	0,5 - 1,3

Объемы окрашенных сточных вод гальванических производств гораздо меньше по сравнению с текстильными стоками, но также нуждаются в очистке. При окраске оксидированных покрытий из металлов и их сплавов, например алюминия, титана, образуются сточные воды, содержащие красители с концентрацией 1-5 г/л и кислотностью среды в интервале 3,5-7. Некоторые примеры режимов окрашивания поверхностей, покрытых оксидом алюминия, и применяемые при этом красители представлены в табл. 1.2. [165].

**Таблица 1.2**

Условия окрашивания оксидированного алюминия

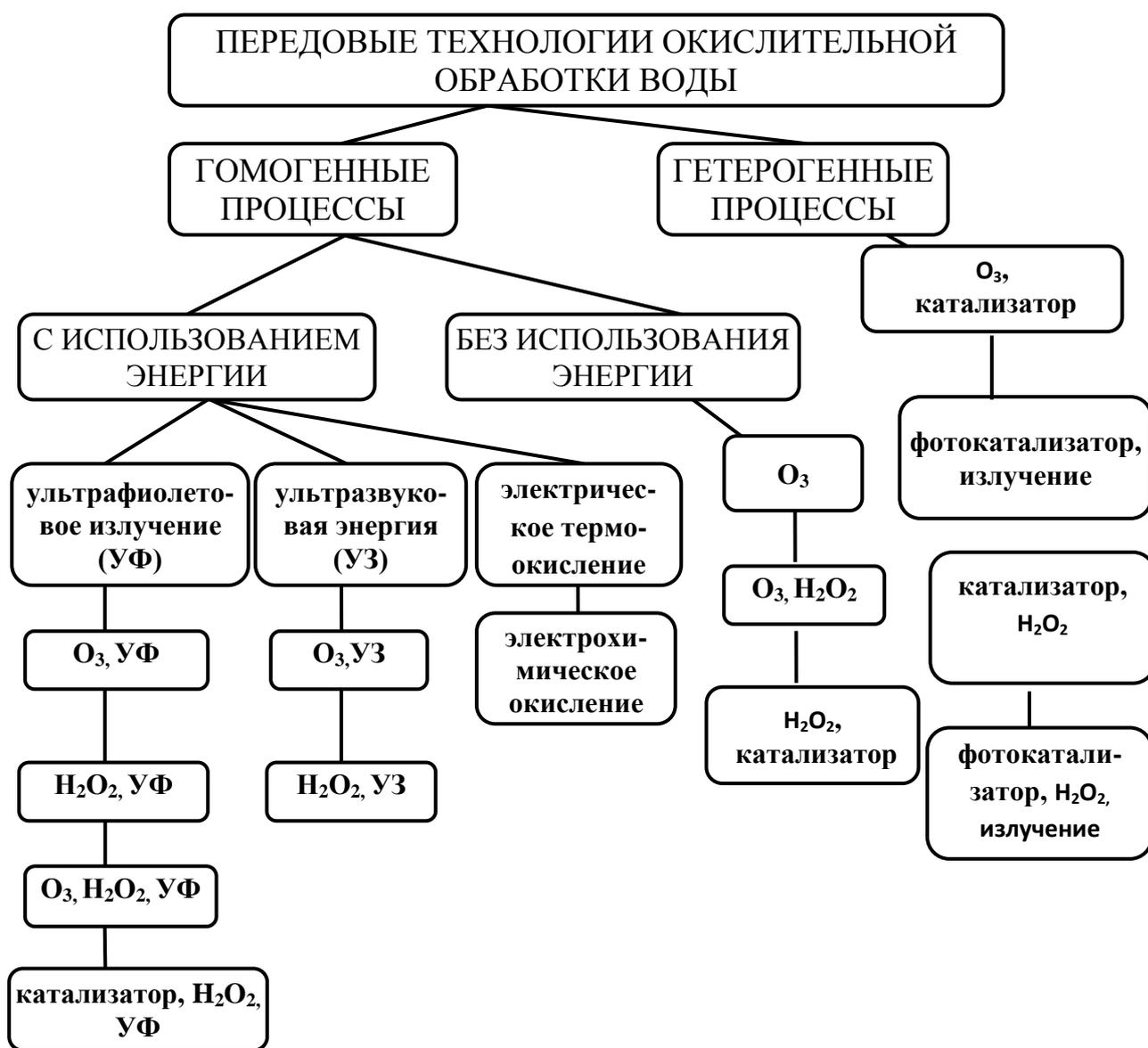
Краситель	Концентрация г/л	рН	Т, °С
Желтый 53	1	6-7	50-60
Оранжевый 2Ж	1	5-7	20-25
Алый	1	3,5-4,5	50-60
Бордо	0,5-1	4-5	20-25
Голубой К	0,5-2	3,5-4,5	50-60
Зеленый 4Ж	1	3,5-5	50-60
Черный	5	3,5-4,5	20-25
Оранжевый	1-3	4-5	20-25

Среди существующих на сегодняшний день методов очистки сточных вод от органических веществ, таких как, например, коагуляция, флотация, ионный обмен, мембранные и биологические, с точки зрения использования пористых неорганических материалов интерес представляют две группы: сорбционные и окислительные. Сорбционные методы эффективны для глубокой очистки вод от растворенных органических соединений, они могут применяться самостоятельно или в комбинации с другими методами. Преимуществом является возможность адсорбции веществ из многокомпонентных смесей и высокая эффективность при малых концентрациях загрязнений сточных вод. Сорбционные методы часто применяют для извлечения из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией и использованием очищенных сточных вод в системе оборотного водоснабжения промышленных предприятий. Эффективными сорбентами являются активные угли различных марок [166, 167].

В настоящее время для адсорбционных процессов в водной среде синтезировано большое количество полимерных пористых материалов на основе стирола и дивинилбензола – полисорбы. Технологические свойства полисорбов отличаются от активных углей несколько меньшей энергией связи извлекаемых загрязнений с поверхностью полисорба, поэтому они легче поддаются регенерации, что особенно важно для последующего извлечения ценных веществ.

Все большее распространение в последнее время получают комбинированные окислительные методы очистки воды от органических загрязнений. Это направление окислительных процессов получило обобщенное название AOPs (Advanced Oxidation Processes) и связано с использованием окислителей (пероксида водорода или озона) в сочетании с активацией УФ-излучением, ультразвуком (УЗ), гамма-излучением и др. [168, 169]. Варьируя условия проведения процесса можно либо полностью окислить органические примеси до безопасных диоксида углерода и воды,

либо путем неполного окисления превратить их в соединения, доступные для биологической переработки. Ниже представлена классификация методов окисления (рис. 1.11). Во всех указанных случаях образуются высокоактивные гидроксильные радикалы  $\text{OH}^\bullet$ , обеспечивающие быстрое и глубокое окисление органических примесей, присутствующих в воде, посредством активация окислительной способности пероксида водорода или озона.



**Рис. 1.11.** Классификация современных методов окисления органических примесей в сточных водах

Перспективность технологий AOPs по сравнению с традиционными определяется более высокой эффективностью, а также меньшими операционными затратами и гибкостью их включения в уже существующие технологические схемы водообработки.

Авторами работы [170] предложено выбирать метод очистки в зависимости от значения ХПК. Так при концентрации ХПК  $< 10000$  мгО/л следует использовать передовые окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes - AOPs); при  $10000 \leq \text{ХПК} \leq 150000$  - жидкофазное химическое окисление; при  $150000 \leq \text{ХПК} \leq 500000$  - высокотемпературное окисление; при  $\text{ХПК} \geq 500000$  мгО/л – сжигание.

Выбор подходящей технологии очистки определяется такими аспектами как концентрация, природа загрязнителя, а также объем сточных вод. Сначала рекомендуется проводить окисление органических примесей для снижения токсичности сточных вод, после чего становится возможным осуществить биологическую обработку, при таком сочетании методов очистка достигается в более короткий срок [168].

Известен гомогенный процесс глубокой очистки сточных вод от красителей [171]. Обработку стоков текстильного производства с концентрацией красителя 1-5 мг/л проводят ультрафиолетовым облучением при длине волны 186-254 нм при мощности излучателя 15-20 Вт совместно с ультразвуком мощностью 0,2-0,5 Вт/см<sup>2</sup> на частоте 35-47 кГц в режиме кавитации в присутствии пероксида водорода в концентрации 1-5 мг/г. Степень обесцвечивания раствора за 60 минут достигает 99%. Метод предполагает окисление низких концентраций загрязнителей, соответственно необходимо проводить предварительную очистку раствора перед обработкой для снижения концентрации красителей. Среди представленных методов каталитическое окисление органических веществ является одним из наиболее эффективных, в качестве окислителей применяют озон, кислород, пероксид водорода и их комбинации.

Авторами [172] описан гомогенный каталитический способ очистки

воды от растворенных органических веществ, который заключается в обработке воды ультрафиолетовым излучением и пероксидом водорода концентрацией 10-20 мг/л в присутствии растворимой соли титана - сульфата титанила в количестве 0,1-0,2 мг/л. До обработки раствор насыщают воздухом из расчета 0,5-1 л на 1 л раствора.

Авторы патента [173] предлагают способ очистки сточных вод от органических загрязнителей посредством их полного окисления до углекислого газа и воды озоном в присутствии катализатора, представляющего собой высокопористый ячеистый материал меди на примере щавелевой кислоты. Содержание катализатора и озона составляет 1-10 г/л и 0,01-0,03 г/л соответственно. Процесс ведут при скорости подаваемого потока озono-воздушной смеси 0,5-2 л/мин в течение 5-20 мин при комнатной температуре. При начальной концентрации щавелевой кислоты 1-10 ммоль/л за 15-40 минут контакта достигается разрушение кислоты на 70-80%.

Известен также способ очистки сточных вод от красителей с использованием света видимой области [174]. Для осуществления очистки проводят окислением азокрасителей в растворе с концентрацией 100 мг/л в ячейке с нанодисперсным фотокатализатором  $Fe_2O_3$  при облучении дневным светом и давлении кислорода 0,3 МПа. За час контакта степень обесцвечивания раствора красителя составляет 68%.

В работе [175] описан способ каталитического окисления компонентов водного раствора в мембранном реакторе в присутствии растворенных газов окислителей – кислородо-озоновой смеси, содержащей 20 мг  $O_2$ /л. Обработываемый раствор предварительно выдерживают в сатураторе под рабочим давлением трансмембранного фильтрования при 0,6 МПа.

Недостатком применения УФ-излучения, ультразвука, электрохимических источников окисления являются сложность аппаратного оформления процесса и высокие энергетические затраты.

Растворимость озона и кислорода в воде ограничена, для увеличения

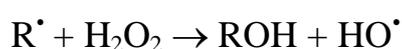
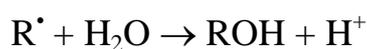
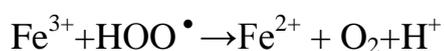
растворимости применяют повышенные давления, и процесс проводят в автоклавах. Несмотря на то, что озон более сильный окислитель, чем кислород, его широкому применению препятствует химическая нестойкость и необходимость его получения непосредственно перед использованием, что требует применения специального оборудования – озонаторов, а это в целом удорожает процесс очистки сточных вод. Пероксид водорода в большей степени подходит в качестве окислителя, так как не токсичен в отличие от озона, не образует вредных полупродуктов, по сравнению с озонированием окисление пероксидом водорода – более дешевый процесс.

#### ***1.4.2. Каталитическое окисление органических веществ пероксидом водорода, гетерогенный процесс типа Фентона***

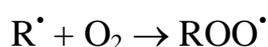
Каталитическая окислительная деструкция примесей органических веществ в водных растворах с помощью пероксида водорода (процесс типа Фентона) перспективный метод очистки сточных вод, который активно разрабатывается в мире. Классическая реакция Фентона основана на каталитическом эффекте разложения пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов с образованием  $\text{HO}\cdot$  и  $\text{HOO}\cdot$  радикалов. Эти радикалы вступают в реакцию с большинством органических молекул, как ароматических, так и алифатических, вызывая разрыв С-С связи по цепному радикальному механизму, что приводит к окислительной деградации органических соединений в водном растворе. Окисление сложных органических веществ является многостадийным процессом, где конечной стадией является окисление низших карбоновых кислот (уксусной, муравьиной, щавелевой), часто эта стадия является лимитирующей. По своей окислительной силе ОН-радикалы значительно превосходят озон и уступают только фторид-радикалу. Окислительный потенциал гидроксил-радикалов равен, 2,8 В, по сравнению с пероксидом водорода, для которого  $E^\circ = 1,76 \text{ В}$  [176, 177], причем окислительный потенциал зависит от рН раствора и уменьшается с ростом рН, в нейтральной среде его величина

составляет 2,0 В. Оптимальным является значение рН от 2,8 до 4,0. При рН выше 4,0 ионы  $\text{Fe}^{3+}$  гидролизуются и выпадают в осадок. В этой связи для проведения процесса Фентона требуется регулировка рН и соответствующий расход реагентов, что заметно повышает эксплуатационные расходы. Одним из путей интенсификации процесса и расширения диапазона рН является использование дополнительных химреагентов. Так, в присутствии гидроксилamina хорошие результаты получают при рН 5,7. Повышение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивает скорость деградации органических веществ. При этом, однако, надо учитывать токсичность  $\text{H}_2\text{O}_2$  для некоторых видов микроорганизмов. Это может быть существенным, если процесс Фентона предшествует биологической деградации.

Во многих источниках описан механизм реакции Фентона и дальнейшего окисления органических веществ при осуществлении гомогенного катализа, ниже представлена лишь часть из возможных реакций:



Отмечен синергетический эффект при одновременном использовании пероксида водорода и кислорода [25,178]. Растворенный кислород играет важную роль в протекании стадии некаталитического окисления органических веществ в растворе, а именно приводит образованию радикалов  $\text{ROO}^\bullet$  из углеводородных радикалов  $\text{R}^\bullet$ , предварительно полученных с помощью Фентон-подобных реакций:



Следует отметить, что активность гидроксильных радикалов крайне высока при отсутствии селективности, то есть  $\text{HO}^\bullet$  могут атаковать окисляемый субстрат одновременно в разных позициях, что приводит к образованию комплекса продуктов. Период жизни гидроксил-радикалов очень короток, константа скорости их взаимодействия с органическими молекулами составляет порядка  $10^6\text{-}10^9 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ , что близко к значениям диффузионных констант [179]. Наряду с ионами железа подобной активностью обладают ионы других d- и f-элементов, например, меди, марганца, кобальта, никеля, церия и благородные металлы [180-189].

В ходе гетерогенной каталитической реакции гидроксильные радикалы образуются при взаимодействии пероксида водорода и ионов переходных металлов, локализованных на поверхности катализатора. Гетерогенные катализаторы как в виде непосредственно активных компонентов, так и нанесенные на различные носители, проявляют активность в более широком диапазоне pH, в отличие от гомогенных систем, которые эффективны только в кислой среде. По сравнению с гомогенными процессами, в гетерогенных отделении продуктов реакции от катализатора из воды и его последующая регенерация не вызывает большой трудности.

Объектами окисления во многих исследованиях служат органические красители, либо фенолсодержащие соединения, также рассмотрено окисление карбоновых кислот, продуктов нефтепереработки, фармацевтических и косметических препаратов. Условия катализа варьируются в широком интервале: температура от комнатной до  $90^\circ\text{C}$ , концентрации токсикантов от 50 до 500 мг/л, количество катализатора 0,1-10 г/л, содержание пероксида водорода - от стехиометрического для полного окисления органических веществ с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  до избытка в несколько раз и продолжительность катализа от нескольких минут до 24 часов. Ниже представлены примеры, описывающие исследование гетерогенных катализаторов Фентона при окислении различных органических соединений в водных растворах.

### ***1.4.3. Осажденные и смешанные системы***

В работе [180] исследованы осажденные магнетиты, содержащие железо, кобальт, марганец и никель как гетерогенные катализаторы Фентона для окисления фенола, гидрохинона и метиленового голубого. Показано, что наиболее эффективны двухкомпонентные катализаторы, причем имеющие в составе металлы в двухвалентном состоянии. В исследованном ряду наибольшей окислительной способностью обладает кобальт.

Авторы [178] показали активность перовскитов на основе лантана, титана и меди в реакции окисления фенола, конверсия которого в мягких условиях и стехиометрическом содержании окислителя (пероксида водорода) составила 90%. Однако, в процессе испытаний наблюдалось вымывание меди в раствор порядка 20% от исходного содержания. Повторно испытанный катализатор после предварительного прокаливании показал активность на уровне свежеприготовленного.

Авторами патента [190] описан катализатор и гетерогенный фотокаталитический процесс Фентона для очистки сточных вод. Обезвреживание органических загрязнений на примере уксусной кислоты и отходов виноделия осуществляли с помощью перовскитов в виде порошков или нанесенных на структурированные носители: кордиерит, оксид алюминия, карбид кремния при комнатной температуре. В некоторых случаях катализаторы содержали платину в количестве 0,05-10 мас.%. С увеличением pH от 3,9 до 8 снижение суммарного содержания органического углерода уменьшалось от 52 до 22% за 4 часа контакта. Авторы говорят о стабильности и незначительном вымывании активных компонентов катализатора железа и марганца в раствор в процессе катализа, однако данные о концентрации ионов переходных металлов в растворе не приводятся.

Осажденные системы с различным молярным соотношением компонентов Fe-Mn-O Fe-Se-O эффективны в окислении фенолсодержащих растворов при pH, равном 3. С увеличением pH до 4, степень превращения

фенола снижается в два раза. Недостатком исследованных систем является низкая устойчивость к вымыванию активных компонентов в раствор, концентрация которых в растворе достигала 100 мг/л, что значительно выше ПДК [179].

Авторами [191] изучены каталитические свойства перовскитоподобных оксидов переходных металлов типа  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{Cu, Fe, Co, Ni, Mn}$ ), приготовленных методом Пекини в процессе жидкофазного пероксидного окисления фенола как модельного органического субстрата. Исследование показало, что только перовскиты  $\text{LaCuO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  являются активными в данном процессе, причем Cu-содержащие катализаторы более активны, чем Fe-содержащие, для последних наблюдалась более высокая стабильность к выщелачиванию активного компонента. Количества вымываемой меди с катализатора составило 21,9 мг/л или 1,73 % от общего содержания меди в катализаторе. Количество вымываемого железа с катализатора составило 5,2 мг/л или 0,45 % от всего железа в катализаторе. Количества вымываемого лантана составили 0,23 % (6,3 мг/л) и 0,63 % (179,3 мг/л) от общего количества лантана соответственно. Тем не менее, в обоих случаях концентрация активных компонентов в растворе значительно превышала предельно допустимые концентрации.

Наночастицы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , эффективно окисляют метиленовый голубой в течение нескольких циклов без потери активности. Синтезированные катализаторы не уступали по активности катализаторам шпинельного типа на основе железа и кобальта, однако авторы не рассматривали устойчивость систем к растворению марганца в процессе катализа [182]. Снижение концентрации красителя в начальный период времени с помощью оксида церия до приливания пероксида водорода на 40% обусловлено его адсорбцией на поверхности  $\text{CeO}_2$ . В последующим, при добавлении пероксида водорода происходило окислением адсорбированного красителя и в целом очистка раствора достигала 90% [183].

В работе [184] изучены катализаторы  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  и  $\text{Fe/TiO}_2\text{-CeO}_2$  в реакции окисления карбоновых кислот при  $\text{pH}=5$ , полученные методом соосаждения, железо вводили методом нанесения. Наибольшую активность показали катализаторы с соотношением  $\text{Ti/Ce}=9/1$ , оптимальное содержание железа составило 2 %, однако их недостатком являлось вымывание в раствор железа и титана в количестве 4,95 и 0,45 мг/л, церий в растворе не обнаружен. Благородные металлы, в частности Pd также проявляет активность в процессе Фентона.

Активность катализатора при добавлении Pd к оксиду церия в значительной степени зависит от способа его введения [185]. Так, например, катализатор с нанесенным палладием в четыре раза более активен по сравнению с катализатором, полученным совместным термолизом солей церия и палладия совместно с глицином.

Очистку сточных вод от тиоцианатов с концентрацией 1,72 ммоль/л авторы [192] предлагают осуществлять путем окисления пероксидом водорода при комнатной температуре в присутствии гальванокоагуляционной загрузки, представляющей собой смесь из равных объемных частей железной стружки и кокса с одновременной подачей воздуха при  $\text{pH}$ . В представленном процессе ионы железа непрерывно генерируются при интенсивном растворении анодной составляющей Fe-C. При изменении  $\text{pH}$  от 3,5; 3,1; 2,5; до 2 эффект очистки составил соответственно 49; 77; 97 и 100% за 30 минут контакта.

Активность и стабильность оксидов железа (III) в процессе окислительной деструкции фенола зависит от степени кристалличности катализатора: аморфные системы являлись более активными, но менее устойчивыми к вымыванию железа в раствор [193].

Применение порошков в качестве гетерогенных катализаторов процесса типа Фентона для окисления органических токсикантов в водных растворах вызывает трудность отделения катализатора от раствора, который приходится фильтровать, при этом возникают потери катализатора. Для

решения этой проблемы катализаторную массу формируют, либо наносят активные компоненты на сформованные носители. Однако, здесь возникают ряд вопросов, требующих решения: выбор подходящего носителя катализатора, устойчивого в условиях катализа, наличие диффузионных торможений внутри гранул, способ нанесения активных компонентов на носитель и др.

#### ***1.4.4. Нанесенные каталитические системы***

В качестве носителей катализаторов жидкофазного окисления пероксидом водорода в литературе представлены слоистые алюмосиликаты [21-23, 25-35, 41-47, 56-66, 70-73, 194], оксид алюминия [195-200], оксид кремния [116, 201-219], цеолиты [21, 59, 89, 90, 94-99, 188, 220-246], углерод [186, 196, 247-254] и др. Наиболее многочисленное количество работ представлено и использованием в качестве носителей разных типов цеолитов, в основном высококремнистых, а также слоистых алюмосиликатов, модифицированных различными методами, в том числе пилларированных. Ниже представлены лишь некоторые примеры использования алюмосиликатных материалов в процессах каталитической очистки сточных вод.

##### ***1.4.4.1. Катализаторы на основе оксида алюминия***

Авторы работы [195] катализатор получали путем пропитки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  раствором нитрата железа, сушили при 110 и прокаливали при 350°C, содержание железа составило 1,9 мас.%. Кроме того, перед импрегнированием железа носитель пропитывали нитратом церия и прокаливали при 400°C, далее процедуру введения железа повторяли. Содержание активных компонентов железа – 2,2 мас.%, церия – 0,39 мас.%. Растворы красителей окисляли при комнатной температуре. Степень обесцвечивания раствора через 3 часа контакта составила 78%, при допировании катализатора церием активность увеличивается на 10%.

Добавка оксида церия к оксиду железа увеличила количество эффективных активных центров, генерирующих образование гидроксил-радикалов, кроме того возросло содержание хемосорбированного кислорода на поверхности катализатора и усилились окислительные свойства катализатора. В отношении стабильности катализатора добавка церия снизила вымывание железа в 4 раза (концентрация железа в растворе снизилась от 0,04 до 0,01 мг/л) и увеличила вымывание алюминия в 6 раз от 0,36 до 2,16 мг/л, концентрация ионов церия в растворе составила 0,39 мг/л.

Оксид железа, нанесенный на оксид алюминия проявил свою эффективность в окислении диклофенака при 25°C и pH 6-7 [176]. Исследованы нанесенные на кордиеритовую подложку перовскитовые структуры Fe, Co, Ni, Cu, Mn на основе лантана в реакции окисления уксусной кислоты в процессе фото-Фентона. По своей активности металлы составили следующий ряд: Fe>Mn>Ni>Co>Cu [159]. Что характерно, при увеличении pH раствора в интервале от 3,9 до 8, используя железосодержащий катализатор, степень удаления общего органического углерода сначала возрастала на 10%, достигая максимума при pH 6, а затем снижалась на 30%, что объяснялось менее эффективным использованием пероксида водорода.

В статье [196] показано, что оксид алюминия с нанесенным оксидом железа проявил в несколько раз большую активность в окислении стоков косметической промышленности при pH=3 по сравнению с углеродсодержащим катализатором, при этом вымывание железа было не выше ПДК (0,28 мг/л). Авторы работы [194] наносили медь на оксид алюминия пропиткой по влагоемкости в количестве 1 мас.%. Катализатор показал более высокую активность в окислении карбоновых кислот, по сравнению с медьсодержащими катализаторами на основе глины, цеолитов и оксида циркония, однако меньшую стабильность к вымыванию меди в раствор по сравнению алюмосиликатными носителями, потеря меди в

раствор из катализатора составила 8%. В результате испытаний катализатора в нескольких циклах подряд практически вся медь выходила в раствор.

В работе [197] железо (II) импрегнировали в оксид алюминия в виде сульфата из водно-спиртового раствора в количестве 0,22 мас.% в пересчете на железо. После пропитки, носитель с катализаторов подвергался только сушке без прокаливания. Каталитическое окисление азокрасителей Прямого Красного 23 (ПК 23) и Реактива Оранжевого 4 (РО 4) пероксидом водорода проводили как под действием ультрафиолетового излучения: концентрация красителей составляла 0,5 ммоль/л, катализатора 1 г/л, рН=3, пероксида водорода 10 ммоль/л, расход воздуха 8,1 мл/с. Степень обесцвечивания красителей ПК 23 и РО 4 за 1 час контакта составила 100% и 75% соответственно. Катализатор эффективно работал при рН 2-3, этом вымывание железа в раствор было порядка 7% в каждом из трех циклов катализа, концентрация железа в растворе значительно превышала нормы ПДК и составляла 5-8 мг/л. Недостатком предлагаемого метода является также сложность аппаратного оформления.

#### *1.4.4.2. Каталитические системы на основе оксида кремния*

В ряде исследований описан мезопористый  $\text{SiO}_2$ , содержащий переходные металлы, применяемый для окислительной деструкции органических веществ. Так, например, в работах в качестве носителя использовали кварц [214], аморфный силикагель [201-203, 207, 208], мезоструктурированный оксид кремния SBA-15 и MCM-41 [204-206, 209, 210, 216-218, 255], в том числе аэрогель, полученный с помощью сушки в сверхкритических условиях [116]. Активный компонент вводили в каталитическую систему, как методом пропитки носителя, так и совместным гидролизом соединений кремния и ионов металлов.

Авторы [214] изучали активность различных оксидных форм железа нанесенных на поверхность кварца в реакции окисления метилового красного при рН 5 и 7. Железо осаждали из двухвалентных и трехвалентных

хлоридов и сульфатов гидроксидами щелочных металлов, затем образцы дегидратировали в токе азота. По полученным результатам активность железосодержащих соединений образует следующий ряд: гетит > аморфный гидроксид железа > маггемит > магнетит. Однако, следует отметить, что первые два катализатора содержат железо в виде гидроксида и их удельная поверхность составляет 121 и 148 м<sup>2</sup>/г соответственно, что на порядок выше удельной поверхности оксидных форм. После нормализации константы скорости реакции, рассчитанной по первому порядку, к величине удельной поверхности наибольшую активность при рН 5 показал маггемит, а при рН 7 - магнетит. Таким образом, оксидные формы железа более активны, чем гидроксидные. В целом, для всех катализаторов с увеличением рН раствора в вышеуказанном интервале адсорбция анионного красителя на поверхности катализатора снижается более чем в два раза, при этом константа скорости снижается на порядок, например для магнетита от  $6,75 \cdot 10^{-4}$  до  $4,4 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>·л·м<sup>-2</sup>. Авторы свидетельствуют об отличной стабильности катализаторов, однако конкретных цифр об их активности в последующих циклах и концентрации ионов железа в растворе не приводится.

В работе [204] исследованы наноконпозиты кристаллических оксидов железа и меди и мезоструктурированного оксида кремния SBA-15 в реакции окисления фенола при 100°C, давлении 1МПа и рН 5,5. Железо и медь вводили в структуру катализатора на стадии соконденсации с ТЭОС, при этом количество активных компонентов составляло 16-20 мас.%. За 1,5 часа контакта снижение общего органического углерода составило 75-95%, при этом медьсодержащие катализаторы показали большую активность, однако вместе с тем и меньшую устойчивость к вымыванию активного компонента в раствор. Концентрация ионов железа в растворе варьировала в интервале 0,9-6,0 мг/л, это в несколько раз выше ПДК и его потери порядка 5% от исходного содержания в катализаторе. Концентрация ионов меди 2,0-20,0 мг/л, что на порядки выше ПДК, потеря активного компонента достигает 35%.

Пиридин в сточных водах с концентрацией 50-800 мг/л окисляли в присутствии оксида церия, нанесенного на SBA-15, в течение 5 часов. Степень превращения пиридина варьировала в интервале 82-68% в течение 6 циклов использования катализатора, при этом концентрация ионов церия в растворе находилась в пределах 0,3-0,1 мг/л. По утверждению авторов это в пределах нормы для концентрации тяжелых металлов в сточных водах Индии [214].

Активность и устойчивость катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> в отношении вымывания активного компонента в раствор во время катализа зависит от способа получения, а именно введения активного компонента в состав катализатора с одной стороны и условий проведения каталитического процесса окисления органических веществ, с другой. С уменьшением pH раствора эффективность процесса возрастает, однако, вместе с тем увеличивается вымывание активного компонента в водную фазу. По результатам авторов [203], носитель на основе кристаллической формы оксида кремния проявил большую устойчивость в отношении закрепления каталитически активной фазы в отличие от аморфной формы, однако объяснения этому не приведено.

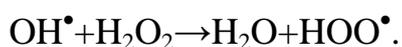
#### *1.4.4.3. Цеолитсодержащие катализаторы*

Во многих случаях процесс окисления протекает при низких значениях pH, поэтому в качестве носителя часто применяют кислотостойкие материалы. К таким носителям относятся высококремнистые цеолиты, которые были изучены в следующих работах: цеолиты типа Y [21, 94-97, 99, 221-226, 240, 242], BEA [227-230], морденит [231], L [232] и природный клиноптилолит [233-235]. Большое количество исследований проведено с использованием цеолита ZSM-5 [89, 90, 98, 99, 220, 223, 228, 236-239, 241, 243-245, 256, 257].

В работе [99] проводилось сравнение активности железосодержащих катализаторов на основе цеолитов типа Y и ZSM-5, полученных ионным обменом и совместным гидротермальным синтезом, в реакции окисления

органических красителей при pH 2,5. Содержание железа в катализаторах, при введении его на стадии синтеза цеолита составляло 65 мг/г, в то время как в образцах после ионного обмена только 4,5 мг/г. Наибольшей активностью и стойкостью к выщелачиванию проявили образцы катализаторов FeZSM, синтезированные соосаждением. Выщелачивание активного компонента из образцов катализаторов было высоким только в первом цикле испытаний (11 – 12 мг/л). После третьего цикла – выщелачивание составило всего 0,5 мг/г, при этом активность катализаторов составила 90 % от активности в первом цикле. Следует отметить, что во всех случаях концентрация ионов железа в растворе превышала предельно допустимую.

При увеличении концентрации пероксида водорода от 7,25 до 20 ммоль/л происходило ускорение процесса обесцвечивания раствора. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации до 35 ммоль/л скорость обесцвечивания снижалась, что обусловлено образованием гидропероксил радикалов  $\text{HO}\cdot$  в местах пересыщения  $\text{H}_2\text{O}_2$  согласно реакции



Гидропероксил радикалы обладают гораздо меньшей реакционной способностью по сравнению с гидроксильными радикалами.

Авторы [89] исследовали Cu/ZSM-5 катализаторы в реакции окисления фенола в температурном интервале 50-80°C, концентрация фенола и пероксида водорода 0,01 и 0,1 моль/л соответственно, содержание меди в катализаторах 1,62-3,24 мас.%. Показано, что системы, в которые медь вводили на стадии гидротермального синтеза цеолита, по сравнению с ионным обменом проявили большую активность и устойчивость к вымыванию меди в раствор.

В работе [236] кобальт наносили на цеолит Co-ZSM-5 пропиткой по влагоемкости из растворов нитратов в количестве от 2 до 30 мас.%. Окисление органического красителя кислотного зеленого с концентрацией 50 мг/л осуществляли с помощью пероксида водорода 614,1 ммоль/л и УФ

ртутной лампы с излучением 254 нм. При содержании катализатора 0,3 г/л, рН раствора, равном 8 и содержании кобальта в катализаторе 10 мас. % конверсия красителя составила 93% через пять минут реакции. Однако концентрация кобальта в растворе равнялась 2,6 мг/л, что превышает предельно допустимую концентрацию в 26 раз.

Согласно литературным данным, ионный обмен по сравнению с пропиткой является предпочтительным для введения активного компонента в цеолит. Этот метод позволяет получить прочно закрепленные активные центры, что снижает выщелачивание иона переходного металла и тем самым уменьшает вторичное загрязнение. Ионный обмен является достаточно простым в оформлении и экономически выгодным методом. Поэтому в настоящее время он получил большое распространение при синтезе нанесенных катализаторов [94, 233].

Авторы работы [258] исследовали цеолиты типа ZSM-5, содержащие 0,5 мас.% Cu и 0,65 мас.% Fe в своем составе в реакции окисления муравьиной кислоты и фенола. Обнаружено, что для обеспечения высокой активности железосодержащих цеолитных катализаторов необходимо присутствие изолированных ионов железа, стабилизированного в тетраэдрических позициях. В то время как, наиболее активными каталитическими центрами меди являются поверхностные оксидные нанокластеры или Cu-O<sub>2</sub>-Cu цепочки, стабилизированные в каналах цеолита.

#### *1.4.4.4. Катализаторы на основе слоистых алюмосиликатов*

В периодической литературе представлены работы по получению пилларированных алюмосиликатов и исследованию их в гетерогенном катализе, в частности для окисления органических веществ в сточных водах, катализатор при этом суспендирован в растворе.

Системы на основе ионов железа и глины способны обеспечивать эффективное окисление фенола пероксидом водорода до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [29, 259]. Пилларирование слоистых алюмосиликатов посредством введения ионов

железа, находящихся в составе  $[\text{FeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , в их межслоевое пространство приводит к получению катализатора, обладающего высокой пористостью и содержащего активный компонент в высокодисперсном состоянии. Окисление фенола с концентрацией в растворе 1 ммоль/л, содержании катализатора 0,5 г/л, pH=6,2, стехиометрическом соотношении пероксида водорода и фенола проводят при 50°C в течение 7,8 часов, при этом достигается полное его окисление. Авторы свидетельствуют о вымывании ионов железа ниже уровня чувствительности метода, которая составляет 0,1 м.д. Со снижением pH до 4 полная конверсия фенола достигается за 1,5 часа, однако вымывание ионов железа в раствор с поверхности катализатора возрастает в пять раз и составляет 0,5 м.д.

Текстурные характеристики модифицированных слоистых алюмосиликатов можно регулировать, изменяя мольные отношения  $\text{OH}^-/(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$  и  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  на стадии получения полиядерного катиона. Наиболее активными и стабильными являются системы, полученные при соотношении  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}=10:1$ . Изменение этого соотношения до 7:6 приводит к формированию изолированной оксидной фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и, в результате, к снижению стабильности и активности катализатора. Система, приготовленная при соотношении  $\text{OH}^-/(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})=2,4:1$ , проявляет более высокую каталитическую активность, чем при 2,0:1. Высокая дисперсность металла в матрице достигается, когда вводимые ионы железа находятся в составе полиядерного Fe-Al-гидрооксидкатиона. Условия формирования этого катиона, а именно соотношение  $\text{OH}^-/(\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$  и продолжительность формирования, существенно влияют на свойства материала [66]. Увеличение времени образования комплекса способствует возрастанию стабильности и активности системы.

Авторы [35] показали, что пилларированные Al-Fe-бентониты проявляют более высокую конверсию фенола и удаление общего органического углерода в интервале pH 3-3,5 при комнатной температуре, в то время как Zr-Fe-катализаторы быстрее разлагали пероксид водорода. Объясняют это разным

механизмом разложения  $H_2O_2$ : в первом случае преобладает образование  $OH\cdot$ -радикалов, во втором случае разложение происходит с образованием  $O_2$ , имеющего меньший окислительный потенциал. В присутствии  $Al$ -содержащей глины основным полупродуктом окислительной деструкции является муравьиная кислота, кроме нее присутствуют остальные низшие карбоновые кислоты. Максимум концентрации муравьиной кислоты наблюдается через два часа контакта, а затем идет ее минерализация. В присутствии циркония образуется главным образом щавелевая кислота, ее концентрации возрастает в течение всего времени катализа. Авторы заявляют о незначительном вымывании железа в раствор в процессе катализа 2 и 5 мг/л для  $Al-Fe$ - и  $Zr-Fe$ -глин соответственно, это 1 и 2 мас.% от исходного содержания активного компонента в катализаторе, но следует отметить, это превышает предельно допустимую концентрацию практически на порядок.

В работе [194] очистку реальных сточных вод агро-пищевого предприятия осуществляли с помощью  $Cu$ -столбчатых глин при температуре  $80^\circ C$  и большом избытке пероксида водорода. Катализаторы проявили высокую активность, при этом вымывание меди в раствор не превышало 1 мас.%. Природа нанокластеров влияет на механизм окислительной деструкции органических соединений и, в свою очередь, на набор и разнообразие образуемых продуктов окисления.

В патенте [260] описан способ очистки сточных вод от азокрасителей на примере прямого чисто-голубого, кислотного хром темно-синего и кислотного хром сине-черного в присутствии  $Fe/Al$ -катализатора, интеркалированного смешанным комплексом железа-алюминия. Окисление осуществляли при концентрации красителей 0,1 ммоль/л в интервале  $pH$  2-5,7, температуре  $30-60^\circ C$ . В зависимости от условий катализа конверсия красителей за 60-240 минут варьирует в интервале 82-99%.

## **1.5. Применение пористых материалов для очистки и разделения газовых сред**

### ***1.5.1. Методы адсорбционного разделения воздуха***

Разделение воздуха является основным промышленным методом получения таких технических газов, как кислород, азот и аргон, применяемых в различных отраслях промышленности и сферах человеческой деятельности. В последнее время все большее развитие и распространение получают адсорбционные установки разделения воздуха, которые просты в эксплуатации и конструкторском оформлении, надежны и безопасны по сравнению с низкотемпературными воздухоразделительными установками. Адсорбционное разделение воздуха основано на селективном поглощении компонентов газовой смеси, которое осуществляется специальными молекулярно-ситовыми адсорбентами. Это циклический процесс, который осуществляется по принципу короткоциклового безнагревной адсорбции: сорбция проводится при повышенном давлении, а десорбция и, соответственно, регенерация адсорбента происходит за счет снижения общего давления. В англоязычной литературе они получили название PSA (от английского “Pressure Swing Adsorption”), в отечественной литературе такие процессы носят название короткоцикловая адсорбция (КЦА) [261-264].

Процессы PSA в настоящее время широко распространены и непрерывно развиваются, что в значительной степени обусловлено эффективным решением проблемы регенерации адсорбента. Адсорбционная стадия цикла обычно протекает быстро и с высокой эффективностью. Короткое время цикла позволяет сохранить теплоту, выделяющуюся при адсорбции, и проводить регенерацию нагревом за счет теплоты адсорбции слоя, что повышает эффективность процесса в целом. Регенерация адсорбента осуществляется снижением парциального давления лучше сорбируемого компонента смеси во время продувки слоя продуктовым, хуже сорбируемым компонентом, либо за счет использования вакуума (процессы типа Vacuum Swing Adsorption). Адсорбционное разделение воздуха это

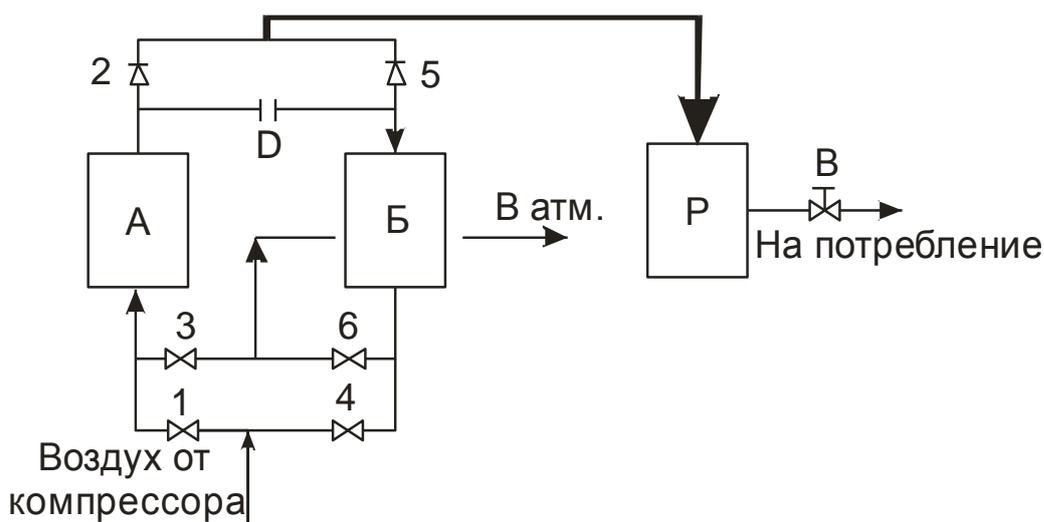
процесс, освоенный в промышленном масштабе, он положен в основу выпуска серийных установок. Новые процессы разделения воздуха, основанные на использовании молекулярных сит, а также газоразделительных мембран, экономичнее традиционных низкотемпературных процессов ректификации жидкого воздуха. Стоимость продуктов разделения воздуха снижается на 20-50 % [265, 266]. Расход энергии при получении кислорода в установках разделения воздуха, основанных на использовании цеолитовых адсорбентов, ниже, чем в установках ректификации жидкого воздуха такой же производительности до 4-5 тыс. м<sup>3</sup> O<sub>2</sub>/ч. В зависимости от чистоты получаемого газа и величины максимального давления удельные энергозатраты в них составляют 0,5 - 1,1 кВт\*ч/м<sup>3</sup> [267]. В оптимизированных по энергозатратам зарубежных установках разделения воздуха затраты понижаются до 0,3-0,6 кВт\*ч/м<sup>3</sup> [268].

Существует два процесса адсорбционного разделения воздуха – адсорбция на цеолитах и адсорбция на углеродных молекулярных ситах (УМС), которые отличаются тем, что в первом случае имеет место селективная адсорбция азота с обогащением кислородом газовой фазы, а во втором случае происходит селективная адсорбция кислорода, и газовая фаза обогащается азотом. В зависимости от того, какой из газов адсорбируется лучше на том или ином адсорбенте, создают различные варианты технологических схем адсорбционных установок. Они различаются конструкцией адсорберов, количеством аппаратов, способом проведения регенерации и т. д. [269]. К числу макрокомпонентов воздуха, наряду с азотом и кислородом, относится аргон.

При адсорбции компонентов воздуха на УМС повышенная адсорбция кислорода обусловлена чисто кинетическим эффектом, связанным с тем, что размеры молекулы кислорода немного меньше, чем молекулы азота. В этом случае газовая фаза обогащается азотом.

Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах основано на селективной адсорбции азота, при этом газовая фаза обогащается кислородом. Схема установки, организованной по типу Скарстрема, приведена на рис. 1.12.

Она включает два адсорбера с цеолитами А и Б, попеременно работающих в режимах адсорбции и регенерации. Процесс в целом четырехстадийен. Первой стадией является адсорбция. На вход аппарата А, работающего при повышенном давлении, подается сжатый воздух. В лобовом слое адсорбент насыщается азотом, а газовая фаза имеет состав воздуха. В верхней части адсорбера слой адсорбента свободен от азота, а газовая фаза обогащена кислородом [270].



**Рис. 1.12.** Схема 2-х адсорберного процесса PSA для разделения воздуха: А, Б – адсорберы, Р – ресивер, Д – дроссель, В – вентиль, 1– 6 – клапаны

Адсорбционный фронт движется вдоль слоя до тех пор, пока пропускается воздух и пока адсорбент не насытится азотом. На выходе продуцируется кислород, часть которого противотоком через дроссель Д подается на продувку аппарата Б, работающего при атмосферном давлении. На второй стадии в аппарате А сбрасывается давление до атмосферного, при этом адсорбированный азот в основном десорбируется в газовую фазу и

удаляется из адсорбера, а в Б набирается давление за счет впуска воздуха. В аппарате Б азот адсорбируется цеолитом, а кислородобогащенный воздух накапливается в верхней части адсорбера. Затем на третьей стадии аппарат Б работает в режиме адсорбции, а часть продуцируемого кислорода идет на противоточную продувку аппарата А. На четвертой стадии давление в Б сбрасывается, а в А поднимается. Аппарат А снова готов к работе в режиме адсорбции и цикл повторяется. На потребление кислород выводится из ресивера Р с помощью вентиля В [270].

Одноступенчатая схема приводит к обогащению, а не к полному разделению. В каждом адсорбере имеется слой адсорбента, поглощающий влагу и диоксид углерода, и основной слой, поглощающий азот. Продукционный кислород имеет максимальную концентрацию, равную 95 об. %, остальное – аргон. В то же время азот, который продуцируется на стадии регенерации, содержит воду и  $\text{CO}_2$ . Комбинируя число адсорберов и фазы их работы, можно оптимизировать работу системы в целом, настроить процесс на режимы очистки, выделения или полного разделения компонентов газовой смеси.

При адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадруполь азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита. В отличие от азота молекула кислорода обладает существенно меньшим квадрупольным моментом (табл. 1.2) и поэтому вклад специфической составляющей при адсорбции кислорода на цеолите в несколько раз ниже [271].

Дисперсионные взаимодействия для Ar на цеолитах существенно выше, чем для  $\text{O}_2$ , поскольку он имеет большую молекулярную массу. Но кислород адсорбируется как за счет дисперсионных сил, так и за счет специфического взаимодействия, и по сумме сил адсорбция кислорода на цеолитах такая же, как и у аргона [272]. Поэтому при полном поглощении

азота из слоя цеолитов выходит смесь кислорода и аргона, в которой отношение кислород:аргон такое же, как в атмосферном воздухе ( $O_2:Ar = 20,95:0,932$ ). Следовательно, предельная чистота кислорода, произведенного в адсорбционных установках, составляет 95,7 об. %. (4,3 об. % приходится на аргон). Практически они производят кислород чистотой 90 –95 об. % [269].

**Таблица 1. 2**

Основные характеристики молекул макрокомпонентов воздух

Газ	М, г/моль	Кинет. диаметр, нм	Квадрупольный момент, $10^{26}$ , э.с.е.
Ar	39,9	0,354	0,0
O <sub>2</sub>	32,0	0,347	0,43
N <sub>2</sub>	28,0	0,370	1,29

Вода и диоксид углерода, содержащиеся в разделяемом воздухе, полностью поглощаются цеолитом и в силу этого практически не оказывают влияния на эффективность адсорбции азота. Они улавливаются в лобовых зонах слоя, протяженность которых не превышает 10 % от общей длины слоя адсорбента.

На сегодняшний день наибольшее распространение получили следующие разновидности установок КЦА: напорные – PSA, вакуумные – VSA и смешанные, напорно-вакуумные генераторы кислорода – Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA).

В генераторах напорного типа давление воздуха, поступающего на разделение, составляет 0,2-0,4 МПа, при этом стадия регенерации протекает при атмосферном давлении. Общее время цикла обычно составляет 0,5-2 мин. В вакуумном генераторе стадия адсорбции осуществляется при атмосферном давлении, а регенерация путем вакуумирования адсорберов [273]. Смешанные генераторы сочетают изменение положительного и отрицательного давления для достижения наиболее эффективных

результатов [274, 275]. В PVSA-процессах величина оптимального остаточного давления на стадии вакуумирования адсорберов составляет 0,02-0,03 МПа, а величина давления воздуха на стадии адсорбции не выше 0,11 МПа. Заполнение адсорберов, предварительно подвергнутых вакуумированию, продуктовым воздухом, обогащенным кислородом, позволяет повысить концентрацию кислорода в продукте. Кислородный генератор напорного типа заметно проще вакуум-напорного генератора в аппаратной оформлениии, но требует для своего осуществления более высокого давления воздуха на стадии адсорбции.

Одним из основных параметров, определяющих экономичность работы кислородного генератора, является выход кислорода в единицу времени с единицы объема адсорбента. Он определяется как отношение количества кислорода в получаемом продукте к количеству кислорода в исходном воздухе, подаваемом на установку.

Развитие процесса адсорбционного разделения воздуха и появление на рынке качественных адсорбентов привело к росту доли кислорода или азота, производимого адсорбционными генераторами в мировом производстве этих газов. Область применения кислорода, генерированного установками КЦА, постоянно расширяется, диапазон производительностей велик. Главными потребителями являются медицина, авиация, металлургия, химическая промышленность, газосварочные работы, процессы очистки воды, производство озона, рыборазведение и др. Эти факторы обуславливают большое разнообразие технологических схем и конструкций адсорбционных генераторов кислорода. Среди них есть двух-, трех- и четырехадсорберные установки. Основное преимущество установок КЦА - производство кислорода в точке его потребления. Например, в адсорбционных кислородных установках компании «Грасис» производительностью до 3000  $\text{нм}^3/\text{ч}$  получают кислород чистотой до 95 % (рис. 1.13).



**Рис. 1.13.** Адсорбционная кислородная установка компании «Грасис»

Выпускаются также мобильные кислородные станции, позволяющие развернуть полный цикл производства кислорода чистотой 93-95 % и заправки его в баллоны на месте (рис. 1.14).



**Рис. 1.14.** Мобильная кислородная станция для производства кислорода

### ***1.5.2. Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах***

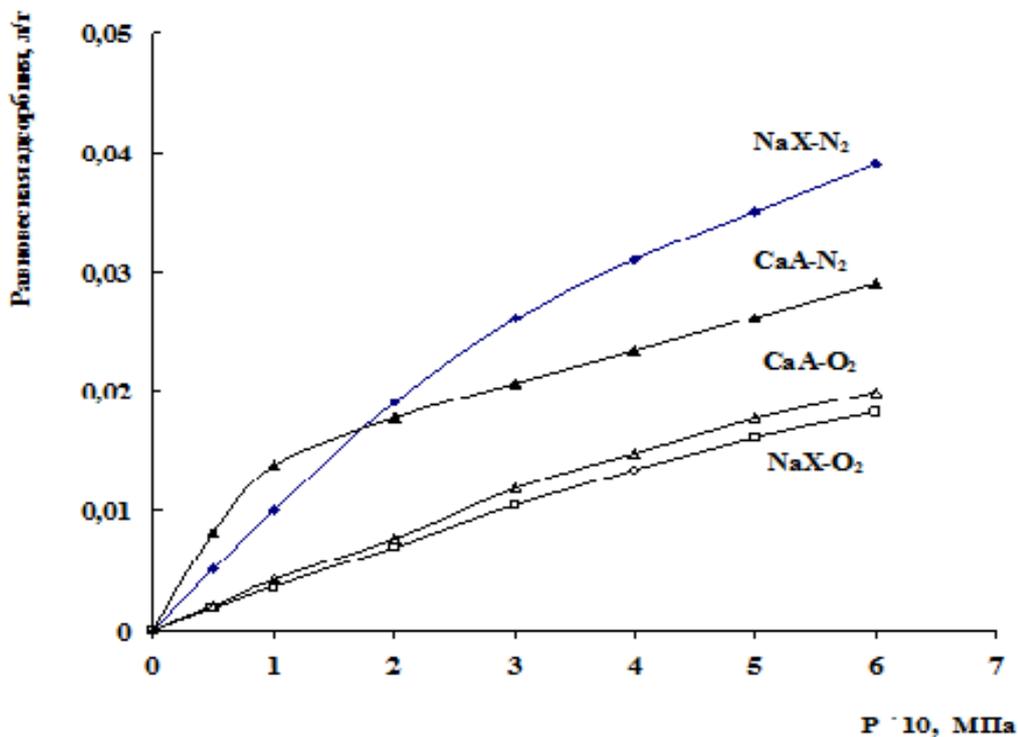
Основной фактор, влияющий на адсорбционную активность цеолитов по азоту, - количество катионов в цеолите и их доступность для молекул

адсорбата [83, 84]. Доступность катионов для адсорбции зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, а также от общего числа катионов: чем оно больше, тем больше катионов будет располагаться в доступных местах. Количество катионов в цеолите зависит от соотношения Si/Al, при понижении которого оно возрастает. Цеолит CaA это цеолит первого поколения адсорбентов для процессов PSA с получением кислорода (1970-е годы). В начале 1980-х в промышленную практику были введены цеолиты NaX и CaX [275, 276].

На рис. 1.15. приведены изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA (производства ЗАО «Нижегородские сорбенты»), полученные в РХТУ имени Д.И. Менделеева [277]. Изотермы адсорбции кислорода линейны практически во всем изученном интервале давлений. Изотермы адсорбции азота линейны лишь на начальном участке (до 0,1 МПа), а далее приобретают выпуклую форму. Как видно из рисунка, цеолит CaA имеет более высокую, чем цеолит NaX, равновесную емкость по азоту только в области низких парциальных давлений (до 0,15 МПа). По совокупности факторов, в число которых входят величина равновесной емкости и скорость адсорбции, в современной технике адсорбционного разделения воздуха преимущественно используют цеолиты типа X. Цеолит CaA более выгоден при использовании в вакуумном процессе разделения воздуха. В современных PVSA-процессах со значительно сниженными капитальными затратами используются цеолиты CaX.

Усилия в области поиска адсорбентов для разделения воздуха были направлены на создание цеолита с максимальной емкостью по азоту при одновременном сохранении приемлемого коэффициента разделения смеси азот-кислород. В 1990-х для этой цели были предложены Li-содержащие цеолиты типа LiX, LiMe<sub>2</sub>X и LiMe<sub>3</sub>X [278-281], которые позволили увеличить выход O<sub>2</sub>, что, в свою очередь, привело к сокращению капитальных и эксплуатационных затрат на генераторы. Последним достижением в области синтеза адсорбентов для разделения воздуха был

синтез низкокремнистого цеолита типа LSX, у которого соотношение Si/Al равно 1, как у цеолита типа A (у цеолита X Si/Al равно 1,25-1,50) [282, 283].



**Рис. 1.15.** Изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA при 20 °С

В связи с созданием и совершенствованием кислородных генераторов в научной и патентной литературе появилось много публикаций об адсорбции азота и кислорода на цеолитах типов X и LSX [284-287]. В литературе, однако, отсутствует информация о сохранении повышенной активности, приобретенной в ходе ионообменного модифицирования.

Как показали исследования, у цеолитов в условиях процессов КЦА проявляется такое свойство, как изменчивость емкостных характеристик адсорбента от условий подготовки, хранения и использования [288-293]. Изучение адсорбции азота и кислорода при 25 °С и 0,1 МПа на цеолите NaX и его ионообменных формах: LiX, MeNaX и MeLiX, где Me – катион элементов 1 и 2 групп периодической системы показало, что все ионообменные формы цеолитов типа X нестабильны. Свежеприготовленные образцы, как монозамещенных цеолитов LiX и MeNaX, так и бизамещенных

цеолитов MeLiX, проявляли качественно одинаковое свойство: снижали свою адсорбционную активность в процессе хранения и эксплуатации. Лишь с течением времени (при хранении более месяца) величина адсорбции азота и кислорода на них устанавливалась на постоянном уровне, который, как правило, оказывался ниже уровня для свежих ионообменных форм [288, 292].

Из рентгеноструктурных данных можно заключить, что в ходе ионного обмена в цеолите X происходит сжатие кристаллической решетки, в результате которого полученная ионообменная форма является метастабильной. С течением времени параметры решетки возрастают и стабилизируются, и этот процесс сопровождается изменением адсорбционной активности цеолитов [293]. Перед использованием в процессе разделения воздуха цеолит следует подвергать однократной термической регенерации. В работе изучено влияние условий предварительной дегидратации на адсорбцию азота и кислорода цеолитами различных типов. Показано, что с ростом температуры дегидратации монотонно убывает остаточное влагосодержание адсорбента, одновременно возрастает величина адсорбции кислорода. В то же время равновесная емкость ряда форм цеолитов по азоту, например, NaX, экстремально зависит от содержания воды в адсорбенте; сначала она возрастает, но начинает понижаться после того, как остаточное содержание воды достигнет 1,5 мас. %. Для литиевых форм цеолитов X при снижении содержания остаточной воды наблюдался непрерывный рост адсорбционной емкости цеолитов по азоту и, довольно существенный рост – по кислороду, что приводило к снижению коэффициента разделения смеси азот-кислород на этих цеолитах.

Результаты исследований по хранению цеолитов в различных средах показали, что хранение образцов над прокаленным CaCl<sub>2</sub> или прокаленным цеолитом позволяет поддерживать свойства исследуемых цеолитов по компонентам воздуха на высоком исходном уровне. Рекомендации по сохранению адсорбционных свойств по азоту цеолитов, применяемых для разделения воздуха, предполагают необходимость дегидратации цеолитов

непосредственно после их получения, а также герметичное закупоривание полученных партий [293].

### ***1.5.3. Адсорбционное разделение смеси кислород-аргон***

Возможность получения кислорода чистотой больше, чем 95% привела бы к расширению области применения кислородных адсорбционных установок. В частности перспективными вариантами использования являются такие технологии, как автоматическая, полуавтоматическая и дуговая сварка, лазерная и плазменная резка, автоматическая и ручная резка, пищевая и энергетическая промышленность, медицина. Например, для кислородной резки углеродистых сталей важную роль имеет чистота кислорода, которая должна быть на уровне 98,5-99,5%. С понижением чистоты кислорода значительно снижается производительность резки и увеличивается расход кислорода, при этом поверхность среза получается недостаточно чистой [294].

Решить возникшую проблему можно технологическими методами, однако в таком случае увеличиваются габариты оборудования, удельные затраты, усложняются схемы установок и повышается себестоимость получаемого кислорода. Приемлемым решением может являться применение адсорбента, обладающего высокой селективностью в отношении аргона.

В литературе имеются сведения о процессе производства кислорода с концентрацией не менее 99 об. % с использованием углеродных молекулярных сит (УМС) в качестве дополнительной очистки от примеси аргона, содержащегося в потоке, обогащенном кислородом [295-297]. Разделение смеси кислород-аргон на УМС основано на различиях в скорости адсорбции кислорода и аргона: скорость адсорбции кислорода значительно выше, чем аргона, поэтому кислород задерживается в порах адсорбента, а газовая фаза обогащается аргоном. Поскольку аргона в кислородообогащенном потоке всего 5 об. %, то для удаления этой примеси и выделения аргона в концентрированном виде, по-прежнему, актуальным

остается поиск высокоактивных в отношении аргона цеолитовых адсорбентов.

Основная идея разделения смеси кислород-аргон адсорбционным методом заключается в получении адсорбента, характеристическая энергия адсорбции которого была бы минимальной. В связи с тем, что молекула кислорода обладает квадрупольным моментом, значительное влияние на адсорбцию кислорода оказывает ориентационное взаимодействие, в результате чего кислород сорбируется так же как аргон. Если устранить влияние ориентационного взаимодействия, то основной составляющей адсорбции будет дисперсионное взаимодействие, которое больше у молекулы аргона, в связи с его большей молекулярной массой.

Некоторые положительные результаты наблюдались в работе [298], где путем ионного обмена получали различные формы Na-морденита. Коэффициент разделения смеси кислород-аргон, равный 0,9, показали K-, Cs-, La-формы Na-морденита. Соотношение между адсорбционными свойствами образцов и содержанием катионов показало, что взаимодействие молекул адсорбата с цеолитом зависит не только от типа катиона, но и от положения этого катиона в структуре морденита.

На сегодняшний день основные успехи в получении адсорбентов селективных к аргону, так или иначе, связаны с серебром. В патенте [299] для разделения смеси кислорода и аргона методом PSA в качестве замыкающего слоя адсорбента предложено использовать Ag-морденит, содержащий около 12 мас. % серебра. Основной слой представлен цеолитами NaX или CaA, чистота кислорода в этой схеме достигает 99,7 %.

Об исследованиях свойств природных цеолитов, в частности морденитов Армении и их модификаций, сообщается в [300, 301]. Показано, что природный морденит может быть с успехом применен для разделения воздуха и получения O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и Ar. На Ag-мордените, полученном из природного морденита, кислород адсорбируется лучше, чем аргон, что связано с уменьшением размера пор у модифицированного образца.

В работе [293] представлены результаты исследования промышленного цеолита NaM, гранулированный со связующим, производства ЗАО «Нижегородские сорбенты», в котором по данным элементного анализа соотношение Si/Al составляло 5,9; а Na/Al – 1,1. Количество обменных катионов натрия в цеолите NaM определялось путем ионного обмена на ион  $[\text{NH}_4]^+$  по методике, описанной в [302] и составило  $1,38 \pm 0,04$  мг-экв/г. Декатионирование и dealюминирование морденита осуществляли по методике, изложенной в [303]. Ионным обменом с использованием растворов хлоридов или нитратов соответствующих металлов были получены образцы Li-, Ag-, Ca-, Sr- и BaNaM. Результаты показали, что dealюминирование морденита привело к снижению величин адсорбции азота и кислорода и росту селективности в системе аргон-кислород. Образец AgNaM со степенью ионного обмена на серебро 93,5 % показал некоторую степень селективности по отношению к системе аргон-кислород.

Выявлено, что в процессе хранения ионообменные формы морденитов сохраняют высокую активность по азоту и кислороду [304]. Стабильность адсорбционных свойств ионообменных форм морденита по макрокомпонентам воздуха в процессе хранения по сравнению цеолитах типа X можно объяснить менее выраженными процессами миграции катионов в структуре морденита.

Помимо морденита появились сведения о других серебросодержащих типах цеолитов, имеющих некоторую селективность в отношении аргона [304, 305]. Сравнивали адсорбционную емкость цеолитов, A, X, Y, L, морденита, BEA, ZSM-5 и их серебряных форм, полученных ионным обменом. Наибольшую селективность по аргону проявил цеолит типа A, при этом коэффициент разделения аргон/кислород составил 1,51 при давлении 3,33 кПа и 1,63 при 101,99 кПа. Для получения 97% кислорода предлагается использовать цеолит AgX со степенью обмена 20-70% [306].

Особые адсорбционные свойства серебряных форм цеолитов по отношению к аргону и другим инертным газам связаны с образованием

кластеров серебра внутри полостей цеолитов. В Ag-формах цеолитов при нагревании ионы серебра взаимодействуют друг с другом, образуя кластеры и группировки, состоящие из атомов серебра и Ag-ионов. Кластеры могут занимать разнообразные места в цеолитной структуре. Эта изменчивость в составе и расположении кластеров приводит к модификациям цеолитов, обладающих различающимися адсорбционными свойствами [304].

В литературе сообщается о синтезе новых цеолитоподобных адсорбентов для разделения кислорода и аргона, например, молекулярном сите из силиката титана и его ионообменных модификациях [307, 308]. В [302] изучена сравнительная адсорбция аргона, кислорода и азота на титаносиликатном молекулярном сите ETS-10 с обменными ионами серебра и на Ag-мордените. Коэффициент разделения смеси аргон-кислород, рассчитанный по изотермам адсорбции аргона и кислорода, как соотношение констант Генри, составил для Ag-морденита 1,25; а для ETS-10 с обменными ионами серебра – 1,5, а коэффициент разделения  $N_2$ - $O_2$  равен 2,8, при этом получен кислород чистотой 99,7%.

Авторами [309] был синтезирован шабазит с соотношением  $Si/Al=2,4$ , а также проведен ионный обмен с введением ионов  $K^+$ ,  $Li^+$  и  $Ca^{2+}$ . Изотермы адсорбции по  $N_2$ ,  $O_2$  и Ar были измерены в интервале давлений 0-1000 торр при температурах 0, 30 и 50°C. K-шабазит показал лучшую селективность  $O_2/Ar$ , чем Ca-шабазит, хотя адсорбционная емкость была больше для последнего. Высокая избирательность  $O_2/Ar$ , возможно, возникает из-за частичного блокирования пор в результате большого размера катиона калия.

Помимо цеолитов, перспективным материалом для разделения газовых сред являются пилларированные слоистые алюмосиликаты [310-312]. Адсорбция компонентов воздуха на пилларированных алюмосиликатах была впервые изучена более 20 лет назад [309]. Обнаружили, что коэффициент разделения смеси азот – кислород, составляет порядка 2, при этом селективность основана на разнице в скоростях диффузии двух компонентов - кинетическое разделение.

В [311] получали слоистые алюмосиликаты, интеркалированные различными ионами металлов (Al, Ti, Zr, Fe), а также их смесями (Fe/Cr, Fe/Zr, Al/La), и исследовали их адсорбционную емкость по различным газам (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>). Было показано, что в зависимости от типа столбцов меняются размеры пор, пористость и адсорбционные свойства. Ввод дополнительного элемента также положительно влияет на адсорбционную емкость алюмосиликата. Расстояние между слоями, содержащими столбцы с оксидом титана, составляет 1,6-2,0 нм, в то время как слои глины с цирконием расположены на расстоянии 0,4 нм. Глина пилларированная железом имеет большое расстояние между слоями, но низкую адсорбционную способность. Это обусловлено высокой плотностью столбиков между слоями. Они занимают часть доступного объема микропор, что снижает поглощение газа. Отдельные центры адсорбции могут также создаваться в порах пилларированных глин в процессе ионного обмена. В результате модификации Al-пилларированной глины ионами Sr<sup>2+</sup> получили материал (Sr-Al-PILC) с высокой адсорбционной емкостью и селективностью по CO<sub>2</sub> при 273 К.

В [312] были приготовлены образцы Al-и Zr-пилларированных алюмосиликатов. Для улучшения адсорбционной ёмкости сорбентов в образцы, посредством ионного обмена при pH ~ 9 вводили ионы Na<sup>+</sup> и Ba<sup>2+</sup>. Авторы сделали вывод, что для адсорбции газов глина должна обладать небольшим межслоевым расстоянием и узким распределением пор по размерам.

#### ***1.5.4. Адсорбция диоксида углерода их газовых сред***

Диоксид углерода присутствует в различных газовых средах, его концентрация варьирует в широких пределах от сотых долей процента до десяти и выше. Содержание CO<sub>2</sub> в смеси определяет метод его извлечения и используемый поглотитель, при этом используют как абсорбционные, так и адсорбционные методы. В идеале адсорбент должен обладать высокой

скоростью адсорбции и десорбции  $\text{CO}_2$ , высокой емкостью, легкой регенерируемостью, высокой механической прочностью, селективностью, адсорбционной способностью в широком диапазоне парциальных давлений, низкой температурой регенерации.

Адсорбция  $\text{CO}_2$  при низком парциальном давлении имеет место в процессе разделения воздуха, очистке изолированных атмосфер, обеспечивающих жизнедеятельность человека в самолетах, космических кораблях и подводных лодках и др. В атмосферном воздухе присутствует в среднем 0,04 об. % диоксида углерода. В воздухе мегаполисов за счет отходящих газов автотранспорта, промышленных предприятий и теплоэлектростанций, а также в изолированных системах в присутствии значительного количества людей в небольшом воздушном пространстве концентрация  $\text{CO}_2$  возрастает более чем в два раза и может достигать 0,08-0,1 об. %. Особенность систем жизнеобеспечения в замкнутых пространствах, применяемых на сегодняшний день, состоит в высокой скорости рециркуляции воздуха. Несмотря на высокую сорбционную способность нерегенерируемых хемосорбентов, например, жидких аминов, гидроксида лития и др., используемых до настоящего времени для удаления диоксида углерода из газовых смесей, для длительной работы систем очистки необходимы регенерируемые твердые сорбенты. Для этой цели пригодны цеолиты, обладающие развитой микропористой структурой. Среди цеолитов различных структурных типов наибольшее предпочтение отдают цеолитам NaX и CaA, имеющим высокую адсорбционную способность относительно  $\text{CO}_2$  в широком температурном интервале [313-315]. Адсорбция происходит за счет взаимодействия катионов щелочных и щелочноземельных металлов с квадруполем молекулы  $\text{CO}_2$ . Процесс обычно осуществляют методом короткоциклового адсорбции. Однако во влажных средах на цеолитах происходит преимущественная сорбция  $\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с  $\text{CO}_2$  благодаря дипольному моменту молекул воды, при этом адсорбция диоксида углерода снижается [316, 317]. Кроме того значительное количество сорбированной

воды приводит к ее конденсации в порах цеолита. Для эффективной сорбции  $\text{CO}_2$  с помощью цеолитов газовую смесь необходимо предварительно осушать.

Альтернативу жидким аминам и цеолитам могут составить пористые материалы, содержащие аминогруппы. В периодической литературе описаны исследования адсорбционных свойств относительно  $\text{CO}_2$  мезоструктурированных силикатных материалов MCM-41, модифицированных путем пропитки моноэтаноламином и диэтаноламином в широком интервале температур от 30 до 75°C и давлении 0,02-1,1 МПа [318, 319] и SBA-15 полиэтиленамином [320-322]. Тетраэтилентетрамином [323] и октадециламином [324] модифицировали аморфные силикатные материалы. Наряду с синтетическими силикатами модифицированию моноэтаноламином и этилендиамином подвергали природный каолин [325].

Показано, что с увеличением температуры и давления сорбция  $\text{CO}_2$  возрастает. Диаметр пор также является основным фактором, определяющим адсорбцию: с увеличением диаметра пор снижается сопротивление массопереносу, вместе с тем адсорбция ускоряется. Таким образом, модифицирование целесообразно в большей степени для мезопористых адсорбентов, нежели для микропористых. Во влажной среде адсорбция  $\text{CO}_2$  возрастает на 20-30%. В сухой среде аминогруппы взаимодействуют с  $\text{CO}_2$  образуя карбаматы, в присутствии паров воды образуются гидрокарбонаты.

Другим источником аминогрупп служат аминоксодержащие силаны. Модифицирование осуществляют пропиткой поверхности  $\text{SiO}_2$  аминосиланами из водной или органической сред -постфункционализация: например, аминопропилтриэтоксисиланом [326, 327], моно- и триаминосиланом [328]. Показано, что в результате прививания аминосиланов из водной фазы адсорбент содержит большее количество аминогрупп в пересчете на азот, что в свою очередь, приводит к увеличению адсорбции  $\text{CO}_2$ . Аминогруппы вводят также на одной из стадий в процессе золь-гель синтеза [329]. В этом случае аминогруппы располагаются во всем

объеме пористого материала. В среднем величина сорбции аминофункционализированными силикатными материалами находится в интервале 1-5 ммоль/г.

## **1.6. Заключение к главе 1**

Алюмосиликатные пористые материалы различного происхождения, полученные и модифицированные разными методами обладают широким спектром функциональных свойств, в том числе адсорбционных и каталитических. Вместе с тем имеет место неограниченный потенциал возможности регулирования пористой структуры и состава данных материалов для придания им требуемых функциональных свойств. На основании анализа литературного обзора современных исследований можно сделать вывод, что пористые материалы на основе оксидов алюминия и кремния практически незаменимы в процессах очистки и разделения газовых и жидких сред.

Одним из перспективных методов очистки сточных вод от органических веществ является каталитическая окислительная деструкция с помощью пероксида водорода – гетерогенный процесс типа Фентона. Этот метод позволяет достигнуть высокой степени обезвреживания токсичных органических веществ, не требуя при этом больших капитальных затрат. Варьируя условия проведения процесса и тип катализатора, возможно полностью окислить органические примеси до безопасных диоксида углерода и воды, либо путем неполного окисления превратить в соединения, доступные для биологической переработки. Существенный недостаток нанесенных катализаторов, который тормозит развитие подобных технологий, низкая устойчивость в водных растворах и вымывание активных компонентов в раствор. Степень вымывания зависит от природы активных компонентов и носителя, а также условий проведения каталитической реакции. Проблема стабильности катализаторов выходит на первый план исследования возможности применения новых материалов, в

процессах очистки сточных вод. Но, несмотря на значительно количество публикаций в этой области, вопрос стабильности остается за рамками большинства исследований. Кроме того, авторы практически не затрагивают вопрос вторичного загрязнения очищаемой воды ионами переходных металлов, вымываемых с поверхности катализатора. Следовательно, сохраняется актуальность разработки активных и устойчивых в широком интервале рН каталитических систем, содержащих переходные металлы для окисления примесей органических веществ в сточных водах.

Адсорбционное разделение воздуха с помощью микропористых материалов обладающих молекулярно-ситовыми свойствами это существующий промышленно разработанный процесс. Для получения кислорода повышенной чистоты необходимо удалить примесь аргона из продукта, поэтому актуальна разработка адсорбента, обладающего высокой селективностью в отношении аргона.

Потенциальными материалами для этой цели могут служить микропористые адсорбента, поверхность которых была бы более энергетически однородна, чем у традиционных цеолитов, применяющихся для разделения воздуха, чтобы ослабить ориентационную составляющую сил взаимодействия кислорода при адсорбции. При этом, вероятно, молекула аргона, обладающая большей массой, чем молекула кислорода, будет сорбироваться сильнее за счет дисперсионных сил.

В целом тема стабильности пористой структуры и функциональных свойств катализаторов и адсорбентов в зависимости от условий хранения и использования, а также условия регенерации недостаточно разработана и актуальна не только для жидких, но и газовых сред. Известно, что адсорбционные свойства цеолитов являются метастабильным свойством и зависят от условий хранения. Следовательно, с одной стороны стоит задача направленно синтезировать, либо модифицировать материал для придания заданных функциональных свойств, с другой стороны обеспечить

устойчивость этих функциональных свойств в процессе хранения и эксплуатации.

Несмотря на то, что синтетические материалы имеют преимущество перед природными в плане постоянства состава и структуры, тем не менее, природные материалы обладают рядом достоинств, основное из них это дешевизна. Модифицирование природных алюмосиликатов дает возможность получить эффективные катализаторы и сорбенты, часто не уступающие синтетическим материалам. Пилларирование природных слоистых алюмосиликатов это метод модифицирования позволяющий направленно регулировать состав и пористую структуру. На эффективность процесса пилларирования и конечный результат с различной степенью интенсивности влияет множество факторов, однако, присутствующая в литературе информация неполная. В опубликованной литературе не представлены исследования, касающиеся изменений, происходящих в пористых материалах в процессе хранения с момента синтеза до ввода в эксплуатацию и влияния различных сред на этот процесс. Систематические исследования данной темы позволят расширить область применения природных алюмосиликатов.

Таким образом, диссертационная работа направлена на развитие физико-химических основ технологии получения и модифицирования функциональных материалов на основе оксидов алюминия и кремния природного и синтетического происхождения; установление зависимости между составом, пористой структурой, каталитическими и адсорбционными свойствами, а также стабильностью функциональных свойств в условиях хранения и эксплуатации; разработка технологий очистки и разделения жидких и газовых сред и использованием полученных катализаторов и адсорбентов.

## Глава 2

### Модифицирование природных слоистых алюмосиликатов для адсорбционных и каталитических процессов

#### 2.1. Исходные материала, модифицирование, методы исследования

##### 2.1.1. Исходные материалы

Объектами пилларирования являлись природные слоистые алюмосиликаты (монтмориллонит содержащие глины): Таганского месторождения (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90-95 %; месторождения «Поляна» (Белгородская область) с содержанием монтмориллонита 50-60 % и алюмосиликаты Латненского месторождения (Воронежская область), содержащие 15 % монтмориллонита и 85 % каолинита. Образцам были присвоены следующие обозначения: Т и Т<sub>мод</sub> – исходный и модифицированный образцы Таганского месторождения, П и П<sub>мод</sub> – исходный и модифицированный образцы Полянского месторождения, Л и Л<sub>мод</sub> – исходный и модифицированный образцы Латненского месторождения. Для модифицирования исходный материал измельчали и отбирали фракцию 0,25-0,5 мм.

##### 2.1.2. Методики модифицирования природных алюмосиликатов, оптимизации условий пилларирования

Для приготовления пилларирующих растворов были выбраны системы на основе водного раствора смеси нитратов алюминия и меди, кобальта, хрома. Подготовленную систему подвергали гидролизу путем прибавления щелочных растворов (гидроксида натрия, гидрата аммиака, карбонатов натрия и аммония). Исходную концентрацию ионов металлов варьировали от 0,2 до 0,4М, молярное соотношение  $Al^{3+}:Me^{n+} = 12:1 - 1:1$ . Соотношение  $ОН:Me^{n+}$  изменяли от 1:1 до 1:2,6. Значения концентрации растворов гидролизующих агентов - 0,2 и 0,4М.

Потенциометрическое титрование проводили с помощью рН-метра-милливольтметра марки рН-410 с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7, погрешность измерения составляла 0,05 ед. рН.

Полученные растворы выдерживали при комнатной температуре в течение 0-14 суток, после чего использовали для пилларирования глины. Навеску глины добавляли к пилларирующему раствору при постоянном перемешивании, после чего оставляли образец под маточным раствором в течение 2 суток. Соотношение Т:Ж брали из расчета, чтобы на 1 г глины приходилось 4-10 ммоль  $Me^{n+}$ . После выдержки маточный раствор удаляли путем декантации, осадок промывали дистиллированной водой, затем сушили при комнатной температуре и  $85^{\circ}C$ , после чего прокаливали при  $150 - 600^{\circ}C$  в течение 1-3 ч. Скорость нагрева материала до требуемой температуры прокаливания составляла  $5^{\circ}/мин$ .

Поиск оптимальных условий пилларирования с целью получения максимально развитой микропористости осуществляли с использованием метода планирования эксперимента [330, 331].

Рассматривалось влияние 11-ти факторов на пористую структуру модифицированных образцов. Этими факторами являлись на стадии гидролиза: соотношение  $Al^{3+}:Co^{2+} - x_1$ , температура –  $x_2$ , соотношение  $OH:Me^{n+}$  ( $Me^{n+}$  – сумма  $Al^{3+}$  и  $Co^{2+}$ ) –  $x_3$ , время выдержки комплекса –  $x_{10}$ ; на стадии ионного обмена: соотношение  $Me^{n+}:1г$  глины –  $x_4$ , температура –  $x_5$ , продолжительность выдержки образца после ионного обмена –  $x_6$ ; на стадии термообработки: температура сушки –  $x_7$ , время прокаливания –  $x_8$ , температура прокаливания –  $x_9$ . Кроме того присутствовал один качественный фактор ( $x_{11}$ ) – это состав алюмосиликата (табл. 2.1). Исследования проводились с использованием природных алюмосиликатов четырёх горизонтов месторождения Таганское, основным отличием которых являлось содержание железа.

Для оптимизации условий синтеза пилларированных алюмосиликатов использовали ортогональный план  $2^4$ , совмещенный с двумя латинскими

квадратами [330], при этом девять факторов ( $x_1-x_9$ ), варьировали на двух уровнях, а два фактора ( $x_{10}, x_{11}$ ) – на четырех уровнях.

**Таблица 2.1**

Совмещение плана  $2^4$  с двумя латинскими квадратами

№ оп.	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$x_9$	$x_{10}$	$x_{11}$
1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	0	0
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	1	1
3	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	2	2
4	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	3	3
5	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	1	2
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	0	3
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	3	0
8	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	2	1
9	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	2	3
10	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	3	2
11	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	0	1
12	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	1	0
13	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	3	1
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	2	0
15	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	1	3
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0	2

Благодаря свойству ортогональности, план даёт возможность получить независимые оценки заданного количества линейных эффектов, при этом обеспечивается простота расчёта этих эффектов и статистического анализа.

Области исследования параметров процесса (соотношений реагентов, температуры, продолжительности и т.д.) были выбраны на основании литературных данных, либо подбирались в предварительных экспериментах. Области значений составили: соотношения  $Al^{3+}:Co^{2+}$  11:2–12:1, температуры гидролиза 25–65°C, соотношения  $OH^-:Me^{n+}$  ( $Me^{n+}$  - сумма  $Al^{3+}$  и  $Co^{2+}$ ) 1,8–2,2, времени выдержки комплекса 0–4–8–14 сут, соотношения  $Me^{n+}$ :г глины 5–15 ммоль/г, температуры ионного обмена 25–75°C, времени выдержки образца после ионного обмена 0–48 ч, температуры сушки 25–85°C, времени прокаливания 1–3 ч и температуры прокаливания 450–550°C. В качестве критерия оптимизации был выбран объем адсорбционного пространства микропор  $W_o$  [332].

### **2.1.3. Физико-химические исследования свойств материалов**

#### **2.1.3.1. Исследование текстурных характеристик**

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность  $S_{уд}$  образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор двумя методами:  $V_{ми} - t$ -методом,  $W_o$ , а также характеристическую энергию адсорбции  $E_0$  по уравнению Дубинина-Радускевича. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор  $V_s$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Средний диаметр мезопор  $D_{ме}$  и распределение пор по размерам – методом ВЖН по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 300 °С и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 ч.

### *2.1.3.2. Термический анализ*

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе марки Q-1500 D в интервале 20-1000 °С в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 °/мин.

### *2.1.3.3. Элементный анализ*

Элементный состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора X-MAX INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

### *2.1.3.4. Рентгеноструктурный анализ и морфология частиц*

Рентгеноструктурный анализ осуществляли на приборе ARL XTRA производства Thermo Scientific. Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе высокого разрешения Tecnai G2 F20 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ в Белгородском государственном национальном исследовательском университете, а также на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6510 LV в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

### *2.1.3.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния рентгеновских лучей*

Спектры комбинационного рассеяния света измеряли с помощью измерительного комплекса Ocean Optics, в состав которой входил спектрофотометр QE6500, возбуждающий лазер с длиной волны 785 нм. Измерения проводили на кафедре кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### *2.1.3.6. Исследование электронного состояния поверхности материалов*

Поверхность образцов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS (“Specs”, Германия) с использованием излучения  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  эВ). Шкалу энергий связи ( $E_{св}$ ) предварительно откалибровали по положению пиков основных уровней золота и меди  $Au4f_{7/2}$  (84.0 эВ) и  $Cu2p_{3/2}$  (932.67 эВ). Образцы наносили в виде гранул или порошка на двухсторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии

электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали  $C1s$  линию углерода ( $E_{св} = 284.8$  эВ), входящего в состав углеводородных включений, присутствующих на поверхности образцов. Все спектры записывали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Исследования проводились в институте Катализа СО РАН.

#### 2.1.3.7. Исследование электрокинетического потенциала

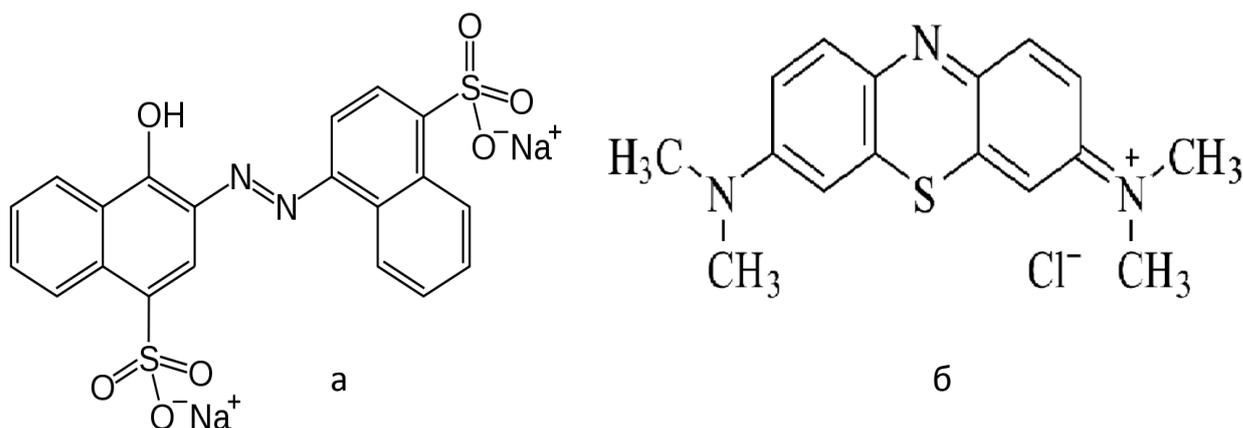
Электрокинетический потенциал образцов в водном растворе измеряли методом электрофореза на приборе Zetasizer Nano (MALVERN Instruments, Великобритания). Измерения проводили на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

#### 2.1.3.8. Исследование адсорбции паров воды

Адсорбцию паров воды образцами глин при 20 °С изучали эксикаторным методом [333].

#### 2.1.3.9. Адсорбционные исследования в водных растворах

Изотермы адсорбции анионного и катионного красителей (азорубина и метиленового голубого) рис. 2.1. из водных растворов на образцах были получены при 20 °С в интервале концентраций 0-20 мг/г.



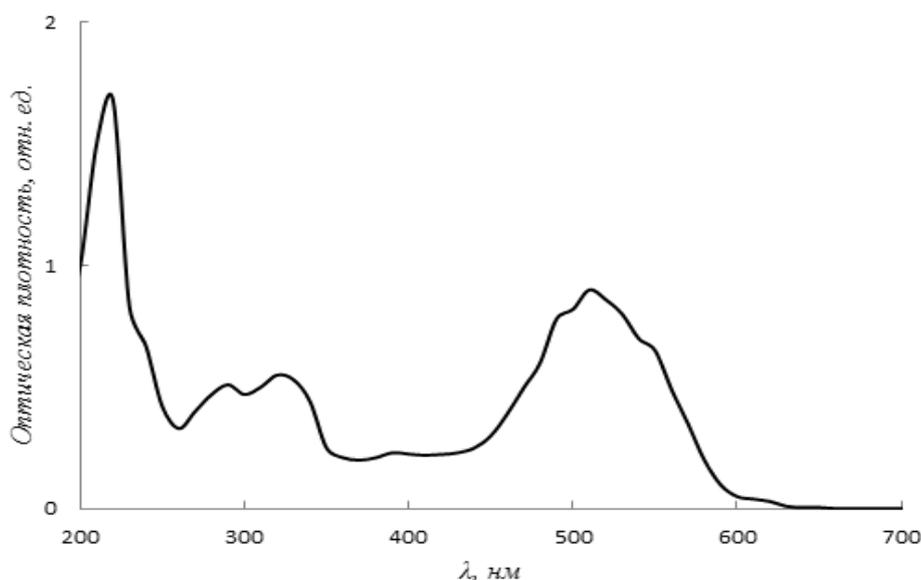
**Рис. 2.1.** Структурная формула кармузина (а) и метиленового голубого (б)

#### 2.1.3.10. Исследование каталитической активности материалов

Объектом окислительной деструкции при исследовании активности синтезированных материалов являлся преимущественно синтетический

анионный моноазокраситель кармуазин (азорубин) ( $C_{20}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$ ) широко применяемый при изготовлении колбасных и кондитерских изделий, соусов, напитков, консервов и других многочисленных продуктов питания. Также кармуазин применяется для окрашивания лекарственных и косметических средств. В составе молекулы кармуазина присутствуют хромофорная азогруппа, отвечающая за цвет и две группировки производные нафталина. Выбор данного красителя в качестве объекта обусловлен трудностью окисления его молекулы.

На спектре поглощения раствора кармуазина (рис. 2.2.) в УФ и видимой области присутствуют пики поглощения в области длин волн 517 нм, обусловленные  $n \rightarrow \pi^*$  переходами электронов азогруппы, а также 322 и 220 нм, которые относятся к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам в ароматических кольцах.



**Рис. 2.2.** Спектр электронного поглощения раствора кармуазина

Концентрация кармуазина в растворе варьировала от 10 до 300 мг/л. Реакцию окисления кармуазина в водной фазе проводили 3% раствором пероксида водорода. Содержание катализатора в системе составляло от 2 до 10 г/л, что по концентрации активного компонента было соизмеримо с гомогенным катализом, количество пероксид водорода варьировали - в

интервале 1,5-15 от стехиометрии для полного окисления кармуазина по реакции:



Об активности катализаторов судили по обесцвечиванию раствора и уменьшению его оптической плотности при длине волны 517 нм. Выявление на качественном уровне продуктов деструкции красителя проводили методом сканирующей спектрофотометрии в диапазоне 190-700 нм с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV-VIS (Analytik Jena AJ, Германия). Влияние температуры исследовали в интервале 25-80°C, pH от 3 до 9. Значение *pH* раствора во время катализа определяли с помощью прибора *pH*-410 с комбинированным электродом (Аквилон, Россия).

#### *2.1.3.11. Исследование стабильности катализаторов*

Устойчивость катализаторов в отношении вымывания активных компонентов в раствор определяли на основании анализа содержания ионов переходных металлов в растворе после проведения каталитического окисления атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия) в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

#### *2.1.3.12. Исследования адсорбционных свойств материалов относительно макрокомпонентов воздуха*

Кинетические кривые адсорбции макрокомпонентов воздуха на полученных адсорбентах были определены волюмометрическим методом при температуре 25±0,5 °С и давлении 0,1 МПа. Для исследования были использованы азот, кислород и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Кислород, азот, гелий и диоксид углерода были произведены в Российском научном центре “Курчатовский институт” и имели чистоту: кислород марки «особо чистый» – 99,999 об. % O<sub>2</sub>; азот марки «технический» – 99,9 об. % N<sub>2</sub>; гелий марки А – 99,995 об. % гелия, диоксид углерода технический – 99,8 об. % CO<sub>2</sub>. Активация образцов

проводилась в токе азота при 350 °С.

Адсорбцию CO<sub>2</sub> исследовали при 0°С с помощью прибора Nova 3200e (Quantachrome) в Техническом университете Гамбурга.

#### *2.1.3.13. Формование материалов*

Для исследований кроме порошков использовали таблетированные образцы, сформованные с помощью гидравлического прессы Crush IR производства фирмы PIKE Technologies.

#### *2.1.3.14. ИК-спектроскопия*

Анализ материалов методом инфракрасной спектроскопии проводили на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc.) в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

## **2.2. Влияние условий модифицирования и состава природных алюмосиликатов на пористую структуру пилларированных материалов**

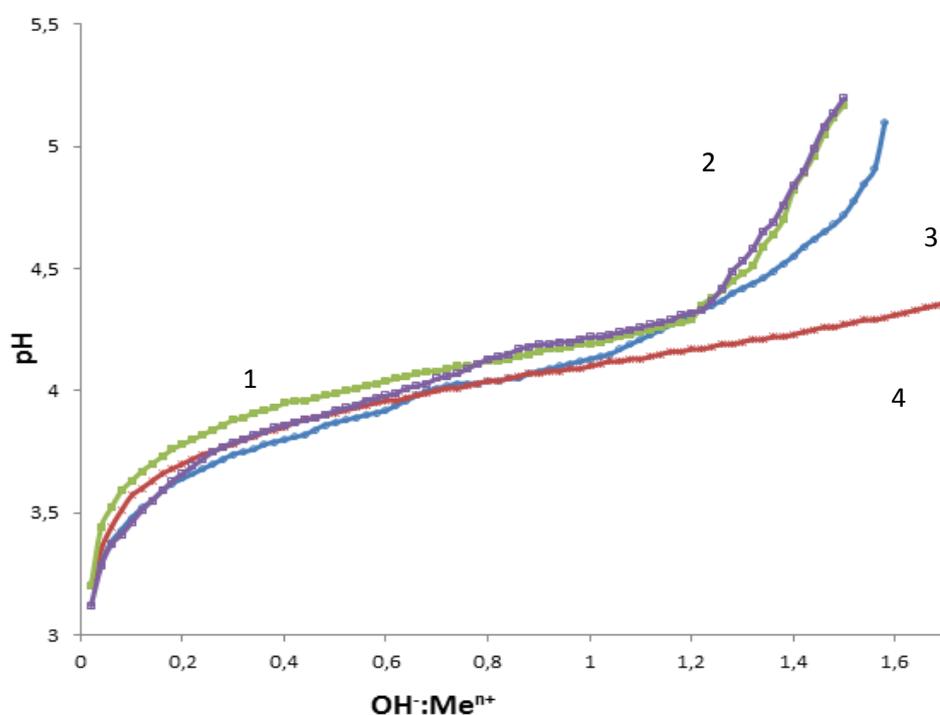
### ***2.2.1. Зависимость текстурных характеристик пилларированных материалов от природы гидролизующего агента***

Одной из важнейших стадий пилларирования слоистых алюмосиликатов является приготовление пилларирующего раствора, содержащего полигидроксокомплексы, который получают путем гидролиза ионов металлов. Содержание полигидроксокомплексов в растворе в значительной степени определяется соотношением реагентов  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  и продолжительностью протекания гидролиза. В качестве гидролизующего агента исследователи в основном использовали гидроксид натрия, в некоторых случаях карбонат натрия, поэтому представляло интерес выяснить возможность использования других гидролизующих агентов для получения пилларирующего раствора при синтезе столбчатых глин (рис. 2.3).

Условия приготовления пилларирующих растворов были подобраны таким образом, чтобы обеспечить в растворе существование устойчивых гетероядерных гидроксокомплексов алюминия и меди. Согласно [82, 334], чем устойчивее гетероядерный гидроксокомплекс в растворе, тем при

меньших значениях рН он начинает образовываться и тем при больших значениях рН он переходит в состав твердой фазы.

Интерпретация потенциометрических кривых титрования, полученных при гидролизе исходного раствора смеси металлов различными гидролизующими агентами привела к заключению, что во время гидролиза происходит образование разных по величине гидроксокомплексов металлов, чему отвечает плато на кривых титрования в интервале изменения соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  от 0,1 до 1. Как видно из рис., кривые были практически идентичны в интервале соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  от 0,05 до 1 независимо от типа гидролизующего агента [335].



**Рис. 2.3.** Кривые потенциометрического титрования нитратных растворов 90%  $\text{Al}^{3+}$  – 10 %  $\text{Cu}^{2+}$  растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{NaOH}$  (4) (концентрации исходного и гидролизующего растворов составляли 0,2М).

Были синтезированы образцы медь-содержащей пилларирующей глины, синтез которых отличался только типом гидролизующего агента, использованным при приготовлении пилларирующего раствора. В табл. 2.2

приведены текстурные характеристики образцов исходной глины Полянского месторождения и Cu-содержащих модифицированных образцов.

Как следует из представленных результатов, в процессе модифицирования природной глины полигидроксокомплексами алюминия и меди у полученных образцов произошло существенное изменение пористой структуры и, прежде всего, увеличение микропористости. Наилучший результат с точки зрения развития микропор материала получен при использовании в качестве гидролизующего агента раствора аммиака. Как видно из табл. 2.2, у образца № 1 объем микропор вырос почти в три раза по сравнению с аналогичной характеристикой образца исходной глины, при этом значения удельной поверхности и суммарного объема микро- и мезопор почти не изменились.

**Таблица 2.2**

Текстурные характеристики образцов исходных и Cu-содержащих модифицированных алюмосиликатов месторождения Поляна в зависимости от типа гидролизующего агента

Образец	Гидролизующий агент	Текстурные характеристики			
		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
Исходная глина	-	64	0,081	0,008	4,1
1	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	74	0,075	0,022	4,0
2	NaOH	66	0,060	0,017	4,0
3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60	0,062	0,015	4,1
4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	57	0,065	0,014	4,1

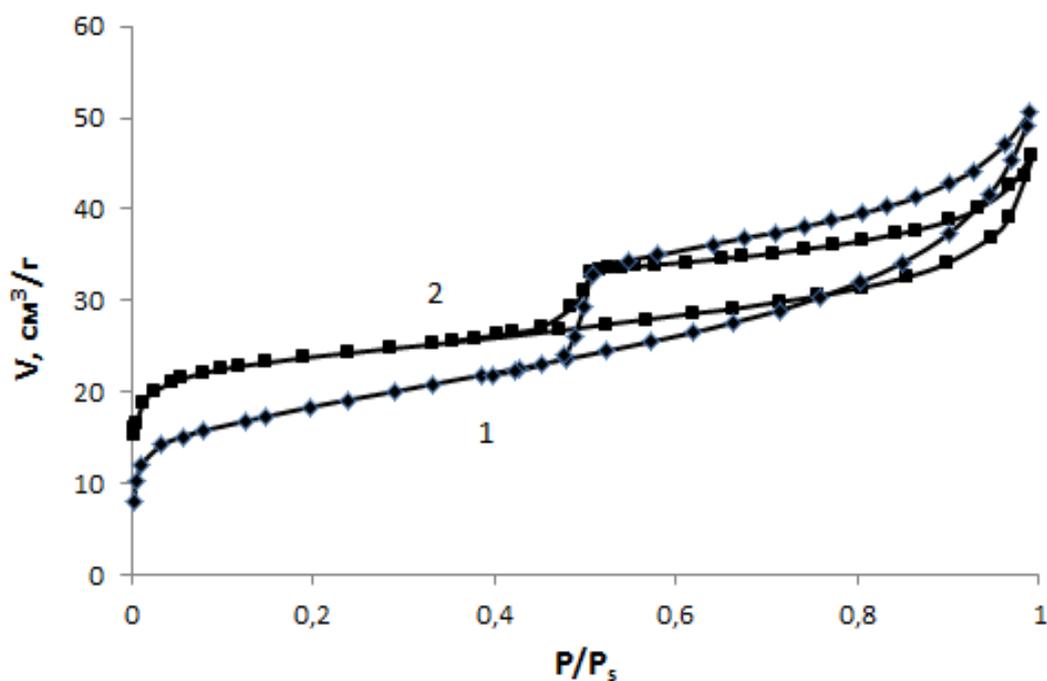
(Условия получения: концентрации нитратов алюминия и меди 0,2 М, OH<sup>-</sup>:Me<sup>n+</sup> = 1, температура прокаливании 500 °С)

Использование для приготовления пилларирующего раствора карбонатов аммония и натрия привело к снижению значений  $S_{уд}$  и  $V_s$  у модифицированных образцов глины по сравнению с исходным, при этом объем микропор у образцов № 3 и № 4 увеличился, но в меньшей степени, чем у образца № 1. Возможно, что при осуществлении гидролиза карбонатами натрия и аммония в растворе помимо гидроксокомплексов образуются и гидрокарбонаты, которые в меньшей степени обладают пилларирующей способностью. В результате этого, объем микропор у модифицированных образцов № 3-4 несколько ниже по сравнению с образцами № 1-2, где были использованы растворы аммиака и гидроксида натрия в качестве гидролизующих агентов.

Необходимо отметить, что независимо от типа гидролизующего агента, использованного для приготовления пилларирующего раствора, значения среднего диаметра мезопор, как у исходной глины, так и у модифицированных образцов остались практически постоянными и составили 4,0-4,1 нм.

В качестве примера, на рис. 2.4 приведены изотермы адсорбции азота на образце природной глины и Cu-содержащей форме при 77 К (гидролизующий агент – NaOH, соотношение  $OH^-:Me^{n+}=2$ ).

Видно, что изотерма адсорбции азота на модифицированном образце в области низких значений относительного давления имеет более выпуклую конфигурацию и лежит несколько выше изотермы, соответствующей образцу исходной глины, что говорит об увеличении объема микропор в образце после его модифицирования.



**Рис. 2.4.** Изотермы адсорбции азота на природном и модифицированном образцах алюмосиликатов при 77 К: 1 – исходная глина; 2 – Cu-содержащая форма

### 2.2.2. Влияние соотношения $\text{OH}:\text{Me}^{n+}$ и концентрации растворов на пористую структуру материалов

В дальнейшей серии экспериментов модифицирование природной глины проводили, используя для приготовления пилларирующих растворов в качестве гидролизующих агентов NaOH и  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Взаимосвязь текстурных параметров Cu-форм глины и условий модифицирования представлена в табл. 2.3 (гидролизующий агент – NaOH) и 2.4 (гидролизующий агент –  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).

При использовании NaOH, в качестве гидролизующего агента, увеличение соотношения  $\text{OH}:\text{Me}^{n+}$  от 1 до 2 при приготовлении пилларирующего раствора привело к росту  $S_{\text{уд}}$  на 30 % за счет роста объема микропор в 1,5 раза. Изменения объема мезопор при этом не происходило.

**Таблица 2.3**

Текстурные характеристики Cu-содержащего слоистого алюмосиликата месторождения Поляна в зависимости от условий модифицирования (гидролизующий агент NaOH)

№ обр.	Сод-е Cu в обр-це, мас. %	Условия получения			Текстурные характеристики		
		$C_{\text{NaOH}}$ , М	$\text{OH}^-:\text{Me}^{\text{n}+}$	$T_{\text{прок.}}$ , °C	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{\text{ми}}$ , см <sup>3</sup> /Г
1	0,13	0,2	1	500	66	0,06	0,02
2	-	0,2	1,5	500	73	0,06	0,02
3	0,26	0,2	2	500	84	0,07	0,03
4	0,26	0,2	2	600	67	0,06	0,02

**Таблица 2.4**

Текстурные характеристики образцов Cu-содержащего слоистого алюмосиликата месторождения Поляна в зависимости от условий получения (гидролизующий агент  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

№ обр.	Условия получения			Текстурные характеристики		
	$C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ , М	$\text{OH}^-:\text{Me}^{\text{n}+}$	$T_{\text{прок.}}$ , °C	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{\text{ми}}$ , см <sup>3</sup> /Г
1	0,2	1	400	97	0,08	0,04
2	0,2	1	500	72	0,06	0,02
3	0,2	1	600	62	0,07	0,02
4	0,4	1	400	87	0,08	0,03
5	0,4	1,5	400	89	0,07	0,02
6	0,4	2	400	95	0,11	0,02
7	0,4	1	500	69	0,06	0,02

Таким образом, увеличение соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  приводит к образованию крупных гетероядерных гидроксокомплексов алюминия и меди и, соответственно, улучшению текстурных параметров материала. При введении глины в пилларирующий раствор объемные гетероядерные катионы, внедряясь в межслоевое пространство алюмосиликатных слоев, способствуют значительному набуханию глины, и как следствие, увеличению межслоевого расстояния. При термообработке образца происходит разложение гидроксокомплексов до оксидов и фиксирование алюмосиликатных слоев образуемыми оксидами, что и приводит к росту объема микропор.

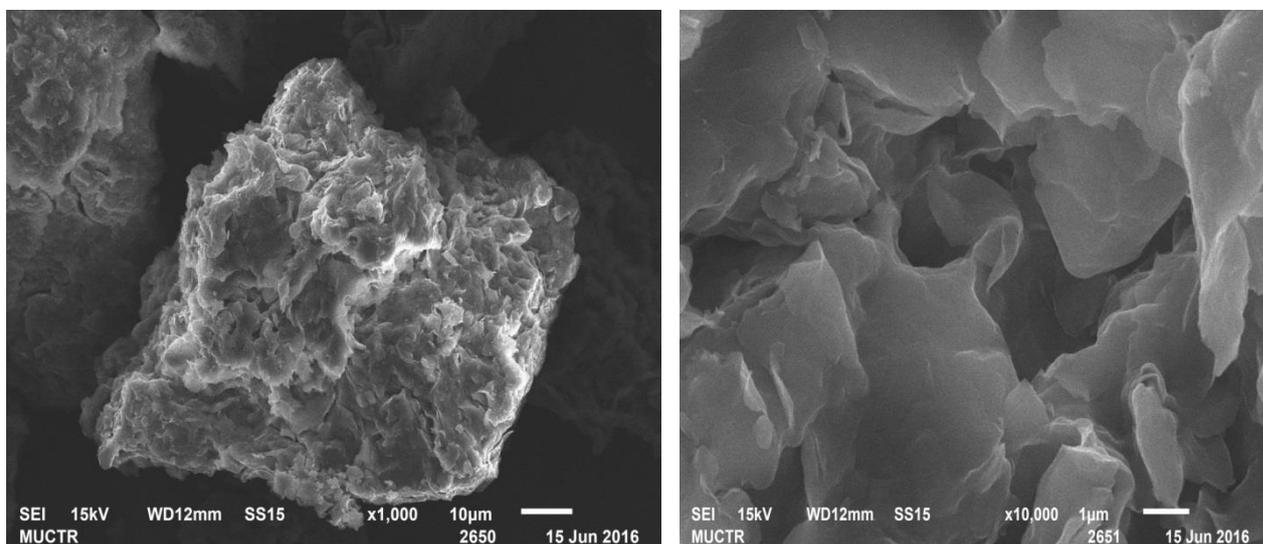
Результаты экспериментов, приведенные в табл. 2.4, свидетельствуют, что при использовании аммиачного раствора, в качестве гидролизующего агента, образец с наибольшим объемом микропор можно получить, применяя более разбавленные растворы с соотношением  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  равном 1 на стадии приготовления пилларирующего раствора и с последующей термообработкой образца при 400 °С.

В случае применения раствора аммиака в качестве гидролизующего агента, по-видимому, образующиеся в растворе в условиях эксперимента гидроксокомплексы неустойчивы, так как уже при соотношении  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}=1,5$  наблюдается образование частиц твердой фазы с выпадением гелеобразного осадка. При этом лишь часть полигидроксокатионов остается в растворе и участвует в ионном обмене с катионами глины, а гелеобразные частицы твердой фазы адсорбируются на внешней поверхности частиц глины и затрудняют ионный обмен. Следует отметить, что в этом случае имеет место, существенное развитие объема мезопор, как наблюдали у образца № 6.

Повышение температуры прокаливания образцов от 400 до 600 °С способствовало снижению объема микропор без изменения объема мезопор, удельная поверхность при этом уменьшилась в 1,5 раза.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, в модифицированной глине, полученной с использованием гидроксида натрия в качестве гидролизующего агента при приготовлении пилларирующего раствора, содержание меди возросло с увеличением степени гидролиза (соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ ), табл. 2.3. В образцах, модифицированных с применением раствора аммиака, содержание меди не зависело от количества гидролизующего агента и составило 0,17 мас. % .

В целом, рост сорбционного объема пор обусловлен не только образованием микропор в результате пилларирования, но и дополнительным образованием мезопор между неупорядоченными фрагментами слоёв глины, сформированными вследствие разрушения пластинчатых частиц во время ионного обмена и последующей термообработки. По результатам сканирующей электронной микроскопии слоистый алюмосиликат представляет собой агломераты размером 50-100 мкм, сформированные пластинками неправильной формы от 1 до 10 мкм, после модифицирования размер агломератов уменьшается в несколько раз (рис. 2.5).



**Рис. 2.5.** Электронно-микроскопические снимки пилларированного слоистого алюмосиликата при увеличении в 1000 и 10000 раз

При использовании смеси ионов алюминия и кобальта, наблюдалась та же тенденция, что и в смеси ионов алюминия и меди. Пилларирующий

эффект (увеличение удельной поверхности и объема микропор) по отношению к исходным алюмосиликатам любого состава также зависит от типа гидролизующего агента, использованного при приготовлении модифицирующего раствора. Как видно из табл. 2.5, эти характеристики возрастают при использовании различных гидролизующих агентов в следующей последовательности:  $\text{NaOH} < \text{Na}_2\text{CO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 < \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (при соотношении  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}=1:1$ ). Худший результат с точки зрения развития объема микропор проявили глины, модифицированные раствором, подвергнутым гидролизу с помощью гидроксида натрия, поскольку при таком соотношении  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  образование крупных полигидроксикомплексов алюминия невозможно. Содержащиеся в системе гидроксикомплексы алюминия с низкой степенью полимеризации, по-видимому, не способны сильно раздвинуть алюмосиликатные слои глины, что в свою очередь приводит к незначительному увеличению удельной поверхности.

Лучшие результаты были достигнуты при модифицировании глин растворами, гидролизованного гидратом аммиака. В этом случае, содержащиеся в растворе катионы  $\text{Co}^{2+}$ , способны образовывать в растворе различные по составу комплексные соединения с аммиаком, которые попадая в межслоевое пространство глины, при прокаливании теряют аммиак и образуют дополнительные кобальтовые оксидные столбцы [336].

Как показали исследования, дальнейший гидролиз исходного раствора до соотношений  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  выше единицы возможен не для всех систем. В этих условиях при титровании карбонатными растворами в осадок выпадали различные по составу гидрокарбонаты кобальта; а при титровании гидратом аммиака – малорастворимые аммиакаты трехвалентного кобальта.

При использовании в качестве гидролизующего агента гидроксида натрия система оставалась гомогенной вплоть до соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ , равного 2,4.

Таблица 2.5

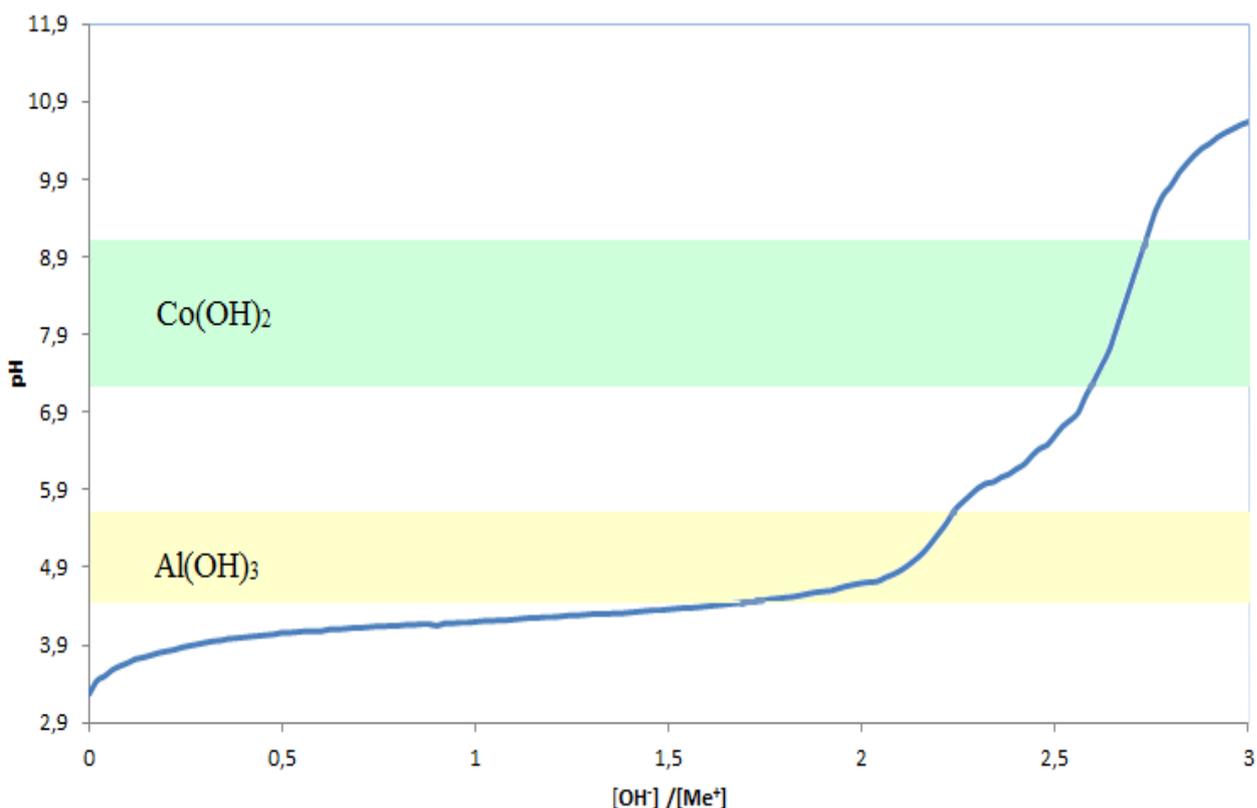
Текстурные характеристики слоистых алюмосиликатов в зависимости от типа гидролизующего агента и состава исходного сырья

№	Образец	Гидролизующий агент	Текстурные характеристики		
			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г
1	T <sub>исх</sub>	-	74	0,07	0,02
2	T <sub>Co</sub>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	145	0,08	0,06
3	T <sub>Co</sub>	NaOH	98	0,06	0,04
4	T <sub>Co</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	128	0,07	0,06
5	T <sub>Co</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	140	0,08	0,06
6	Π <sub>исх</sub>	-	72	0,09	0,01
7	Π <sub>Co</sub>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	83	0,07	0,02
8	Π <sub>Co</sub>	NaOH	75	0,07	0,02
9	Π <sub>Co</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75	0,06	0,02
10	Π <sub>Co</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	72	0,07	0,02
11	Л <sub>исх</sub>	-	32	0,08	0
12	Л <sub>Co</sub>	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	30	0,12	0
13	Л <sub>Co</sub>	NaOH	33	0,09	0
14	Л <sub>Co</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	31	0,09	0
15	Л <sub>Co</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29	0,09	0

Условия получения: OH<sup>-</sup>/Me<sup>n+</sup>=1/1, T<sub>гидр.</sub>=25 °С, T<sub>и.о.</sub>=25 °С, T<sub>пр.</sub>=400 °С.

Как видно из кривой титрования (рис. 2.6), рН в точке 2:1 составляет величину порядка 4,7-4,9, что соответствует образованию полигидросокомплексов с 5-10 атомами алюминия (рис.1.4). Дальнейший гидролиз выше соотношения OH<sup>-</sup>:Me<sup>n+</sup>=2,4, до соотношений OH<sup>-</sup>:Me<sup>n+</sup>=3:1, приводит, сначала к выпадению осадка гидроксида алюминия, а затем к выпадению осадка гидроксида кобальта.

При увеличении соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  от 1 до 2 в результате пилларирования с использованием NaOH объем микропор у модифицированных образцов Таганской и Полянкой глин вырос в два раза, кобальт также способен образовывать с алюминием гетероядерные гидроксокомплексы, подобно ионам меди.

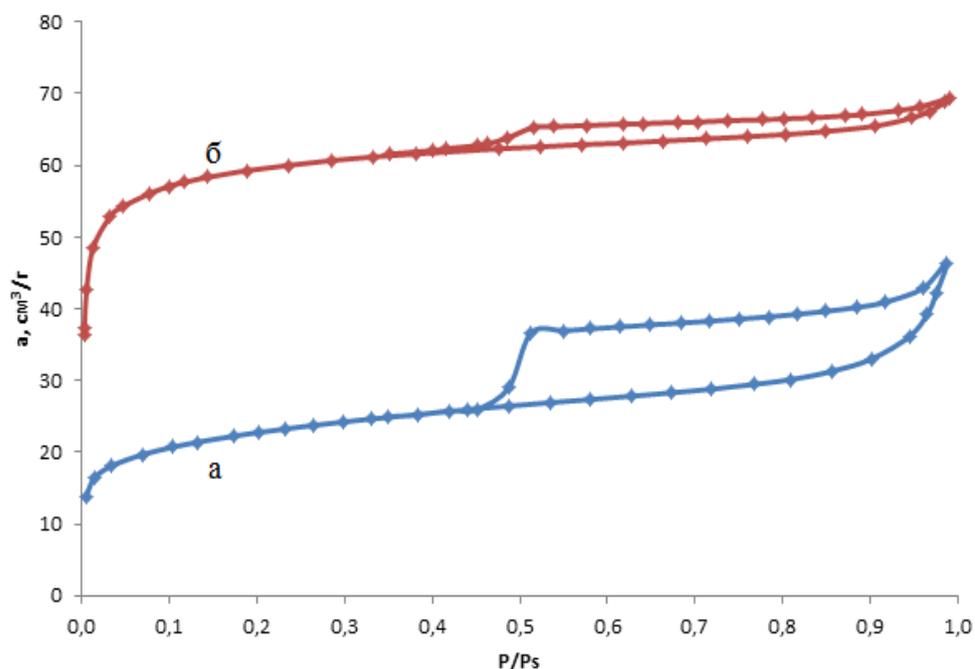


**Рис. 2 6.** Кривая потенциометрического титрования системы  $\text{Al}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  раствором NaOH

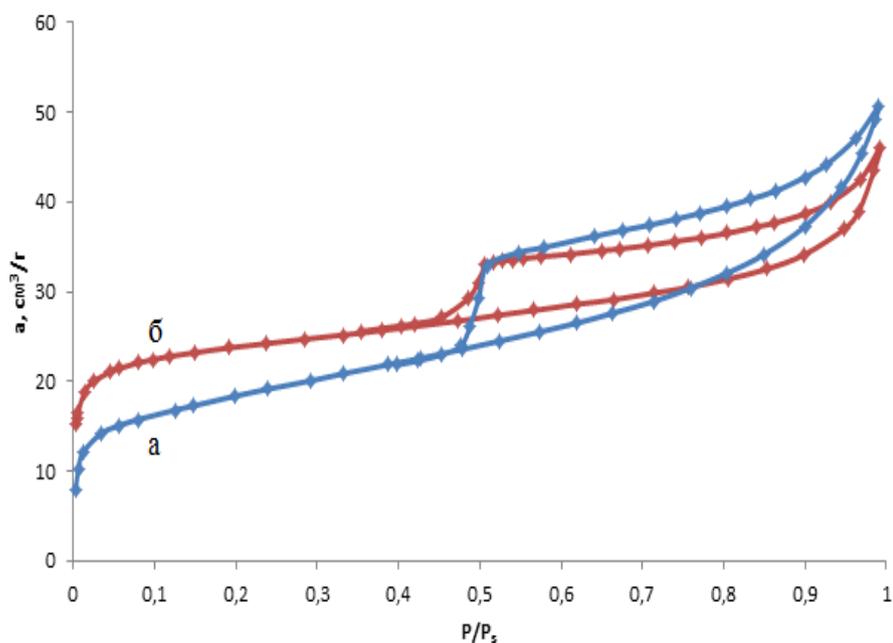
Исходя из полученных данных, видно, что важнейшими факторами, влияющими на текстурные характеристики модифицированной глины, являются тип гидролизующего агента и соотношение  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$  при приготовлении раствора для ионного обмена; от этих факторов зависят форма и размер полигидроксокатионов, как основы будущих пилларов, фиксирующих межслоевое расстояние в структуре глины. Гидроксид натрия является более предпочтительным гидролизующим агентом с точки зрения влияния на текстуру глин в процессе модифицирования.

### 2.2.3. Влияние состава природного слоистого алюмосиликата на текстурные параметры пилларированных материалов

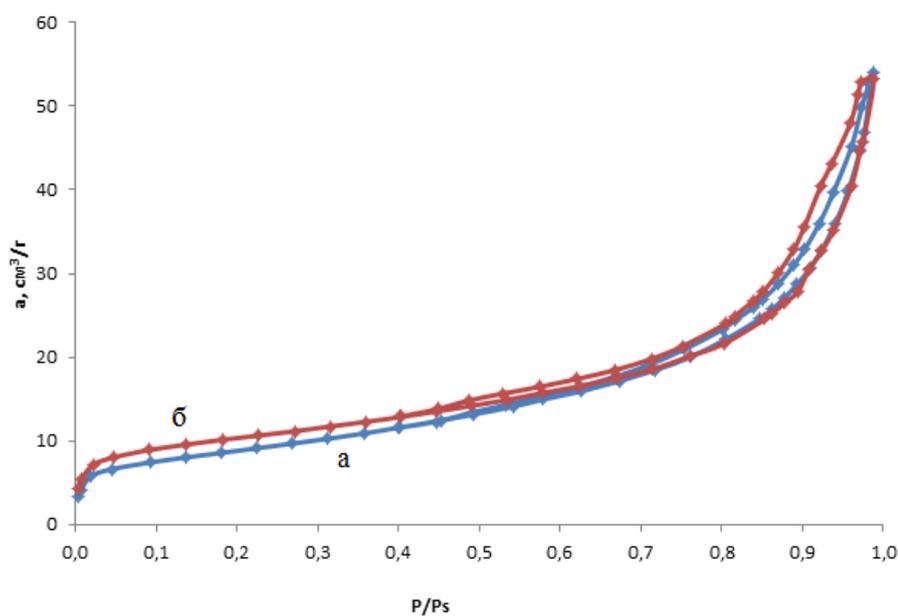
В зависимости от содержанием монтмориллонита в природном алюмосиликате материал по-разному подвергается пилларированию. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на исходных и модифицированных глинах и текстурные параметры представлены на рис. 2.7-2.9. и табл. 2.5. Как видно из данных, наибольший эффект был достигнут при модифицировании алюмосиликата с максимальным содержанием монтмориллонита в своем составе. Изотерма на исходном образце Таганской глины имела выпуклую форму, после модификации адсорбция азота в начальной области изотермы выросла в 3 раза, что свидетельствует об увеличении объема микропор у модифицированного образца. Узкий гистерезис на изотерме свидетельствует о наличии небольшого количества мезопор в образце после модифицирования.



**Рис. 2.7.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на глинах Таганского месторождения: а)  $T_{исх}$ , б)  $T_{Со}$ .



**Рис. 2.8.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на глинах Полянского месторождения: а)  $\Pi_{исх}$ , б)  $\Pi_{Со}$ .



**Рис. 2.9.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на глинах Латненского месторождения: а)  $L_{исх}$ , б)  $L_{Со}$ .

Модифицирование глин Полянского месторождения привело к небольшому увеличению адсорбции азота в начальной области изотермы. Пилларирование Латненской каолиновой глины с содержанием

монтмориллонита 15 % не привело к изменению ее пористой структуры, изотермы адсорбции азота на образцах до и после модифицирования практически совпали.

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа, представленным в табл. 2.6., в образце Таганской глины произошло уменьшение содержания щелочных и щелочноземельных элементов и увеличилось содержание алюминия, что косвенно подтверждает образование алюминий-оксидных столбцов. У образцов Полянской и Латненской глин, также наблюдается снижение содержания Na, K, Ca и Mg, при этом содержание алюминия тоже снизилось, что можно объяснить разрушением в щелочной среде (на стадии ионного обмена) каолина и других минералов, входящих в состав этих глин. В образцах П<sub>Co</sub> и Т<sub>Co</sub> обнаружен кобальт в количестве 0,26 и 0,39 мас. %, соответственно. В образце Латненской глины после модифицирования кобальт не обнаружен.

**Таблица 2.6**

Элементный состав исходных и модифицированных алюмосиликатов, мас.%

Образец	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Fe	Co
Т <sub>исх</sub>	7,62	23,64	0,85	-	0,86	1,56	3,10	-
Т <sub>Co</sub>	9,33	13,85	0,14	-	0,05	1,03	1,77	0,39
П <sub>исх</sub>	8,89	24,98	0,32	2,28	0,56	1,17	3,39	-
П <sub>Co</sub>	8,20	15,16	0,07	1,20	0,03	0,83	2,22	0,26
Л <sub>исх</sub>	16,10	21,67	-	0,36	0,79	0,34	0,80	-
Л <sub>Co</sub>	14,70	17,67	0,42	0,21	0,42	0,29	0,71	-

Условия модифицирования: гидролизующий агент NaOH, OH<sup>-</sup>:Me<sup>n+</sup>=2:1, T<sub>гидролиза</sub> – 25 °С, T<sub>ионного обмена</sub> – 60 °С.

Таким образом, содержание кобальта, введенного в образец в процессе модифицирования, коррелирует с содержанием монтмориллонита в исходной глине.

#### **2.2.4. Влияние температуры прокаливания на параметры пористой структуры пилларированных алюмосиликатов**

Температура прокаливания образцов после их выдерживания в пилларирующем растворе, промывки и сушки является важным фактором, определяющим текстурные характеристики модифицированной глины.

Как видно на примере Таганского модифицированного алюмосиликата (табл. 2.7. и 2.9.) и Полянского (табл. 2.3. и 2.4.), с увеличением температуры прокаливания образцов от 400 до 600 °С их удельная поверхность и объем пор снизились примерно на 30 %, в основном за счет спекания микропор.

Согласно литературным данным [1], термообработка исходной глины при температуре выше 100 °С, сопровождаемая удалением межслоевой воды приводит к необратимому коллапсу (слипанию) слоев и ухудшению текстурных параметров. Однако, как видно из представленных данных табл. 2.8 и рис. 2.10, 2.11 в интервале температур прокаливания 70-500 °С значительных изменений параметров пористой структуры образцов исходной глины не наблюдалось.

**Таблица 2.7**

Текстурные характеристики модифицированного алюмосиликата Таганского месторождения в зависимости от температуры прокаливания

№	Температура прокаливания	Текстурные характеристики		
		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г
1	400°С	204	0,11	0,08
2	500°С	156	0,08	0,07
3	600°С	144	0,08	0,06

Условия получения: гидролизующий агент - NaOH, OH<sup>-</sup>:Me<sup>n+</sup>=2:1, T<sub>гидролиза</sub>=60 °С, T<sub>ионного обмена</sub> 60 °С.

Судя по результатам термического анализа [337], при 400°С из всех образцов удаляется вся физически сорбированная вода и небольшая часть

химически связанной воды. Повышение температуры до 500 °С приводит к дальнейшему дегидроксилированию поверхности монтмориллонита, и как следствие, к спеканию материала, сопровождаемого уменьшением объема межпакетных щелевидных пор.

**Таблица 2.8**

Текстурные характеристики непилларированного алюмосиликата Таганского месторождения в зависимости от температуры прокаливания

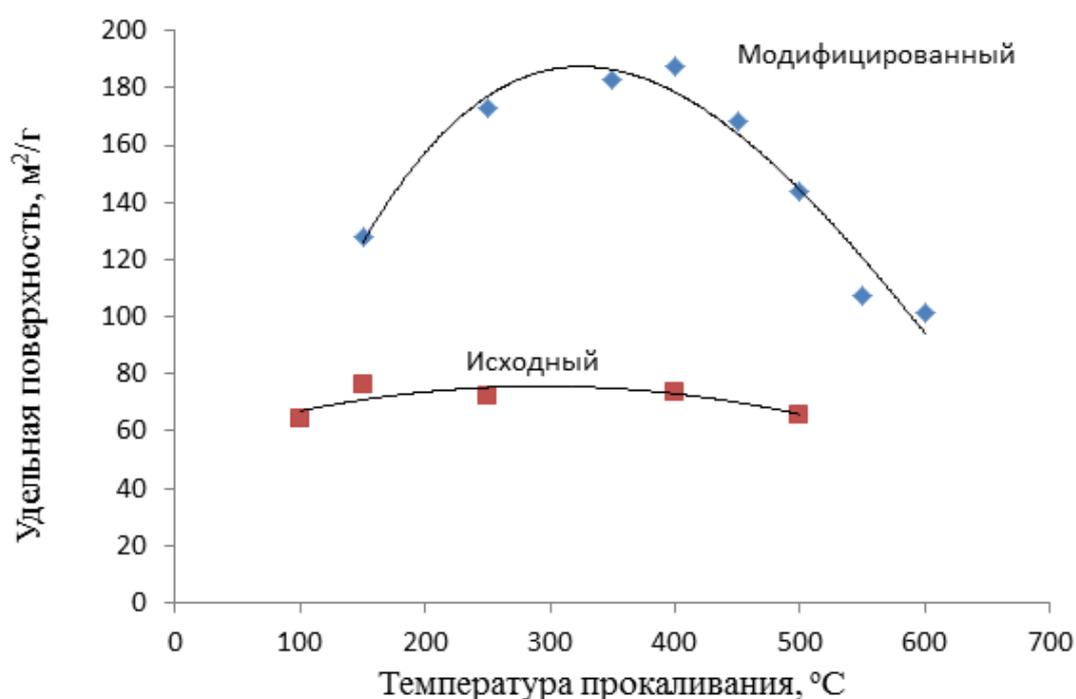
$T$ , °С	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /Г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /Г	$E_o$ , кДж/моль
70	65	0,062	0,031	12,74
100	64	0,064	0,031	13,38
150	72	0,061	0,034	13,09
400	74	0,072	0,035	12,44
500	66	0,063	0,032	11,72

**Таблица 2.9**

Текстурные характеристики модифицированного образца алюмосиликата Таганского месторождения в зависимости от температуры прокаливания

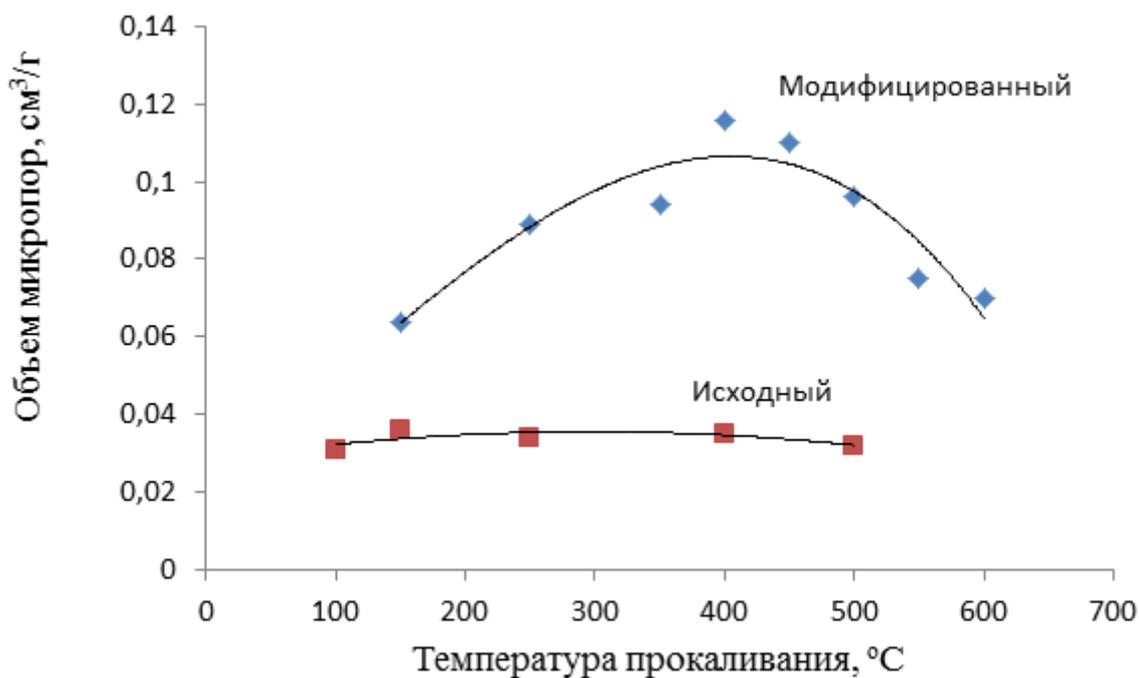
$T$ , °С	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /Г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /Г	$E_o$ , кДж/моль
150	128	0,082	0,064	15,63
250	173	0,098	0,089	16,85
350	183	0,100	0,094	16,79
400	187	0,116	0,095	16,49
450	168	0,110	0,086	16,28
500	144	0,096	0,076	17,18
550	108	0,075	0,058	15,60
600	101	0,070	0,052	15,94

Наибольшими значениями удельной поверхности и объемов пор обладали образцы исходного и модифицированного алюмосиликата, прокаленные при 400 °С. Для модифицированного образца зависимость удельной поверхности и объема микропор от температуры прокаливания носит экстремальный характер с максимумом при температуре 400 °С. Увеличение температуры до 600 °С сопровождается более глубоким дегидроксилированием поверхности, а также спеканием пор. Величина характеристической энергии адсорбции азота на исходном и модифицированном образцах практически не зависит от температуры прокаливания и находится в интервале 15,6-17,2 кДж/моль.

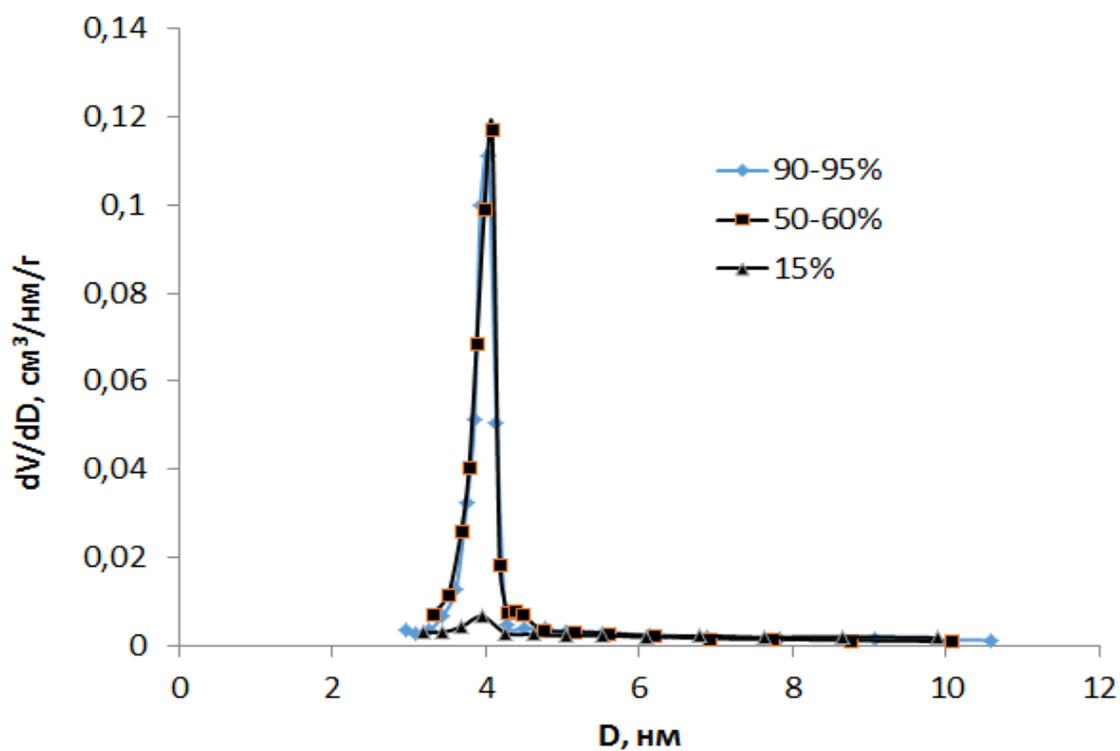


**Рис. 2.10.** Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность алюмосиликатов

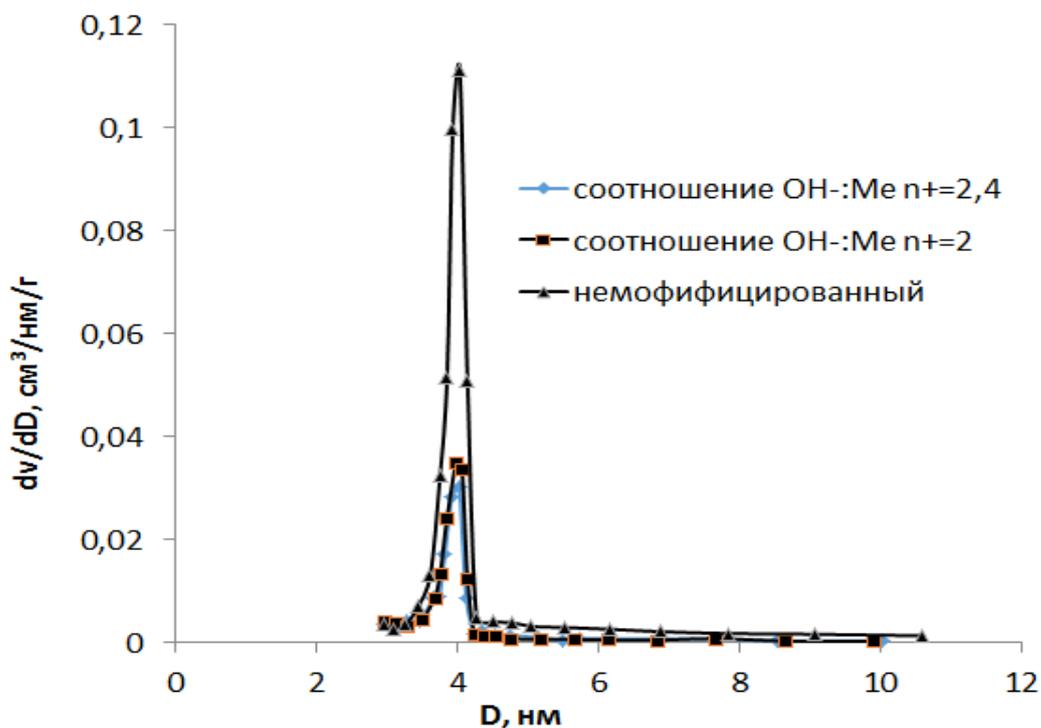
Независимо от состава природных алюмосиликатов и условий модифицирования средний диаметр мезопор всех образцов остается постоянным и варьирует в интервале 4,0-4,1 нм (рис. 2.12. и 2.13). Следует отметить, что объем мезопор в результате пилларирования снижается.



**Рис. 2.11.** Влияние температуры прокаливании на объем микропор алюмосиликатов



**Рис. 2.12.** Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам слоистых алюмосиликатов в зависимости содержания монтмориллонита в их составе



**Рис. 2.13.** Дифференциальные кривые распределения диаметров пор по размерам слоистых алюмосиликатов немодифицированного и в зависимости от соотношения  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$

Полученные результаты согласуются с данными работы [338], полученными для синтетических слоистых алюмосиликатов, для которых диаметр пор варьировал в интервале 3,5-3,9 нм.

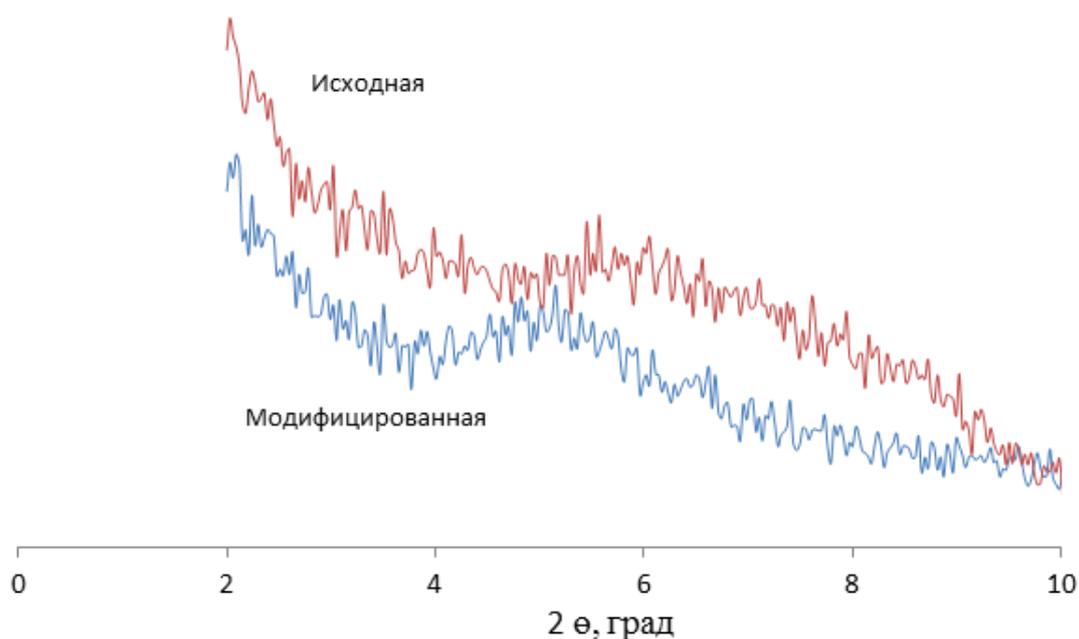
### 2.2.5. Исследование структуры слоистых алюмосиликатов

На дифрактограмме монтмориллонита присутствует пик в области малых углов рассеивания, отвечающий за расстояние между слоями алюмосиликата, которое составляет по разным источникам от 1,13 до 1,47 нм. После операции пилларирования это расстояние увеличивается до 1,9 нм [1, 20, 339-343]. Авторы работы [344] получили материал, содержащий кластеры оксида титана в межслоевом пространстве, базальное расстояние в котором составляет 4 нм.

Как показал рентгеноструктурный анализ, исходные образцы Таганской и Полянской глин, прошедшие термообработку при 500 °С являются

практически рентгеноаморфными в области малых углов. У модифицированных образцов  $\Pi_{\text{мод}}$  этот пик также отсутствует на дифрактограмме. У пилларированных образцов алюмосиликата Таганского месторождения, состоящих в основном из монмориллонита, этот пик имел место, например для  $T_{\text{Co}}$  рентгенограмма дана на рис. 2.14. Из дифрактограмм образцов  $T_{\text{мод}}$  было рассчитано межплоскостное расстояние, величина которого составила 1,68-1,72 нм для разных образцов.

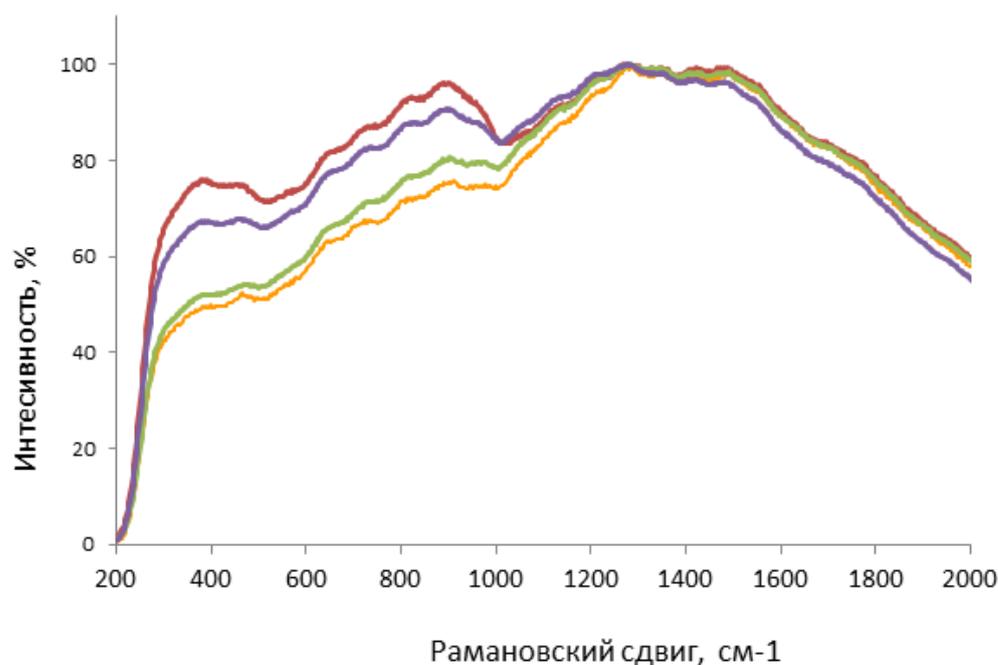
Об изменениях в структуре образцов глин Таганского и Полянского месторождений после модифицирования на качественном уровне свидетельствуют также спектры комбинационного рассеяния (рис. 2. 15). Чем больше содержание монмориллонита в исходной глине, тем больше разница в спектрах между исходным и модифицированным образцом, для Таганской глины - это нижняя и верхняя кривые соответственно.



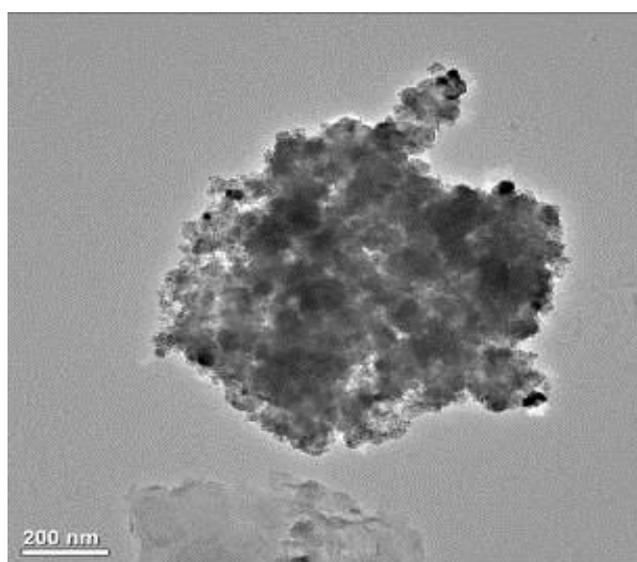
**Рис. 2.14.** Дифрактограммы исходного и модифицированного образцов глины Таганского месторождения после прокаливания при 500 °С

При анализе микроструктуры исходного алюмосиликата месторождения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

установлено, что кристаллы монтмориллонита имеют различную морфологию. Встречаются как облакообразные изометричные нанопленочные кристаллы монтмориллонита, так и ленточные, слоистые кристаллы. В результате пилларирования и расслоения монтмориллонита образуется фрагментированная структура, состоящая из мелких кристаллитов размером до 100 нм (рис. 2.16.).



**Рис. 2.15.** Спектры комбинационного рассеяния исходных и модифицированных образцов глин: кривые сверху вниз  $T_{Co}$ ,  $P_{Co}$ ,  $P_{исх}$ ,  $T_{исх}$ .



**Рис. 2.16.** ПЭМ снимок пилларированного слоистого алюмосиликата

### 2.3. Оптимизация условий пилларирования слоистых алюмосиликатов

Текстурные характеристики исходных образцов, их элементный состав и план эксперимента в реальном масштабе приведены в табл. 2.10, 2.11 и 2.12 соответственно. Обозначения 1,2,5,6 соответствуют номерам горизонтов месторождения Таганское. В табл. 2.13 и 2.14 представлены текстура и состав модифицированных в соответствии с планом образцов алюмосиликатов.

**Таблица 2.10**

Текстурные характеристики алюмосиликатов Таганского месторождения

Образец	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	$V_s,$ см <sup>3</sup> /г	$W_o,$ см <sup>3</sup> /г	$V_{ме},$ см <sup>3</sup> /г	$E_o,$ кДж/моль
1 <sub>исх</sub>	56	0,077	0,024	0,053	11,20
2 <sub>исх</sub>	52	0,050	0,022	0,028	11,81
5 <sub>исх</sub>	71	0,072	0,032	0,040	9,72
6 <sub>исх</sub>	68	0,074	0,030	0,044	11,63

**Таблица 2.11**

Элементный состав алюмосиликатов Таганского месторождения (мас. %).

№ обр.	O	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Ti	Fe	Co
1 <sub>исх</sub>	59,41	9,69	22,35	1,10	0,24	1,53	1,81	0,11	1,26	0,00
2 <sub>исх</sub>	56,14	6,53	25,49	0,59	0,05	1,18	1,39	0,61	7,86	0,00
5 <sub>исх</sub>	55,92	9,38	26,89	0,64	0,03	1,34	2,10	0,03	3,10	0,00
6 <sub>исх</sub>	57,62	8,82	24,78	0,41	0,07	1,35	1,86	0,00	5,09	0,00

Видно, что исходные образцы алюмосиликатов имели близкие текстурные характеристики. Из данных рентгенофлуоресцентного анализа следует, что во всех образцах Таганской глины, отобранных для

исследования, кроме щелочных и щелочноземельных металлов присутствуют титан и железо. По содержанию железа образцы существенно отличались друг от друга, его содержание варьировало в интервале от 1 до 8 мас. %.

**Таблица 2.12**

План эксперимента в реальном масштабе

№ обр	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>	x <sub>6</sub>	x <sub>7</sub>	x <sub>8</sub>	x <sub>9</sub>	x <sub>10</sub>	x <sub>11</sub>	y
1	11/2	25	1,8	5	75	48	85	1	450	0	1	0,053
2	12/1	25	1,8	5	25	48	85	3	550	4	2	0,054
3	11/2	65	1,8	5	25	0	85	3	450	8	5	0,090
4	12/1	65	1,8	5	75	0	85	1	550	14	6	0,049
5	11/2	25	2,2	5	75	0	25	1	550	4	5	0,051
6	12/1	25	2,2	5	25	0	25	3	450	0	6	0,059
7	11/2	65	2,2	5	25	48	25	3	550	14	1	0,068
8	12/1	65	2,2	5	75	48	25	1	450	8	2	0,047
9	11/2	25	1,8	15	75	48	25	3	550	8	6	0,055
10	12/1	25	1,8	15	25	48	25	1	450	14	5	0,080
11	11/2	65	1,8	15	25	0	25	1	550	0	2	0,035
12	12/1	65	1,8	15	75	0	25	3	450	4	1	0,067
13	11/2	25	2,2	15	75	0	85	3	450	14	2	0,054
14	12/1	25	2,2	15	25	0	85	1	550	8	1	0,076
15	11/2	65	2,2	15	25	48	85	1	450	4	6	0,071
16	12/1	65	2,2	15	75	48	85	3	550	0	5	0,070

В процессе пилларирования природного глины у всех модифицированных образцов произошло существенное изменение их текстурных характеристик по сравнению с исходными образцами и, прежде

всего, увеличение объема микропор (в 2-3 раза) и удельной поверхности. Суммарный сорбционный объем пор, у 50% образцов не изменился, а у остальных увеличился в 1,2-1,6 раза. Объем мезопор, рассчитанный как разность  $V_s$  и  $W_o$ , у модифицированных образцов снизился в 1,5-3 раза. Следует отметить, что у природной глины присутствуют микропоры, однако их объем составляет 30-40% от общего сорбционного объема пор. Модифицированные образцы обладают преимущественно микропористой структурой, на долю объема микропор приходится 70-80% суммарного объема пор.

На рис. 2.17. приведены изотермы адсорбции азота при 77 К на природном и модифицированном алюмосиликате в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича, которое удовлетворительно описывает экспериментальные данные, его преимущественно использовали для расчета объема микропор и  $E_o$ .

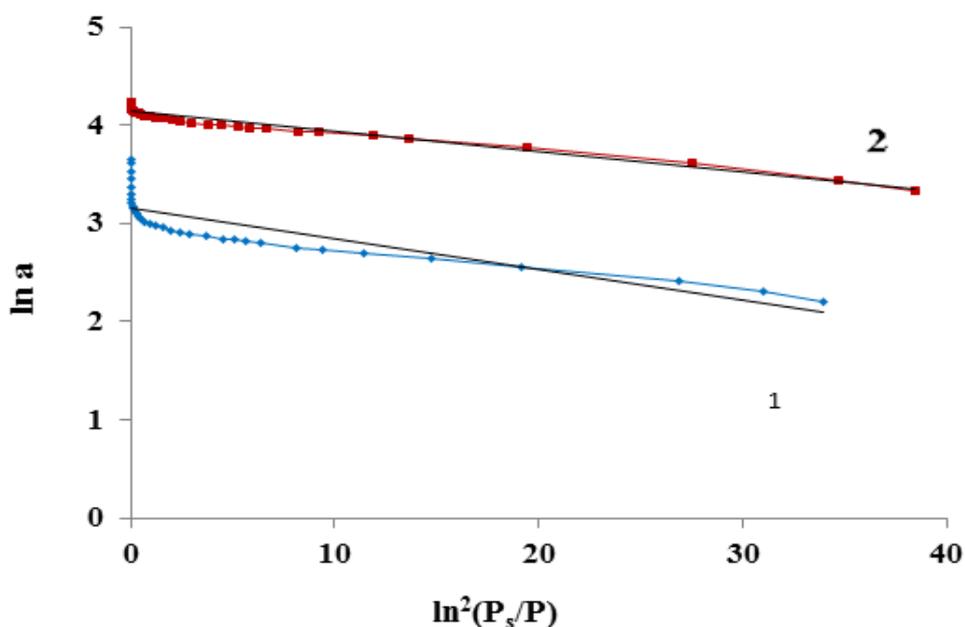
**Таблица 2.13**

Текстурные характеристики пилларированных глин

Образец	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	$V_s,$ см <sup>3</sup> /г	$W_o,$ см <sup>3</sup> /г	$V_{ме},$ см <sup>3</sup> /г	$E_o,$ кДж/моль
1	111	0,083	0,053	0,030	14,0
2	116	0,078	0,054	0,024	14,4
3	188	0,106	0,090	0,016	13,7
4	103	0,068	0,049	0,019	13,6
5	106	0,067	0,051	0,016	14,1
6	127	0,090	0,059	0,031	14,7
7	140	0,088	0,068	0,020	14,0
8	97	0,063	0,047	0,016	14,2
9	116	0,078	0,055	0,023	14,2

10	165	0,094	0,080	0,014	14,5
11	73	0,055	0,035	0,020	13,0
12	143	0,100	0,067	0,033	13,4
13	116	0,070	0,054	0,016	14,3
14	157	0,088	0,076	0,012	15,8
15	147	0,090	0,071	0,019	14,1
16	146	0,091	0,070	0,021	14,8

Характеристическая энергия адсорбции азота на модифицированных образцах по сравнению с исходными возросла в 1,3-1,5 раза, что свидетельствует об усилении адсорбционной способности полученных материалов.



**Рис. 2.17.** Изотермы адсорбции азота при 77 К на природном алюмосиликате (1) и модифицированном образце (2) в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 2.14), во всех образцах Таганской глины, подвергнутых пилларированию, произошло

уменьшение содержания натрия, кальция и магния по сравнению с исходными образцами.

**Таблица 2.14**

Элементный состав пилларированных алюмосиликатов Таганского месторождения (мас. %)

№ обр	O	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Ti	Fe	Co
1	62,03	13,49	20,43	0,28	0,15	0,03	1,33	0,08	1,00	1,18
2	56,78	10,19	22,82	0,14	0,01	0,21	1,13	0,57	8,01	0,07
3	60,07	10,45	23,75	0,37	0,28	0,14	1,27	0,43	2,93	0,18
4	58,01	12,22	21,18	0,26	0,08	0,03	1,32	0,44	5,50	0,45
5	62,04	11,96	22,65	0,14	0,04	0,18	1,22	0,24	1,26	0,27
6	60,42	12,82	20,22	0,28	0,00	0,16	1,29	0,45	4,28	0,08
7	61,30	13,99	20,72	0,30	0,19	0,05	1,48	0,26	1,19	0,52
8	56,46	10,36	24,39	0,01	0,05	0,17	1,01	0,33	6,93	0,29
9	59,20	12,67	20,14	0,06	0,21	0,00	1,36	0,33	5,54	0,47
10	58,86	11,24	24,85	0,14	0,13	0,21	1,72	0,16	2,20	0,40
11	58,17	10,14	21,90	0,00	0,37	0,02	1,33	0,77	7,27	0,03
12	62,11	15,20	18,30	0,42	0,29	0,09	1,68	0,44	0,95	0,52
13	59,85	11,64	22,29	0,00	0,03	0,00	1,06	0,00	4,49	0,64
14	62,17	13,59	21,14	0,52	0,11	0,00	1,49	0,04	0,83	0,11
15	59,11	13,54	20,40	0,35	0,11	0,10	1,41	0,19	4,72	0,00
16	59,94	12,92	21,99	0,07	0,15	0,00	1,40	0,14	2,89	0,50

Содержание кремния также имело тенденцию к снижению, содержание алюминия увеличилось, количество железа в модифицированных образцах в основном снизилось, но в ряде случаев сохранилось на прежнем уровне. Ионы железа присутствует в составе алюмосиликатов в двух видах: изоморфное в октаэдрическом слое и ионообменное между алюмосиликатными слоями. В результате ионного обмена выходят в раствор ионы железа из межслоевого пространства. Количество кобальта в модифицированных образцах находится в интервале от 0 до 1,18 мас.%<sup>2</sup>.

Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на выбранный критерий был проведен факторный анализ результатов. Дисперсия воспроизводимости результатов определения  $W_o$  была найдена по повторным опытам и составила 0,003 см<sup>3</sup>/г.

Эффекты факторов, варьируемых на двух уровнях, определены по формулам для линейных ортогональных планов, результаты факторного анализа представлены в табл. 2.15, здесь же приведены средние значения критерия оптимизации для четырёх уровней факторов  $x_{10}$  и  $x_{11}$ .

Из результатов следует, что при переходе с нижнего уровня к верхнему для факторов на двух уровнях имеет место положительный эффект в величине объема микропор практически для всех факторов за исключением двух:  $x_5$  (температура ионного обмена) и  $x_9$  (температура прокаливания).

Рассчитанные значения  $t$ -критерия Стьюдента приведены в правом столбце табл. 2.15. Табличное значение критерия Стьюдента  $t_{0.05}(3)=3,18$  [331]. Таким образом, что в диапазоне исследования значимыми являются факторы  $x_1$ ,  $x_5$ ,  $x_7$  и  $x_9$ . Оптимальные значения факторов составили: соотношение  $Al^{3+}:Co^{2+}$  12:1, температура гидролиза 65°C, соотношение  $OH^-:Me^{n+}$  2,2; соотношение  $Me^{n+}$ :г глины 15 ммоль/г, температура ионного обмена 25°C, продолжительность выдержки образца после ионного обмена 48 ч, температура сушки 85°C, время прокаливания 3 ч, температура прокаливания 450°C.

Таблица 2.15

## Результаты факторного анализа

Фактор	Уровни факторов		Эффект, см <sup>3</sup> /г	Значения <i>t</i> -критерия
	-1	+1		
соотношение Al <sup>3+</sup> :Co <sup>2+</sup> , $x_1$	11/2	12/1	+0,003	4,00
температура гидролиза, °C $x_2$	25	65	+0,001	1,33
соотношение OH:Me <sup>n+</sup> $x_3$	1,8	2,2	+0,001	1,33
соотношение Me <sup>n+</sup> :г глины, ммоль/г $x_4$	5	15	+0,002	2,67
температура ионного обмена, °C $x_5$	25	75	-0,005	6,67
время выдержки, ч $x_6$	0	48	+0,001	1,33
температура сушки, °C $x_7$	25	85	+0,003	4,00
время прокаливания, ч $x_8$	1	3	+0,002	2,67
температура прокаливания, °C $x_9$	450	550	-0,004	5,33
время выдержки комплекса, сут $x_{10}$	0	0	0,054	
	4	1	0,061	
	8	2	0,067	
	14	3	0,063	
состав глины $x_{11}$	1	0	0,066	
	2	1	0,048	
	5	2	0,073	
	6	3	0,059	

Анализ значимости различия между уровнями фактора  $x_{10}$ , проведённый с помощью множественного рангового критерия Дункана, показал, что на стадии гидролиза при значении времени выдержки комплекса, большим нуля, происходило увеличение объема микропор у пилларированных образцов.

Оптимальным временем выдержки комплекса, при котором достигается существенное увеличение объема микропор, является 8 суток. Четкой корреляции между содержанием примесных элементов (Fe, Mg, Ti) и значениями  $W_o$  не установлено. Однако образцы с наибольшим объемом микропор были получены при содержании железа в исходной глине не более 3 мас. %, при увеличении содержания Fe в горизонте наблюдалось снижение  $W_o$  у пилларированных образцов.

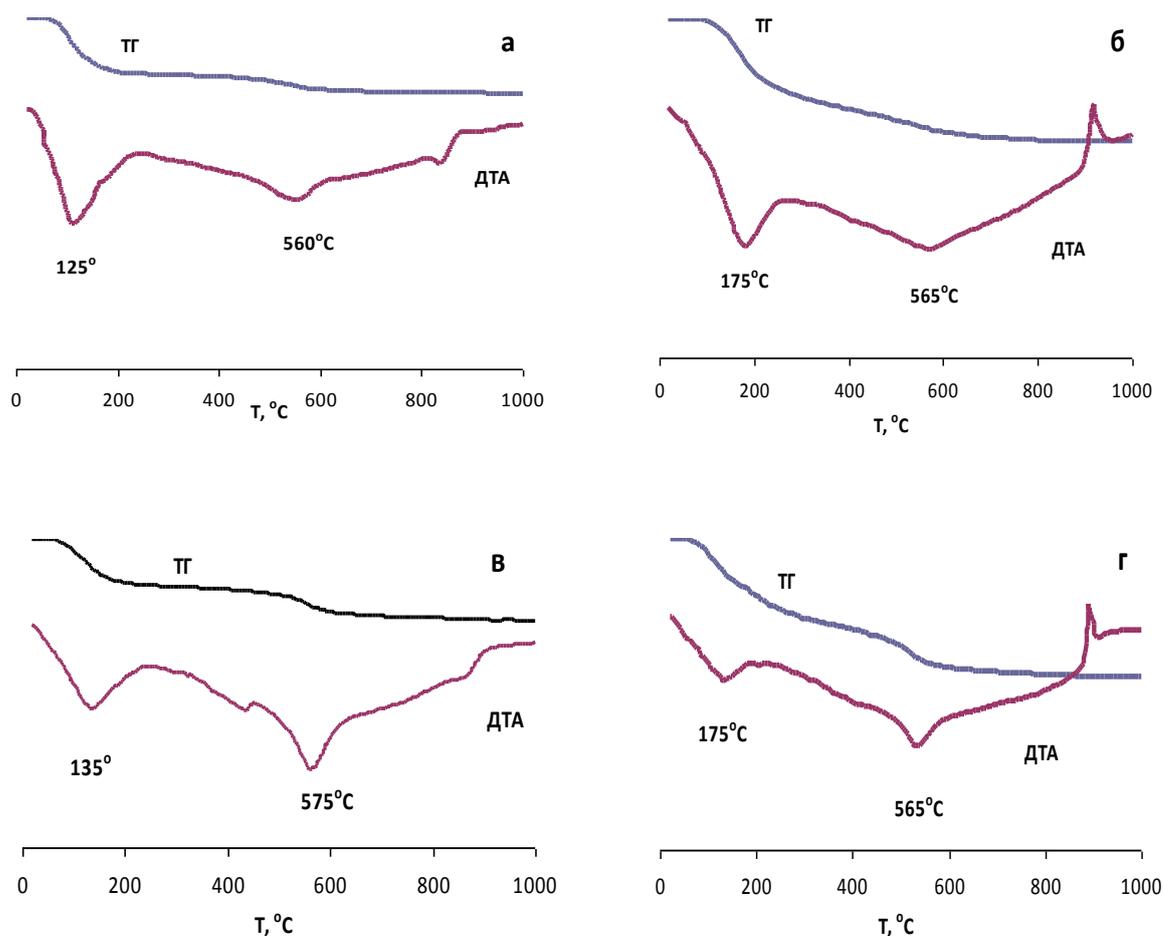
В полученных оптимальных условиях было проведено два эксперимента. В качестве исходного материала были взяты образцы глин горизонтов 1 и 5 с минимальным содержанием железа (1,26 и 3,10 мас. %, соответственно). В результате пилларирования в оптимальных условиях были получены образцы со значениями  $W_o$ , равными 0,110 и 0,079 см<sup>3</sup>/г для 1 и 5 горизонтов, соответственно. Наилучший результат показал образец при минимальном содержании железа в исходном алюмосиликате.

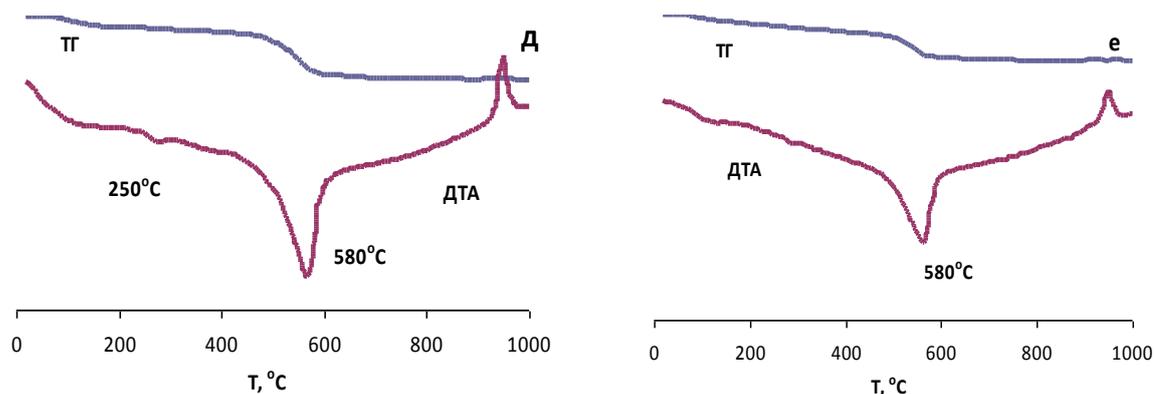
Таким образом, оптимальные условия получения пилларированных слоистых алюмосиликатов с наибольшим объемом микропор: соотношение  $Al^{3+}:Co^{2+}$  12:1, температура гидролиза 65°C, соотношение  $OH^-:Me^{n+}$  2,2; соотношение  $Me^{n+}$ :г глины 15 ммоль/г, температура ионного обмена 25°C, продолжительность выдержки образца после ионного обмена 48 ч, температура сушки 85°C, время прокаливания 3 ч, температура прокаливания 450°C, время выдержки комплекса после гидролиза 8 сут, использовать глину Таганского месторождения с минимальным содержанием железа.

## 2.4. Сорбционная способность слоистых алюмосиликатов относительно паров воды и стабильность пористой структуры

Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического исследования представлены на рис. 2.18. и в табл. 2.16. Анализ дериватограмм выявил у всех образцов наличие двух эндотермических эффектов. Первый из них низкотемпературный (125–175 °С) соответствует удалению физически адсорбированной воды. Второй пик высокотемпературный (560–580 °С) свидетельствует о дегидроксилировании алюмосиликатов. У Таганской и Полянской глин преобладает количество сорбционной воды, для каолиновой Латненской глины низкотемпературный пик практически отсутствует, преимущественная потеря массы образцов происходит за счет удаления гидроксильных групп.

Второй пик высокотемпературный (560–580 °С) свидетельствует о дегидроксилировании алюмосиликатов. У Таганской и Полянской глин преобладает количество сорбционной воды, для каолиновой Латненской глины низкотемпературный пик практически отсутствует, преимущественная потеря массы образцов происходит за счет удаления гидроксильных групп.





**Рис. 2.18.** Дериватограммы образцов исходных и пилларированных алюмосиликатов Таганского, Полянского и Латненского месторождений: а, б – Таганский исходный и пилларированный; в, г – Полянский исходный и пилларированный; д, е – Латненский исходный и пилларированный [337].

**Таблица 2.16**

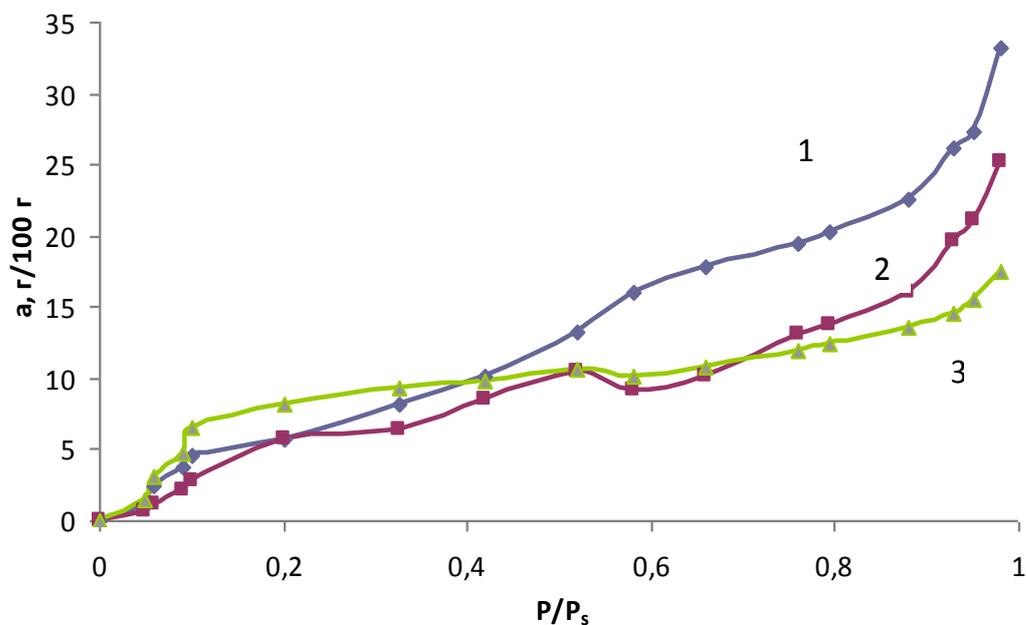
Обобщенные данные поведения алюмосиликатов при дегидратации

Образец	$T_{1 \text{ min}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_{\text{адс.}}, \text{мас. \%}$	$T_{2 \text{ min}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m_{\text{хим.}}, \text{мас. \%}$	$\Delta m_{\text{сумм.}}, \text{мас. \%}$
$T_{\text{исх}}$	125	11,4	560	3,0	14,4
$T_{\text{мод}}$	175	10,8	565	6,0	16,8
$P_{\text{исх}}$	135	6,0	575	4,0	10,0
$P_{\text{мод}}$	175	5,3	565	7,81	13,1
$L_{\text{исх}}$	250	2,8	580	9,2	12,0
$L_{\text{мод}}$	-	2,0	580	12,6	14,6

У всех пилларированных образцов пик удаления физически адсорбированной воды и пик дегидроксилирования приходились на 175 и 565 °С. В целом у всех образцов после модифицирования содержание воды немного увеличилось (~ на 2%), кроме того, наблюдается тенденция снижения количества адсорбированной воды и увеличения химически связанной. На основании дифференциально-термического анализа был

сделан вывод, что адсорбционной способностью по воде обладают преимущественно Таганская и Полянская монтмориллонитовые глины, каолиновая Латненская глина слабо сорбирует воду.

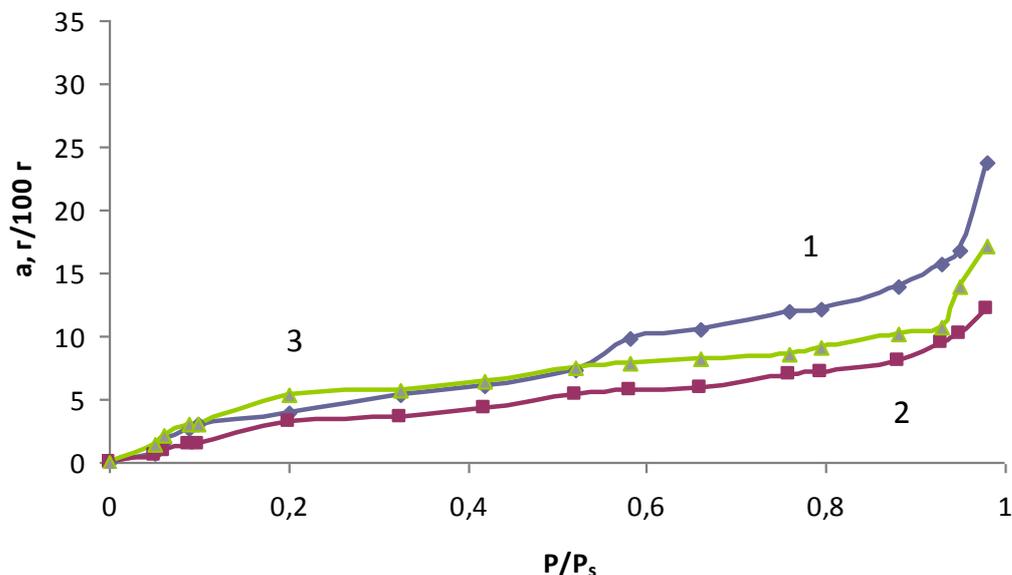
Изотермы адсорбции воды на исходном, исходном прокаленном при 500 °С и модифицированном образцах Таганского и Полянского месторождений приведены на рис. 2.19. и 2.20. Все изотермы относятся к II типу по классификации IUPAC, что характерно для адсорбентов с гидрофильными свойствами. На изотермах наблюдается рост адсорбции в области давлений насыщенных паров, близких к единице. Как видно из рисунков, сорбционная способность по воде исходных глин составляет 25-30 г/100 г при относительном давлении паров, близком к единице.



**Рис. 2.19.** Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С на образцах Таганского месторождения: 1 – исходный; 2 – исходный, прокаленный при 500 °С, 3 – пилларированный алюмосиликат

При гидратации монтмориллонита молекулы воды проникают в межслоевое пространство и могут существенно увеличивать межслоевое расстояние, обуславливая этим набухание материала. В результате пилларирования за счет образования микропор происходит увеличение

сорбции воды в начальной области изотермы при низких относительных давлениях.



**Рис. 2.20.** Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С на образцах глин Полянского месторождения: 1 – исходный; 2 – исходный, прокаленный при 500 °С, 3 – пилларированный алюмосиликат

Оксидные нанокластеры в межслоевом пространстве пилларированных алюмосиликатов фиксируют слои на определенном расстоянии, что существенно снижает сорбцию в области давлений, близких к единице и, соответственно, препятствует набуханию образцов. Худшими адсорбционными свойствами по воде в области низких относительных давлений обладали образцы исходных глин после прокалывания при 500 °С. Термообработка глин перед адсорбцией воды, приводит к деградации микропор, и соответственно, снижению сорбционной способности образцов.

В ходе экспериментов было обнаружено, что существенным недостатком пилларированных слоистых алюмосиликатов является нестабильность их микропористой структуры во влажной среде. После определения адсорбционной емкости по парам воды эксикаторным методом в течение 6 месяцев текстурные характеристики пилларированных образцов ухудшились: удельная поверхность и объем микропор снизились у Таганской

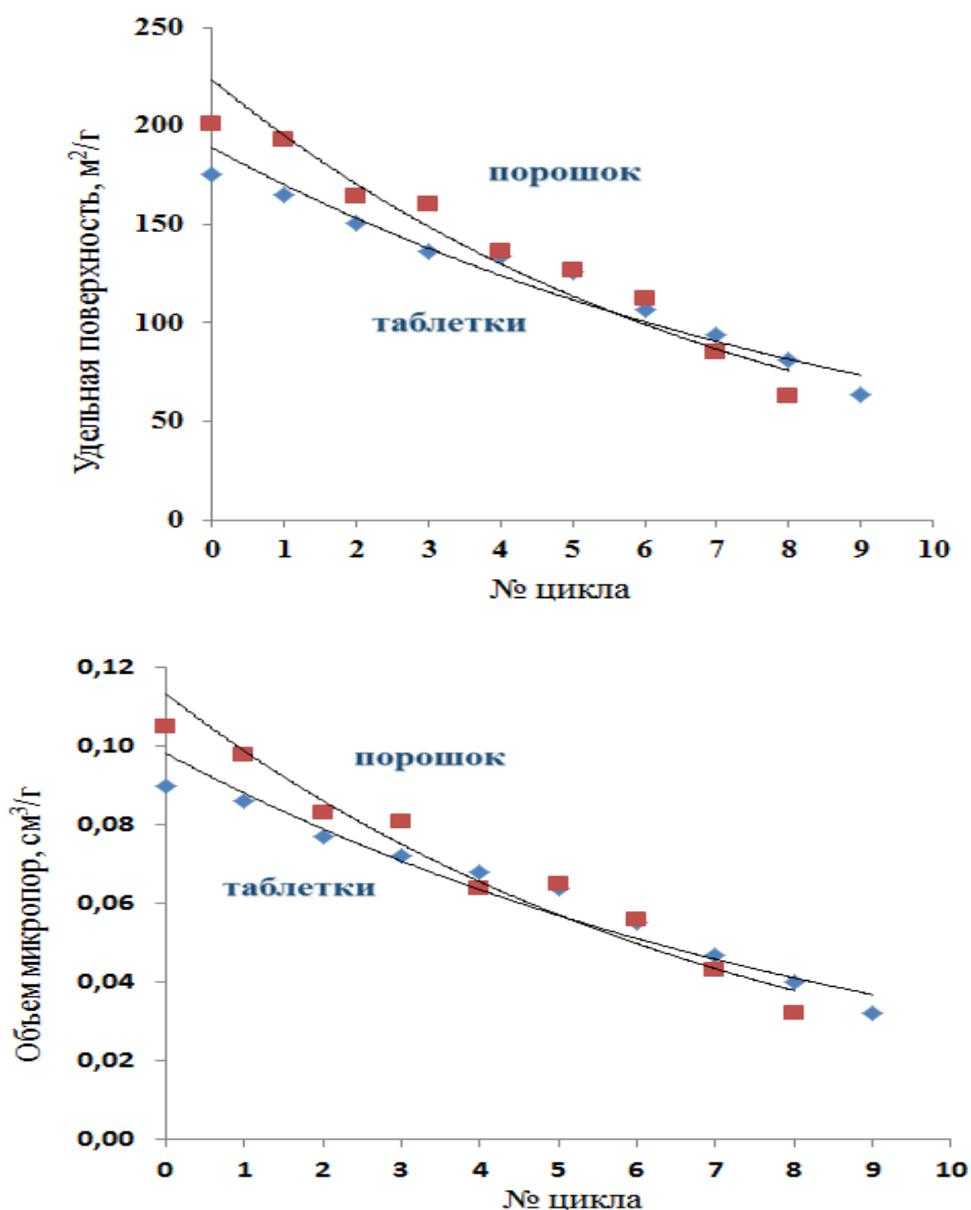
и Полянской глины в 3 и 2 раза, соответственно, по сравнению со свежеприготовленными образцами [345].

Изменения характеристик пористой структуры образцов на примере удельной поверхности модифицированного порошкообразного и сформованного методом таблетирования образцов после нескольких циклов адсорбции-десорбции паров воды представлены на рис. 2.21. В процессе исследований образцы выдерживали в эксикаторе над водой в течение 7 дней, а затем дегидратировали при 400 °С.

Из рисунка видно, что через 8-9 циклов адсорбции-десорбции паров воды удельная поверхность образцов снизилась в три раза, причем это относится как к порошкообразному, так и спрессованному образцам. Значения объема микропор также снизились в 2 раза, по сравнению со свежеприготовленными образцами. Ухудшение параметров пористой структуры пилларированной глины во влажной атмосфере обусловлено, разрушением нанокластеров в межслоевом пространстве вследствие гидролиза.

Ранее было показано [346], что адсорбционные свойства ионообменных форм цеолита X нестабильны, лишь с течением времени цеолиты переходят в стабильные модификации. Адсорбционная емкость цеолитов зависит от параметра «а» их кристаллической решетки. При этом было отмечено сохранение адсорбционных свойств цеолита при полном отсутствии воды в системе во время хранения.

Исследования текстуры исходных и модифицированных образцов монтмориллонитовой глины в виде порошков, а также сформованных методом таблетирования проводили после хранения в закрытых бюксах в воздушной атмосфере, экспериментальные данные приведены в табл. 2.17.



**Рис. 2.21.** Зависимость текстурных характеристик модифицированного алюмосиликата от циклов адсорбции-десорбции паров воды

Результаты исследований свидетельствуют, что атмосфера воздуха, содержащая пары воды, негативно сказывается на характеристиках пористой структуры слоистых алюмосиликатов, причем среда сильнее воздействует на модифицированные образцы. Так, при хранении исходных образцов, прокаленных при 550°C удельная поверхность через год хранения снизилась лишь на 10%. Для модифицированных образцов это снижение было более существенно независимо от того, сформованы они или нет: в среднем на 20%

в течение 6 месяцев хранения и на 50% после года хранения. Температуры прокаливания образцов в процессе модификации, а также природа интеркалированного катиона не влияют на стабильность их пористой структуры.

**Таблица 2.17**

Текстурные характеристики исходных и модифицированных образцов слоистого алюмосиликата в зависимости от продолжительности хранения в атмосфере воздуха.

Образец	Срок хран-я, мес.	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г	$E_o$ , кДж/моль
5 <sub>550</sub> исх пор.	0	68	0,072	0,032	10,62
5 <sub>550</sub> исх пор.	12	65	0,069	0,030	12,46
6 <sub>550</sub> исх пор.	0	66	0,074	0,030	11,6
6 <sub>550</sub> исх пор.	12	60	0,060	0,028	12,10
Co-Al/T <sub>550</sub> мод пор.	0	156	0,088	0,076	15,80
Co-Al/T <sub>550</sub> мод пор	12	83	0,066	0,042	16,79
Co-Al/T <sub>450</sub> мод пор	0	147	0,090	0,071	14,13
Co-Al/T <sub>450</sub> мод пор	6	100	0,070	0,050	14,86
Co-Al/T <sub>450</sub> мод пор	12	83	0,064	0,042	15,96
Al/T <sub>450</sub> мод таблет.	0	168	0,110	0,086	16,28
Al/T <sub>450</sub> мод таблет.	6	137	0,080	0,070	15,50
Al/T <sub>350</sub> мод таблет.	0	183	0,100	0,094	16,79
Al/T <sub>350</sub> мод таблет.	6	168	0,092	0,085	15,47
Cr-Al/T <sub>400</sub> мод таблет	0	147	0,090	0,072	11,88
Cr-Al/T <sub>400</sub> мод таблет	4	140	0,089	0,065	11,70

Для сохранения пористой структуры пилларированных глин, следует хранить их, подобно цеолитам, в сухой атмосфере и герметичной упаковке.

Рекомендации по хранению модифицированных глин подтверждаются экспериментальными данными (табл.2.18). Так, например, свежеприготовленные модифицированные образцы хранили в воздушно-сухой атмосфере в эксикаторах над цеолитом. В результате хранения удельная поверхность и объем микропор практически не претерпели каких либо изменений, либо эти изменения незначительны.

**Таблица 2.18**

Текстурные характеристики модифицированных алюмосиликатов в зависимости от продолжительности хранения в воздушно-сухой атмосфере в эксикаторе над цеолитом (таблетированные образцы).

Образец	Срок хран-я, мес.	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г	$E_o$ , кДж/моль
Cr-Al /T <sub>550</sub>	0	204	0,134	0,103	12,23
Cr-Al /T <sub>550</sub>	6	202	0,101	0,100	12,16
Cr-Al /T <sub>550</sub>	12	192	0,118	0,097	12,29
Al/T <sub>550</sub>	0	254	0,130	0,113	13,88
Al/T <sub>550</sub>	6	245	0,150	0,122	14,77
Al/T <sub>550</sub>	12	250	0,144	0,125	14,38
Cr-Al/T <sub>450</sub>	0	90	0,077	0,043	12,88
Cr-Al/T <sub>450</sub>	20	87	0,076	0,043	12,98

## 2.5. Адсорбционные свойства слоистых алюмосиликатов по отношению к органическим красителям в водной фазе

Слоистые алюмосиликаты являются эффективными адсорбентами для извлечения из водных стоков примесей органических веществ, в частности красителей [11, 338, 341, 347-349]. При использовании пилларированных алюмосиликатов в качестве катализаторов для окисления органических веществ пероксидом водорода в процессе Фентона представляло научный интерес выяснить величину адсорбционной составляющей в снижении концентрации загрязняющего вещества и ее влияние на протекание процесса окисления.

Результаты адсорбции анионных и катионных органических красителей на примере, соответственно, азорубина и метиленового голубого образцами исходных и пилларированных слоистых алюмосиликатов в области низких концентраций представлены в табл. 2.19, рис. 2.22 и 2.23.

На поверхности слоистых алюмосиликатов присутствуют как положительно, так и отрицательно заряженные активные центры. Однако, в целом, поверхность монтмориллонита в водном растворе заряжена отрицательно, о чем свидетельствует электрокинетический потенциал. Величина  $\zeta$ -потенциала Таганской глины в два раза больше по абсолютному значению, чем алюмосиликата месторождения Поляна.

**Таблица 2.19**

Адсорбционная емкость слоистых алюмосиликатов по красителям

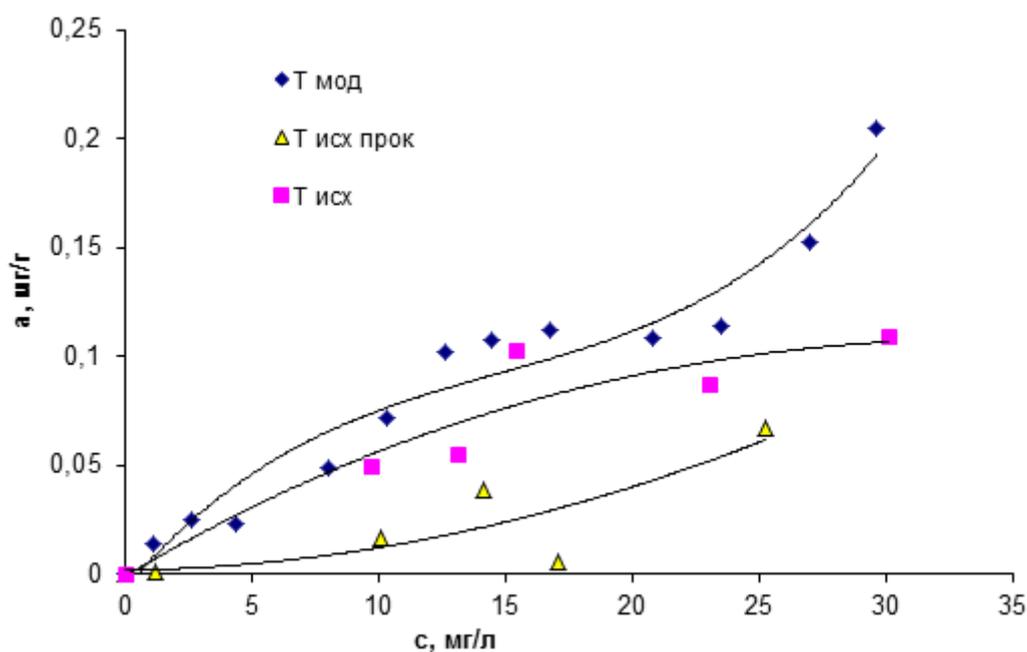
Образец	Равновесная емкость по красителям при 20°C, мг/г		Электрокинетический потенциал, $\zeta$ , мВ
	по азорубину	по метиленовому голубому	
T <sub>исх</sub>	0,05	1,17	-47,0
Со-Ал/Т <sub>мод</sub>	0,07	1,18	-46,4
П <sub>исх</sub>	0,16	1,05	-25,6
Со-Ал/П <sub>мод</sub>	0,26	1,18	-22,9

исходная концентрация красителей в растворе составляла 10 мг/л

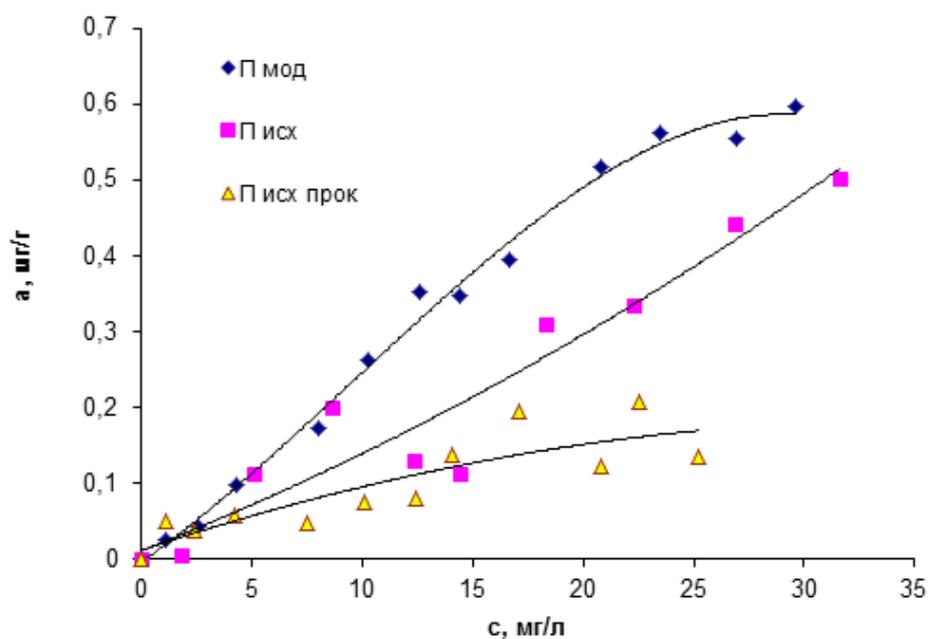
После модифицирования величина заряда поверхности образцов практически не изменилась. В связи с этим очевидно, что на поверхности глин лучше должны сорбироваться катионные красители, что в действительности и наблюдается. Сорбционная способность по метиленовому голубому в несколько раз выше, чем по азорубину при одинаковой исходной концентрации красителей в растворе. Адсорбционная емкость глин как исходных, так и пилларированных по метиленовому голубому была практически одинаковой. Адсорбция в условиях, далеких от насыщения протекала полностью, поскольку предельная адсорбционная емкость монтмориллонитов по метиленовому голубому может достигать 250-400 мг/г [347]. Как показали результаты, сорбционная способность глин по анионному красителю в водных растворах определяется в большей степени зарядом поверхности, чем величиной удельной поверхности адсорбента. Так, благодаря меньшему отрицательному заряду пилларированный образец Полянской глины лучше сорбировал анионный краситель азорубин, чем Таганский, несмотря на то, что имел в два раза меньшую удельную поверхность. Полученные результаты согласуются с литературными данными на примере адсорбции анионного красителя метилового оранжевого и катионного красителя родамина Б [350].

Сравнительное исследование адсорбции кармуазина на исходных и пилларированных глинах, а также на исходных глинах, прошедших термообработку показала их схожесть с результатами по адсорбции паров воды. Здесь также худшие результаты показали образцы исходных природных глин, прошедшие термообработку, в результате чего их пористая структура утратила способность сорбировать загрязнители.

Таким образом, монтмориллонитовые глины можно рекомендовать в качестве адсорбентов для очистки сточных вод преимущественно от катионных красителей. Очистку растворов от анионных красителей с помощью природных алюмосиликатов, следует проводить методом каталитической окислительной деструкции.



**Рис. 2.22.** Изотермы адсорбции кармуазина на слоистых алюмосиликатах Таганского месторождения при 20°C



**Рис. 2.23.** Изотермы адсорбции кармуазина на слоистых алюмосиликатах месторождения Поляна 20°C

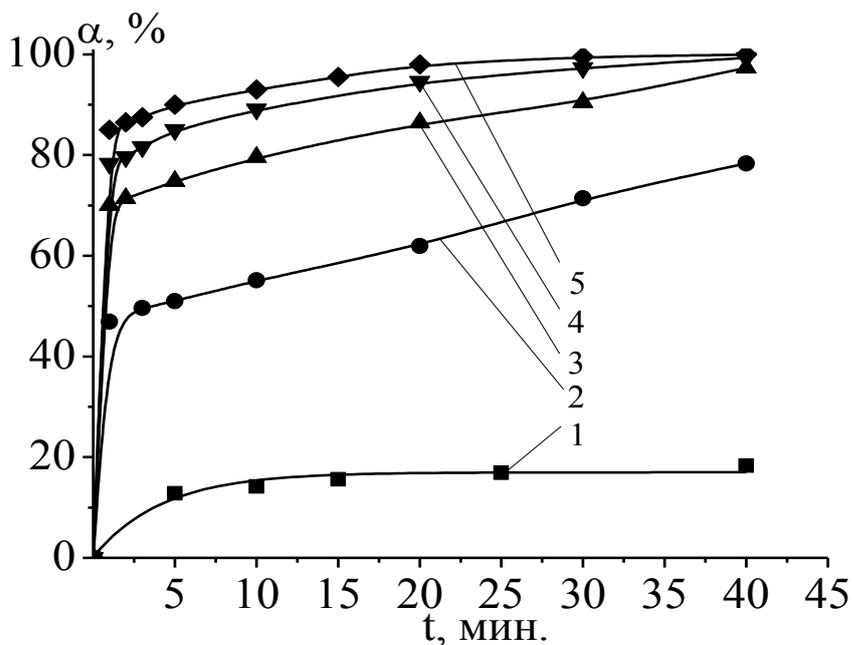
## **2.6. Исследование активности и устойчивости катализаторов на основе слоистых алюмосиликатов в реакции окислительной деструкции органических красителей в водных растворах**

### ***2.6.1. Сравнительный анализ гомогенного и гетерогенного окисления органических красителей***

Проведено сравнительное исследование гомогенного и гетерогенного процесса Фентона в реакции окислительной деструкции кармуазина: гомогенным катализатором служил сульфат железа (II), гетерогенным – образцы природных железосодержащих алюмосиликатов месторождений Таганское и Поляна.

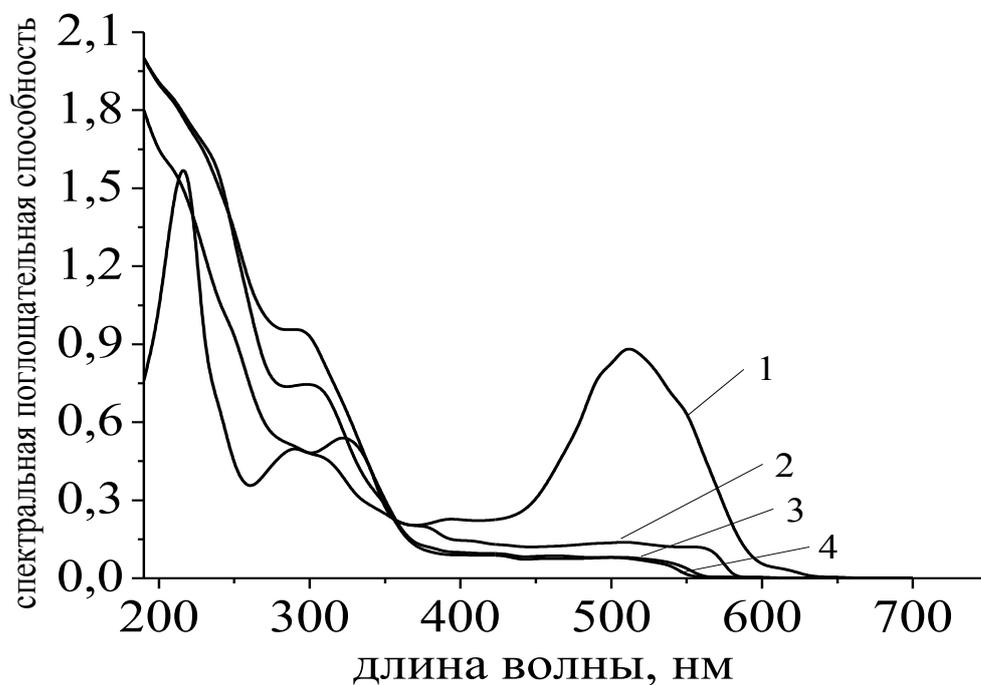
Установлено, что с увеличением концентрации железа (II) в системе, при постоянстве содержания пероксида водорода степень обесцвечивания красителя возрастала. Зависимость степени превращения от времени носит экспоненциальный характер (рис. 2.24) независимо от исходных концентраций железа (II). Так, например, с повышением концентрации железа в 20 раз от 0,02 до 0,4 ммоль/л степень обесцвечивания кармуазина увеличилась в 5,5 раз от 17 до 94 % за 20 мин контакта. Концентрация кармуазина в опытах составляла 0,04 ммоль/л (20 мг/л) [351].

Спектрофотометрический анализ растворов после 40 мин катализа показал следующее. На качественном уровне с помощью электронных спектров (рис. 2.25) выявлено, что при увеличении концентрации железа (II) происходила более глубокая деструкция молекулы красителя, о чем свидетельствует снижение интенсивности ярко выраженных полос поглощения с максимумом при 517 и 322 нм, отвечающим хромофорной азогруппе и бензольной (нафтоловой) группировке. Пик поглощения полупродуктами окисления в УФ-области ниже длин волн 250 нм возрастал и не снижался в исследованном временном интервале.



**Рис. 2.24.** Зависимость степени обесцвечивания ( $\alpha$ , %) от продолжительности катализа ( $t$ , мин) и концентрации железа (II) в системе:

1 – 0,02 ммоль/л; 2 – 0,1 ммоль/л; 3 – 0,2 ммоль/л; 4 – 0,3 ммоль/л; 5 – 0,4 ммоль/л



**Рис. 2.25.** Спектры электронного поглощения растворов кармуазина при различных дозах железа (II) в гомогенном катализе: 1 – исходный раствор красителя; 2 – 0,1 ммоль/л; 3 – 0,3 ммоль/л; 4 – 0,4 ммоль/л.

Важным параметром в очистке воды от любых загрязняющих соединений является скорость окисления. Установлено (табл. 2.19), что скорость гомогенного окисления возрастала примерно в 3 раза при увеличении концентрации железа в системе в 4 раза.

**Таблица 2.20**

Скорость окислительной деструкции кармуазина в гомогенном каталитическом процессе при различных концентрациях железа (II).

Концентрация железа (II), ммоль/л	Скорость, мкмоль/л·мин
0,02	1,8
0,1	29,4
0,2	57,6
0,3	62,4
0,4	81

Недостатком гомогенного метода является сильноокислая среда очищаемого раствора и трудоемкость извлечения катализатора из реакционной среды. Применение гетерогенных катализаторов позволяет расширить рабочий интервал рН и упростить стадию разделения.

В табл. 2.21. представлены данные рентгенофлуоресцентного анализа природных глин, выбранных в качестве катализаторов для гетерогенного окисления азорубина. Из результатов анализа следует, что в образце Таганской природной глины, преобладают щелочноземельные металлы, также присутствует титан, в глине месторождения «Поляна» большее количество щелочных металлов. Содержание алюминия и кремния практически одинаково. Содержание железа, которое является активным элементом близко и составляет порядка 3,5 мас. %.

Результаты исследований пористой структуры образцов (табл. 2.22.) свидетельствуют, что текстурные характеристики образцов имеют похожие величины, объем микропор не превышает 50% от суммарного сорбционного

объема пор. Условия термообработки катализаторов не оказали существенного влияния на их текстуру, тем не менее при повышении температуры прокаливания в интервале от 400 до 600°C наблюдалось снижение удельной поверхности на 20 % за счет преимущественного спекания микропор.

**Таблица 2.21**

Элементный состав глин (мас. %)

Образец	O	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Ti	Fe	C
Т	57,54	8,33	26,14	0,92	0,13	1,02	2,00	0,31	3,46	0,15
П	58,14	8,89	24,98	0,32	2,28	0,56	1,17	0	3,39	0,27

Исследования показали, что для фиксации железа и предотвращения его вымывания в реакционный раствор, глину перед использованием в качестве катализатора необходимо прокаливать. В противном случае, в процессе катализа концентрация ионов железа в растворе может в десятки раз превышать нормы ПДК и достигать 10 мг/л в зависимости от содержания железа в исходной глине.

**Таблица 2.22**

Текстурные характеристики алюмосиликатов в зависимости от температуры прокаливания

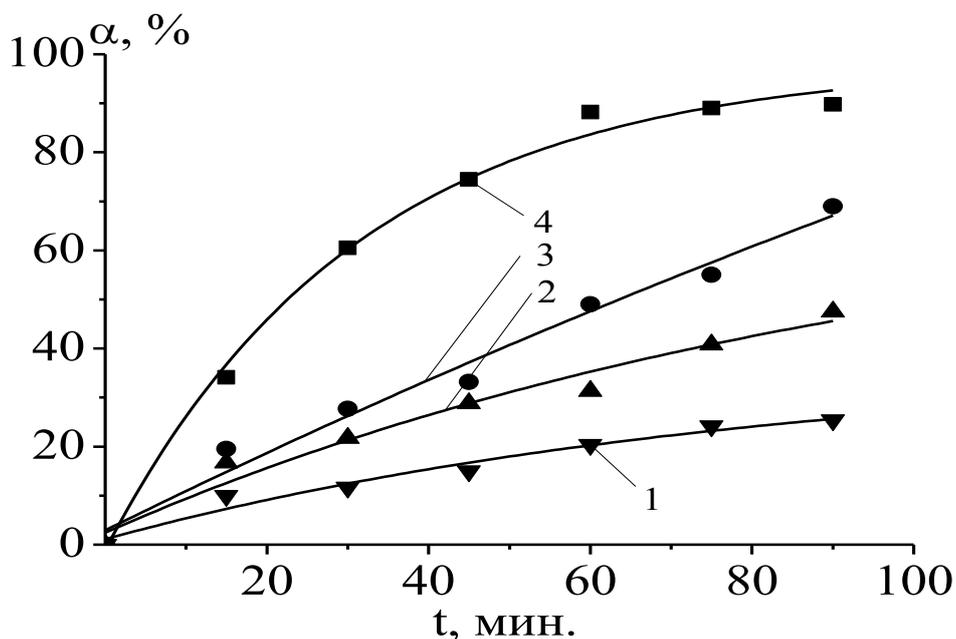
образец	T, °C	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г
Т	500	66	0,063	0,032
П	400	74	0,082	0,032
П	450	69	0,080	0,030
П	500	64	0,078	0,028
П	600	60	0,075	0,026

Вымывание железа в раствор из глин, не прошедших термообработку имеет место даже в нейтральной среде, при том, что активность в этих условиях очень низкая, степень превращения кармуазина не превышает 10%. Следует отметить, что железосодержащие природные глины являются катализаторами, чувствительными к кислотности раствора, их активность сильно снижается с увеличением pH. Интервал температур прокаливания природных глин был выбран на основании экспериментальных данных, а также дифференциально-термического анализа и составил 450-550°C.

Активность катализаторов также слабо зависела от температуры его прокаливания в исследованном интервале, однако, наблюдалась тенденция снижения активности с увеличением температуры за счет ухудшения текстурных характеристик. Степень обесцвечивания кармуазина за 1,5 часа контакта находилась в пределах 23-40 % при содержании катализатора 5 г/л и и 1,5-кратном избытке пероксида водорода. Однако, при повышенных температурах прокаливания имело место более прочное фиксирование железа, предотвращающее его вымывание. После деструкции красителя с помощью катализатора, прокаленного при 400°C, концентрация ионов железа в растворе составила 0,15 мг/л, при 500-600°C – не более 0,05 мг/л, следовательно, оптимальной температурой является 500°C. Также следует заметить, что с увеличением количества катализатора в системе, увеличивалась степень обесцвечивания, и сокращалось время катализа, но вместе с тем возрастала концентрация ионов железа в растворе за счет его вымывания с поверхности катализатора.

Кинетические кривые зависимости степени обесцвечивания кармуазина (рис. 2.26) свидетельствуют, что обесцвечивание красителя в гетерогенных условиях протекает более продолжительное время – практически в два раза по сравнению с гомогенным катализом при равном содержании железа в системе. Увеличение избытка пероксида водорода в 10 раз привело к возрастанию степени обесцвечивания кармуазина почти в два раза. Расчет

скоростей окислительной деструкции кармуазина в условиях гетерогенного катализа представлены в табл. 2.23.



**Рис. 2.26.** Зависимость степени обесцвечивания кармуазина от продолжительности катализа и количества пероксида водорода на глинах прокаленных при 500°C (содержание катализатора 5 г/л):

1 – [Т]:[1,5], 2 – [П]:[1,5], 3 – [Т]:[15], 4 – [П]:[15].

Сопоставление результатов показало, что при одинаковом содержании активного компонента в системе, скорость окисления кармуазина в гомогенном процессе значительно выше, нежели в гетерогенном, что естественно и связано с диффузионными затруднениями. Так, например, при содержании железа в системе 0,02 ммоль/л в условиях гомогенного катализа скорость окисления кармуазина составляет 1,8 ммоль/л·мин, в то время как при использовании глин в гетерогенном катализе и содержании железа 0,04 ммоль/л, скорость окисления ниже на порядок и составляет 0,18 ммоль/л·мин. Кроме того, вероятно, часть ионов железа, присутствующая в кристаллической решетке монтмориллонита, труднодоступна для реагентов, либо находится в неактивной форме.

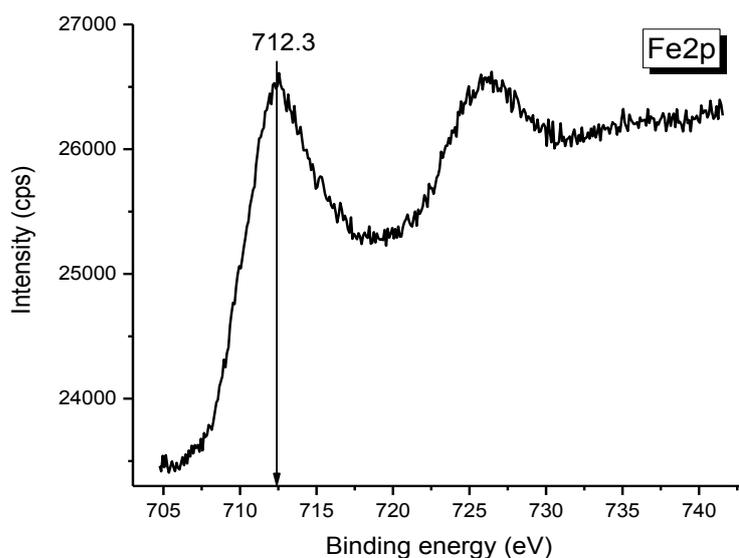
Таблица 2. 23

Скорость окислительной деструкции кармуазина в гетерогенном каталитическом процессе при различных соотношениях реагентов

Соотношение реагентов [ионы железа]:[кармуазин]:[пероксид водорода]	Скорость, мкмоль/л·мин
[Т]:[1]:[1,5]	0,18
[П]:[1]:[1,5]	0,24
[Т]:[1]:[15]	0,3
[П]:[1]:[15]	1,26

Согласно результатам анализа состава и состояния поверхности исходных прокаленных при 500°C глин методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) независимо от состава сырья железо в поверхностном слое присутствует в виде  $Fe^{3+}$ , о чем свидетельствует форма спектра и величина энергии связи, равная 712,3 эВ, одинаковая как для Таганской, так и для Белгородской глины. Элементный состав поверхности показан в табл. 2.24. Содержание железа на поверхности составляет 0,8 и 0,9 ат.% соответственно.

При сравнении активности глин разных месторождений, которые имели схожий состав по содержанию железа и текстурные характеристики, большую активность показал образец месторождения «Поляна» что, по-видимому, можно объяснить лучшей доступностью активного компонента. Кроме того, стабильность этого образца также была выше по сравнению с Таганской глиной. Концентрация ионов железа в растворе составила 0,16 и 0,23 мг/л соответственно, что ниже норм ПДК.



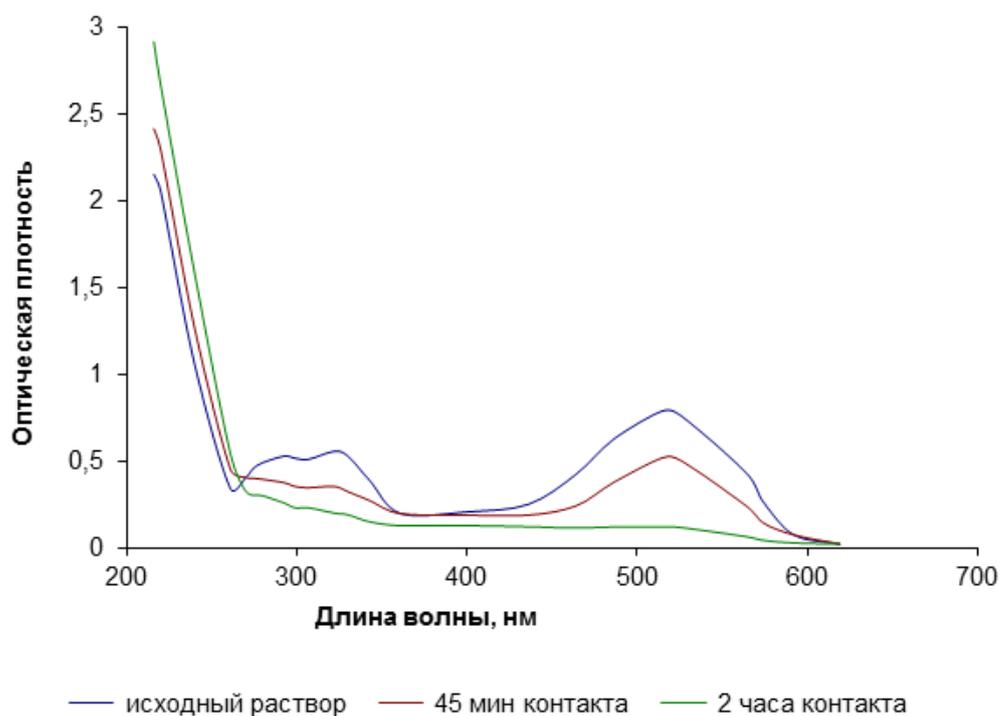
**Рис. 2.27.** Fe2p РФЭ-спектр алюмосиликата месторождения Поляна, содержащего 3,4 мас.% железа

**Таблица 2.24**

Атомные концентрации элементов на поверхности образцов, ат.% .

Образец	Al	Si	C	O	Fe	Na	Mg
П <sub>исх</sub>	7,2	21,1	16,2	54,6	0,9	0,0	1,8
Т <sub>исх</sub>	7,8	20,0	15,1	55,4	0,8	0,9	0,7

Анализ и сравнение спектров поглощения раствора красителя после гомогенного и гетерогенного катализа с помощью монтмориллонитовых глин показал их схожесть. В процессе гетерогенной каталитической деструкции азорубина также в первую очередь поддаются разрушению азогруппа и нафталиновые кольца (рис. 2.28). Концентрация полупродуктов окислительной деструкции, имеющих полосы поглощения в диапазоне 200-280 нм, возрастала в процессе катализа, снижения, как и в гомогенном катализе не наблюдалось.



**Рис. 2.28.** Спектры электронного поглощения раствора азорубина в процессе гетерогенного катализа с помощью слоистых алюмосиликатов

Температура проведения каталитического окисления значительно влияет на эффективность обесцвечивания красителя, причем это влияние больше в условиях проведения гетерогенного катализа. Так, например, с повышением температуры катализа от 25 до 60 °С, степень обесцвечивания раствора кармуазина в гомогенных условиях увеличивалась в два раза, в условиях гетерогенного катализа – в три раза. Повышение температуры до 80°С почти не привело к возрастанию степени превращения красителя, что можно объяснить протеканием реакции термического разложения пероксида водорода на кислород и воду при высокой температуре наряду с образованием гидроксил-радикалов, и, тем самым, снижению эффективности окисления органики. Кажущаяся величина энергии активации, рассчитанная на основании экспериментальных данных, в изученном интервале температур составила 30 кДж/моль. Таким образом, наиболее рациональным является интервал температур 50-60 °С [352].

Следует отметить, что удельная поверхность алюмосиликатных катализаторов после катализа оставалась на первоначальном уровне, например для образца Белгородской глины ее величина составила 66 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, сравнивая полученные результаты можно сделать вывод, что применение гомогенного процесса обеспечивает высокие степени и скорости обесцвечивания красителя. Природные монтмориллонитовые глины, содержащие железо, проявляют высокую в кислой среде активность и устойчивость к вымыванию активного компонента в раствор, при этом значительно облегчается процесс выделения катализатора из реакционной среды. Однако, продолжительность катализа увеличивается в два раза по сравнению с гомогенным катализом.

### ***2.6.2. Катализаторы на основе пилларированных слоистых алюмосиликатов***

Была изучена активность пилларированных глин, в которые в качестве активного компонента дополнительно к ионам железа, присутствующим в составе природной глины в межслоевое пространство были введены ионы меди в виде оксидных нанокластеров. Интеркалирование ионов меди осуществляли в составе совместных полигидроксикомплексов с алюминием путем ионного обмена. Исследования проводили на Белгородской глине месторождения Поляна (табл. 2.25).

**Таблица 2.25**

Текстурные характеристики образцов Cu-содержащей пилларированной глины

Обр.	T <sub>прок.</sub> , °C	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /Г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /Г	V <sub>ми</sub> , см <sup>3</sup> /Г
1	500	84	0,07	0,03
2	600	67	0,06	0,02

Содержание меди и железа в образцах пиллар-глины, составило 0,26 и 2,22 мас. %, соответственно. В исходной глине содержание железа было 3,39

мас. %, таким образом, в процессе модифицирования произошло снижение его количества в катализаторе на ~1%.

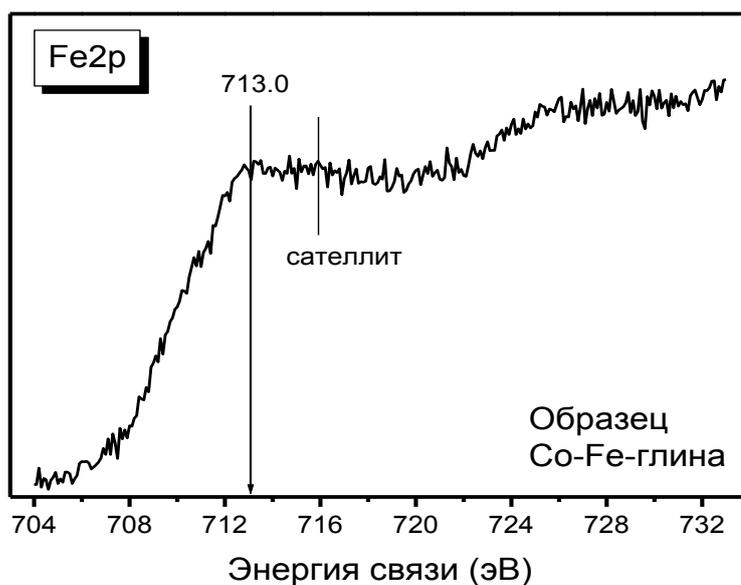
Результаты свидетельствуют, что Си-содержащие столбчатые глины обладают высокой каталитической активностью в процессе окисления органических красителей пероксидом водорода. Так, например, за 1,5 часа контакта реагентов при рН=3 в присутствии образца 1 происходило полное обесцвечивание раствора красителя, степень окисления азорубина при этом составила 99 %. Катализатор, полученный в результате прокаливании модифицированной глины при более высокой температуре (образец 2), позволил также обесцветить раствор, однако за более длительное время (2 ч), чем образец 1, очевидно, обусловлено его худшими текстурными характеристиками.

Анализ содержания ионов меди и железа в растворе после проведения каталитического окисления проводили атомно-абсорбционным методом. Концентрация меди в растворе через два часа от начала катализа составляла 0,024 и 0,009 мг/л, соответственно для образцов 2 и 1. Частичное разрушение структуры образца 2 во время термообработки при более высокой температуре послужило причиной большего вымывания меди из этого образца в раствор, чем из образца 1. Тем не менее, количество меди, вымываемой из образцов во время катализа, не превышало ее норм ПДК. Концентрация ионов железа в растворе составляла 0,12 мг/л, что также ниже норм ПДК [353].

Как уже было описано выше, исходная глина за счет присутствия в ее составе железа проявляет активность в качестве катализатора Фентона. Однако, деструкция красителя в этом случае протекала менее эффективно по сравнению с модифицированными образцами. Модифицирование методом пилларирования позволяет улучшить текстурные характеристики природных глин, в результате чего, снижаются диффузионные торможения и возрастает скорость протекания реакции окисления, кроме того, вероятно увеличивается доступность железа, и несмотря на незначительно снижение его содержания

в процессе пилларирования, активность катализатора возрастает по сравнению с исходной глиной.

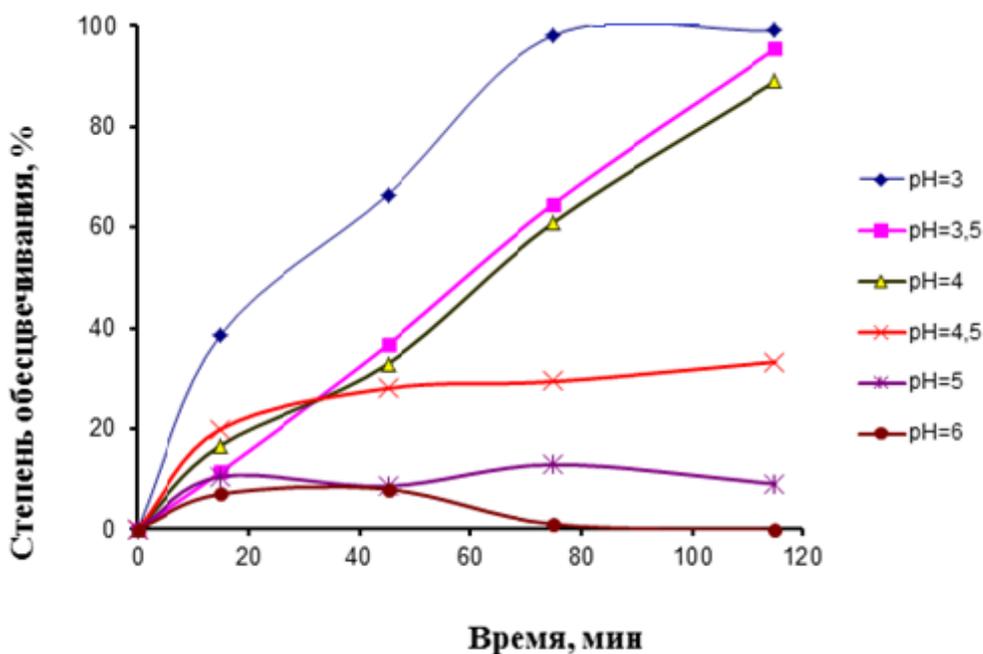
По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии операция пилларирования вместе с уменьшением в несколько раз содержания железа приводит к изменению формы РФЭ-спектра железа модифицированного образца по сравнению с исходной глиной (рис.2.29 и 2.27). В итоге на поверхности модифицированных глин железа мало 0,1-0,3 ат.%. Энергия связи железа при этом несколько возрастает на 0,7 эВ и составляет 713,0 эВ. Кроме того, наряду с трехвалентным железом часть его находится в виде  $Fe^{2+}$  (присутствует сателлит на 716 эВ). Изменение состояния железа на поверхности, также является причиной увеличения активности пилларированных глин.



**Рис. 2.29.** Fe2p РФЭ-спектр образца  $T_{Co}$ -пилларированной глины

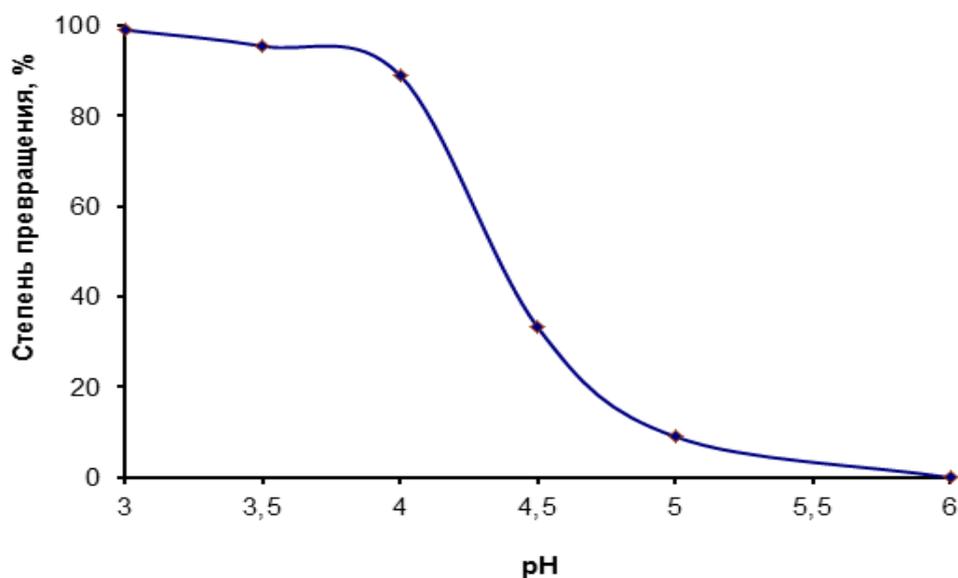
Снижение концентрации азорубина в растворе обусловлено не только его окислением, но частично и адсорбцией на поверхности катализатора. Опыты, проведенные при тех же условиях, но без добавления пероксида водорода, показали снижение концентрации азорубина в растворе на 10-20 %.

Cu-содержащие модифицированные алюмосиликаты также чувствительны к кислотности среды. Наибольшую активность они показали в интервале рН, равном 3-4, с повышением рН степень обесцвечивания красителя за два часа катализа значительно уменьшилась (рис. 2.30 и 2.31). Снижение эффективности процесса можно объяснить с одной стороны уменьшением величины окислительного потенциала ОН–радикалов при повышении рН, а с другой стороны усилением реакции разложения пероксида водорода на кислород и воду. Для получения больших значений степени окисления красителей в нейтральных средах в присутствии алюмосиликатов требуется большее количество окислителя и продолжительность контакта.



**Рис. 2.30.** Кинетические кривые обесцвечивания раствора красителя в зависимости от рН раствора

Каталитическую активность модифицированных образцов месторождения Поляна изучали также в циклическом режиме, условия эксперимента были те же, как описано выше.



**Рис. 2.31.** Зависимость степени обесцвечивания раствора красителя от pH раствора за два часа контакта.

После катализа твердую и жидкую фазы разделяли декантацией, затем в реактор заливали свежую порцию раствора азорубина, в который добавляли пероксид водорода. После 2 ч контакта и отбора проб для анализов следовал новый цикл работы катализатора и так далее. Всего было проведено 6 подобных циклов. Каталитическая активность пилларированных алюмосиликатов в циклической работе, а также степень вымывания активного компонента из катализатора в раствор приведены в табл. 2.26. Вымывание активного компонента ( $\text{Cu}^{2+}$ ) из образца в раствор в первых двух циклах было несущественным, а в последующих циклах использования катализатора содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе после окисления выросло, но, тем не менее, было не выше ПДК.

Незначительно снижение степени очистки раствора в присутствии пилларированных глин в циклической работе связано, главным образом, с уменьшением содержания катализатора в системе вследствие уноса. Вымывание активных компонентов в раствор практически отсутствует: за 6 циклов работы потеря меди в раствор составила 4,4 % от исходного ее

содержания в катализаторе, концентрация ионов железа в растворе во всех циклах не превышала 0,01 мг/л.

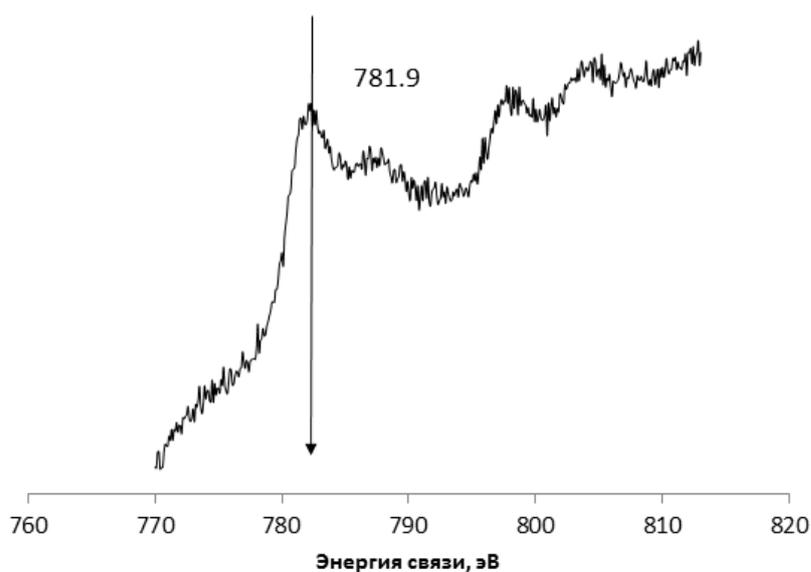
**Таблица 2.26**

Активность и устойчивость Cu-содержащего катализатора месторождения поляна в циклической работе

Образец катализатора	Степень превращения азорубина, %	Содержание ионов $\text{Cu}^{2+}$ в растворе после окисления, мг/л	Степень вымывания $\text{Cu}^{2+}$ в раствор, %
Свежий образец	99	0,009	0,11
2 цикл	99	0,010	0,13
3 цикл	93	0,079	1,01
4 цикл	91	0,092	1,17
5 цикл	89	0,098	1,26
6 цикл	87	0,059	0,75

Кроме ионов меди в качестве дополнительного активного компонента методом пилларирования вводили ионы кобальта. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии кобальт на поверхности столбчатых глин находится в состоянии  $\text{Co}^{2+}$ . Значение энергии связи пика  $\text{Co}2p$  составляет 781.9 эВ, что ближе к кобальту в составе шпинели, однако возможно, часть кобальта находится в составе оксида или гидроксида (рис. 2.32).

Исследование активности пилларированных кобальтсодержащих образцов, полученных в разных условиях и из природных глин Таганского месторождения, имеющих разный состав (табл. 2.27) показало следующее.



**Рис. 2.32.** Co<sub>2</sub>p РФЭ-спектр образца кобальтсодержащей глины.

**Таблица 2.27**

Активность и стабильность кобальтсодержащих пилларированных слоистых алюмосиликатов Таганского месторождения

Образец кат-ра	Fe <sub>кат</sub> , масс.%	Co <sub>кат</sub> , масс. %	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	X <sub>карм</sub> , %	Fe <sub>р-р</sub> , мг/л	Fe <sub>вым.</sub> , масс. %	Co <sub>р-р</sub> , мг/л	Co <sub>вым.</sub> , масс. %
1	0,82	0,96	70	64	0,02	0,05	4,66	9,71
1a	1,19	1,40	111	80	0,02	0,03	3,56	5,09
2	9,87	0	56	89	0,13	0,03	0,69	-
2a	7,84	0,03	117	99	0,02	0,01	0,27	18,0
3	3,22	0	102	85	0,11	0,07	0,40	-
3a	3,30	0,36	81	76	0,03	0,02	0,59	3,25
4	4,76	0,31	103	96	0,04	0,02	0,82	5,27
4a	4,28	0,10	71	62	0,04	0,02	1,13	22,6

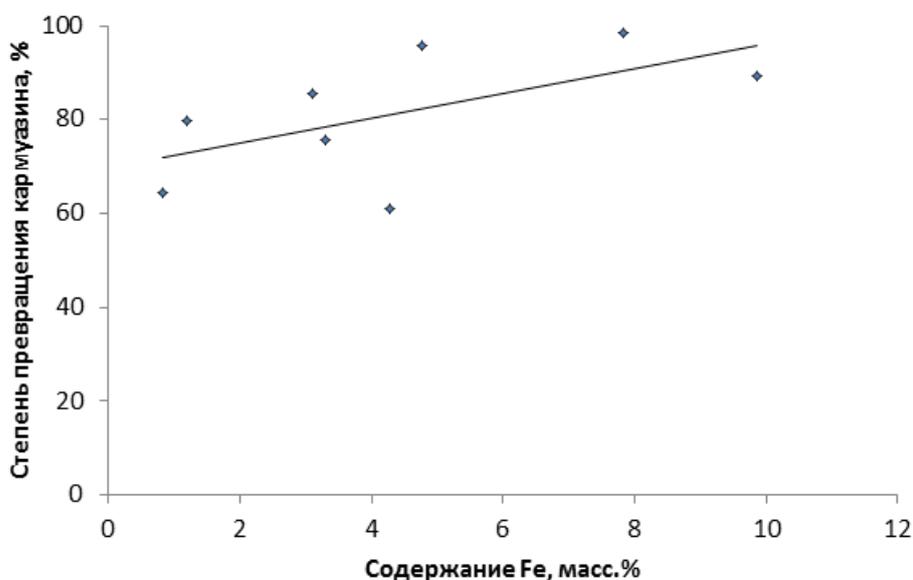
Условия проведения катализа: T-60°C, 5 г/л катализатора, pH 3, продолжительность контакта 2 часа, соотношение кармуазин:пероксид = 1:2. Образцы, имеющие одинаковые цифровые обозначения получены из исходных глин одинакового состава (горизонтов) и отличаются условиями пилларирования.

Несмотря на присутствие кобальта, катализаторы проявляют высокую активность в реакции окисления азокрасителя кармуазина пероксидом водорода только в кислой среде, кроме того, в результате катализа наблюдается значительное вымывание кобальта в раствор с поверхности катализатора. Во всех случаях концентрация ионов кобальта превышает нормы ПДК в несколько раз и степень вымывания достигает 20 мас.%. Также следует отметить, что в образцах 2 и 3 кобальт не обнаружен (рентгенофлуоресцентным методом), однако имело место его вымывание в раствор. Корреляция между активностью катализаторов и содержанием кобальта отсутствует. Следовательно, введение кобальта в природные алюмосиликаты методом пилларирования дополнительно к железу, присутствующему в составе исходного материала нецелесообразно, поскольку в данном случае отсутствует прочное его закрепление между слоями.

Наблюдается тенденция возрастания активности от увеличения содержания железа в составе природных глин (рис. 2.33). Кроме того, активность определяется доступностью железа. Стабильность пилларированных глин относительно вымывания железа в раствор достаточно высока, концентрация ионов железа в растворе после катализа не превышает норм ПДК, концентрация ионов железа в растворе коррелируется с его содержанием в составе природной глины. Таким образом, активность природных монмориллонитовых глин, содержащих железо, повышается в результате пилларирования за счет улучшения характеристик пористой структуры, нежели в результате введения дополнительного иона кобальта. Результаты таблицы свидетельствуют, что при близком составе образцов глин их активность тем выше, чем больше удельная поверхность.

Кроме интеркалирования ионов меди, кобальта и алюминия в глины были введены полигидроксокатионы хрома. В процессе пилларирования соотношение ионов Al/Cr составляло 1/1, содержание хрома в полученных

образцах варьировало от 7,6 до 11,1 мас.%, удельная поверхность от 147,2 до 97,1 м<sup>2</sup>/г. Исследование хромсодержащих пиллар-глин в окислительном катализе в водных растворах показало, что при рН 6 степень превращения кармуазина за два часа контакта составила 51,3-60%. При этом вымывание хрома было значительным 6,1-6,9 мас.%, а концентрация хрома в растворе 25,5-33,8 мг/л, что в несколько сотен раз выше норм ПДК.



**Рис. 2.33.** Зависимость активности глин от содержания железа.

Результаты согласуются с исследованиями в работе [341], где показано на примере ионов железа, что интеркалированием ионов железа в виде гетероядерных полигидроксикомплексов с ионами алюминия (соотношение Al/Fe=(10-12)/1) с последующим прокаливанием удастся зафиксировать ионы железа между слоями глины, в результате образования высокодисперсной фазы частиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В противном случае, при введении железа в виде самостоятельных полигидрокси катионов (соотношение Al:Fe <10:1) формируется изолированная оксидная фаза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в результате чего активность и стабильность катализатора снижается. Потери ионов железа, вымываемого в раствор в процессе окисления фенола при рН 6,2 находятся в пределах 6-19 мас.%.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что в случае пилларирования глин смешанными с алюминием ионами переходных металлов содержание ионов переходных металлов в полученной системе практически не превышает 1 мас.%, и это количество не оказывает заметного влияния на активность полученных катализаторов, несмотря на относительную стабильность. При введении самостоятельных полигидроксокатионов ионов переходных металлов, содержание их в глине может достигать порядка 10 мас.%, однако имеет место значительное вымывание их в раствор в процессе катализа.

## **2.7. Адсорбционная способность пилларированных слоистых алюмосиликатов относительно макрокомпонентов воздуха**

Для получения адсорбентов, селективных к аргону в процессе модифицирования регулировали параметры пористой структуры природных алюмосиликатов и стремились получить материал с минимальной характеристической энергией адсорбции для устранения ориентационного взаимодействия способствующего адсорбции кислорода и повышения адсорбции аргона за счет дисперсионного взаимодействия. Цель достигалась удалением обменных щелочных и щелочноземельных катионов, являющихся центрами адсорбции кислорода и заменой их на кластеры оксида алюминия с одновременным увеличением объема микропор материала.

Исследование адсорбционной активности пилларированных алюмосиликатов в процессе разделения воздуха было проведено с использованием природных глин Таганского месторождения, модифицированных полигидроксокомплексами алюминия и хрома [354-358]. Соотношение  $\text{OH}:\text{Al}^{3+}$  изменялось на двух уровнях: 2:1 (образец I) и 2,4:1 (образец II). В последующем образцы прокаливали в температурном интервале 400-550°C (табл. 2.28.) Образец Al-Cr был получен с использованием полигидроксокатионов алюминия и хрома в соотношении 1:1 и прокален при 400°C. Выбор хрома обоснован литературными данными.

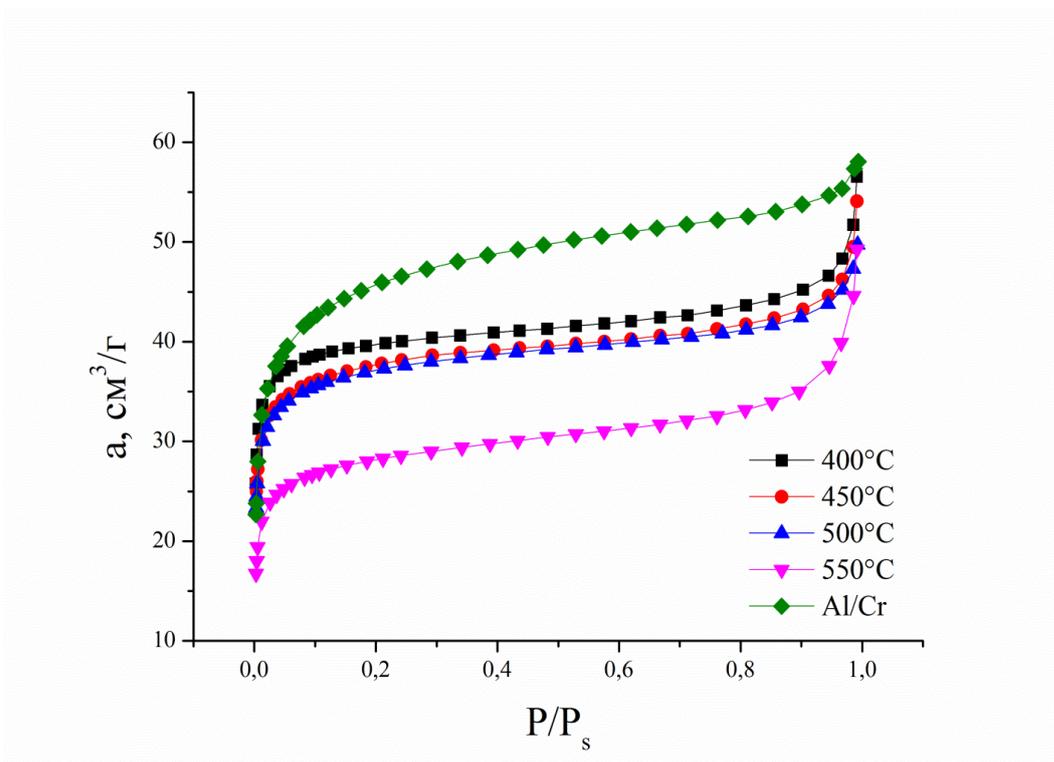
Многозарядный ион хрома, аналогично иону алюминия, образует полигидроксикомплексы, способные в значительной степени увеличить межслоевое пространство.

**Таблица 2.28**

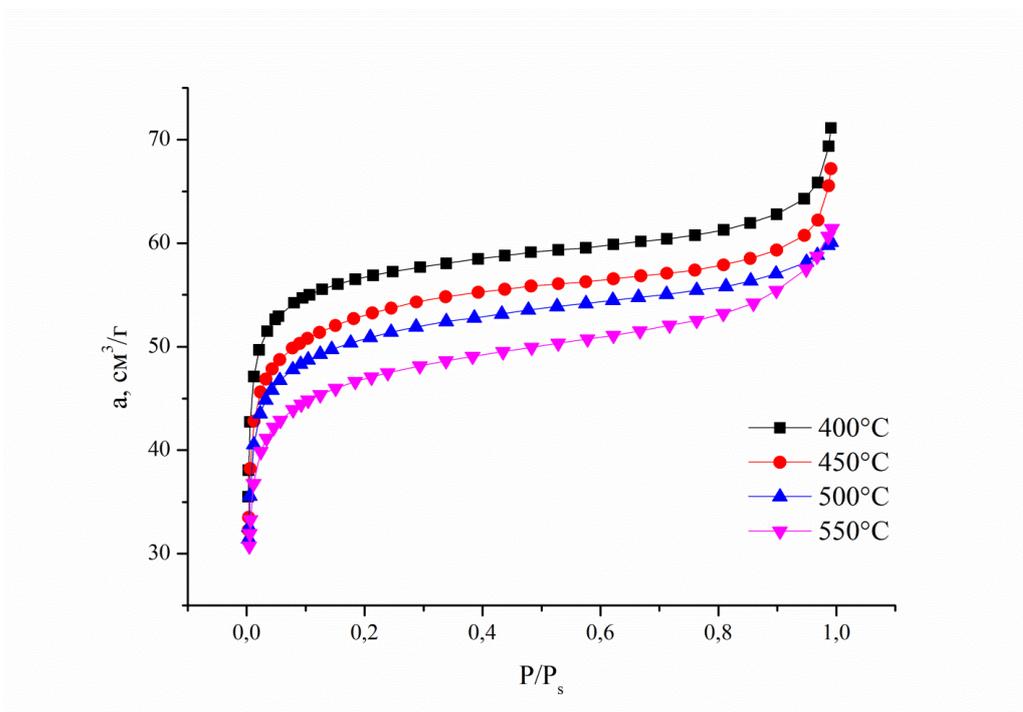
Текстурные характеристики пилларированных слоистых алюмосиликатов в зависимости от условий получения

№	Образец	$T_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$E_0, \text{кДж/моль}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$
1	Исходная	400	74	12,4	0,03
2	I	400	130	16,2	0,06
3		450	124	14,8	0,06
4		500	116	14,5	0,06
5		550	90	13,9	0,04
6	II	400	190	15,9	0,09
7		450	179	14,9	0,08
8		500	159	14,6	0,08
9		550	147	14,2	0,07
10	Al-Cr	450	1472	11,9	0,07

Как видно из рис. 2.34. и 2.35., изотермы адсорбции азота при температуре 77К на всех образцах глины имеют выпуклую форму, характерную для микропористых адсорбентов. При этом емкость по азоту уменьшается с увеличением температуры прокаливания образцов глины. Область изотерм на образцах II, полученных при соотношении  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  лежит выше, чем у образцов I, что свидетельствует о более развитой пористой структуре. Лучшие текстурные характеристики имела пилларированная глина II, прокаленная при самой низкой температуре 400 °С.

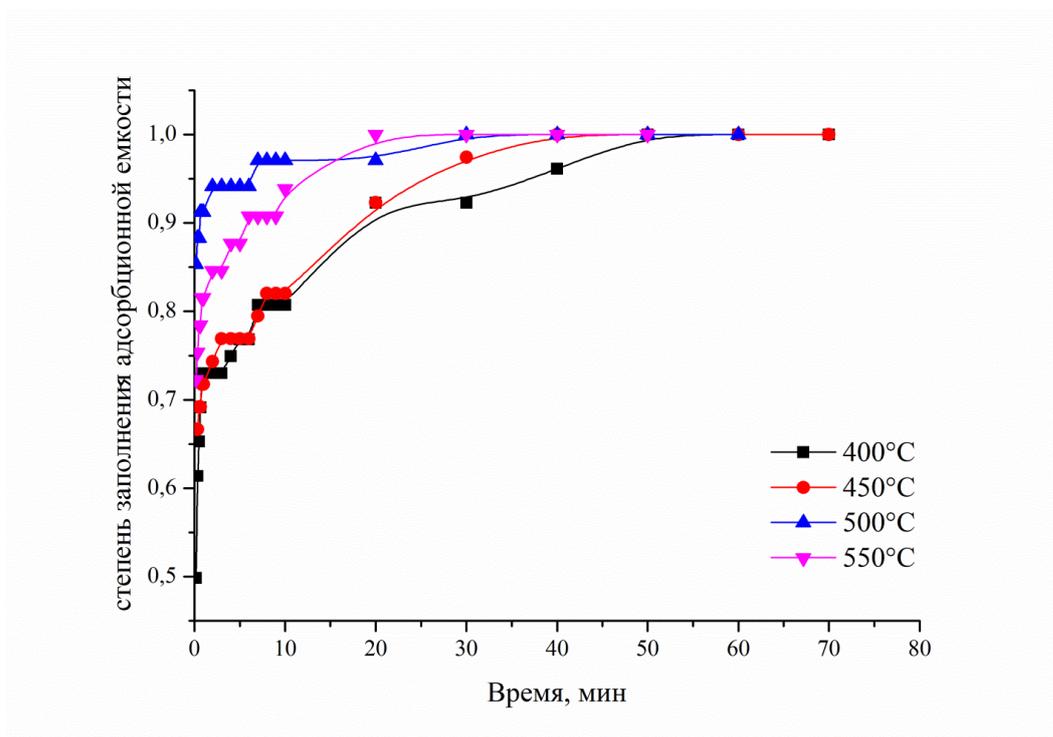


**Рис. 2.34.** Изотермы адсорбции азота при 77 К на пилларированных алюмосиликатах, полученных при соотношении  $\text{OH}:\text{Al}^{3+} = 2$  и Al-Cr, прокаленных при различных температурах



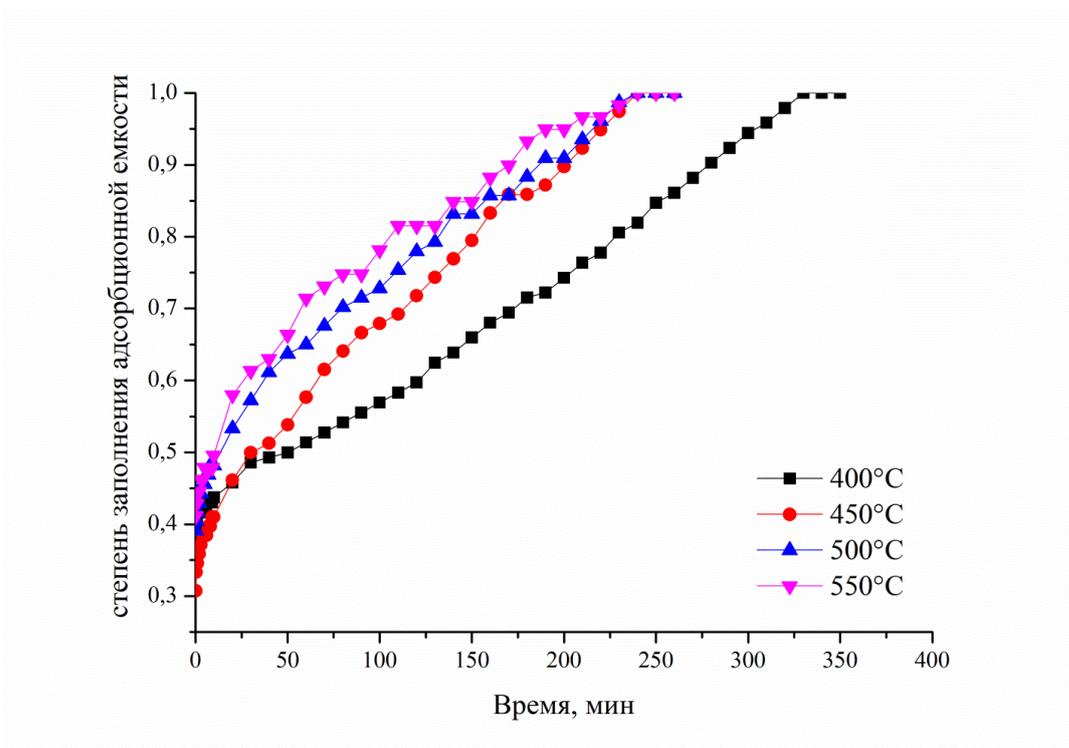
**Рис. 2.35.** Изотермы адсорбции азота при 77 К на пилларированных алюмосиликатах, полученных при соотношении  $\text{OH}:\text{Al}^{3+} = 2,4$  и прокаленных при различных температурах

Кинетические кривые адсорбции макрокомпонентов воздуха на полученных адсорбентах при температуре  $25 \pm 0,5$  °С и давлении 0,1 МПа приведены на рис. 2.36-2.39. Из рисунков видно, что при адсорбции газов на глине с соотношением  $\text{ОН}:\text{Al}^{3+}$ , равным 2:1 скорости отработки емкости по всем адсорбтивам различные: самая большая скорость по азоту, аргон и кислород заполняют адсорбент с соизмеримой друг с другом скоростью, однако гораздо более медленно, чем азот.

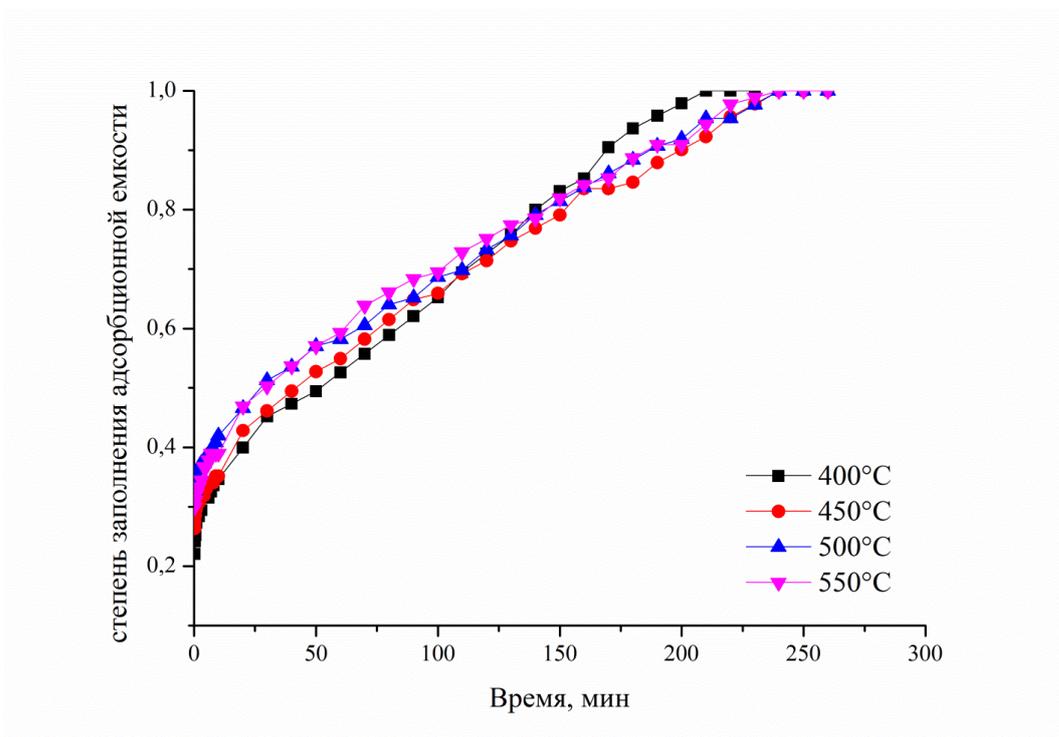


**Рис.2.36.** Кинетические кривые адсорбции азота на пириллованных алюмосиликатах, полученных при соотношении  $\text{ОН}:\text{Al}^{3+} = 2$  и прокаленных при различных температурах

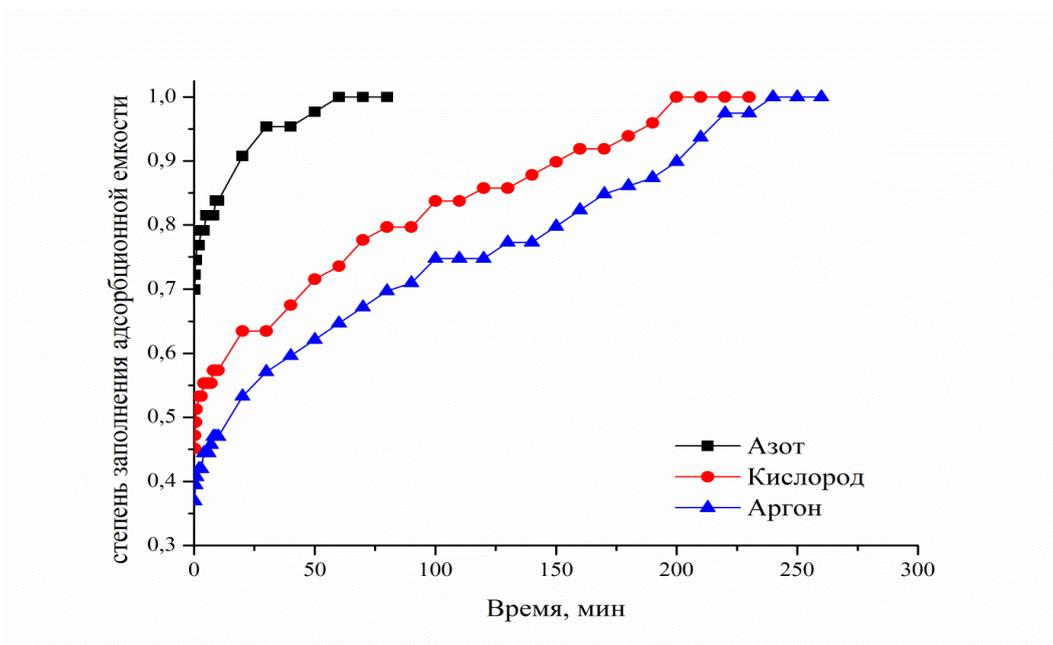
С увеличением температуры прокаливания образцов скорость заполнения адсорбционной емкости возрастает. Менее существенно влияние условий термообработки сказывается на адсорбции аргона. На основании кинетических кривых рассчитаны равновесные величины адсорбции азота, кислорода и аргона табл. 2.27. и коэффициенты разделения газов.



**Рис.2.37.** Кинетические кривые адсорбции кислорода на образцах, полученных при соотношении  $\text{OH}:\text{Al}^{3+} = 2$



**Рис.2.38.** Кинетические кривые адсорбции аргона на образцах, полученных при соотношении  $\text{OH}:\text{Al}^{3+} = 2$



**Рис. 2.39.** Кинетические кривые адсорбции макрокомпонентов воздуха на Al-Cr слоистом алюмосиликате

**Таблица 2.29**

Равновесные емкости и коэффициенты разделения макрокомпонентов воздуха на слоистых алюмосиликатах

Глина	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г			Коэффициент разделения	
	азота	кислорода	аргона	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Ar/O <sub>2</sub>
I 400	1,5	8,3	5,6	0,2	0,7
I 450	2,3	4,6	5,3	0,5	1,1
I 500	2,0	4,7	5,2	0,4	1,1
I 550	2,7	4,5	6,7	0,6	1,5
II 400	3,5	7,4	9,9	0,5	1,3
II 450	2,8	5,2	6,3	0,5	1,2
II 500	3,1	6,6	6,9	0,5	1,0
II 550	2,9	6,8	5,3	0,4	0,8
Al-Cr	3,8	4,8	7,0	0,8	1,5

Исследуемые компоненты воздуха относятся к слабосорбирующимся газам. Когда степень заполненности адсорбционного пространства не превышает 1 %, адсорбирующиеся вещества не вытесняют друг друга. Изотермы индивидуальной адсорбции этих газов описываются уравнениями Генри и адсорбцию каждого из них считают независимой от адсорбции других присутствующих компонентов. Таким образом, коэффициент разделения компонентов смеси рассчитывали как отношения величин равновесной адсорбции индивидуальных газов без учета парциальных давлений.

Все образцы модифицированной глины проявили малую активность по азоту. Увеличение соотношения  $\text{OH}:\text{Al}^{3+}$  при пилларировании привело к увеличению адсорбционной емкости по аргону. Увеличение температуры прокаливания привело к уменьшению адсорбционной емкости по аргону.

Из представленных результатов следует, что наибольшей селективностью в отношении аргона обладали образцы I 550 и Al/Cr, при этом коэффициент разделения смеси аргон-кислород составил 1,5.

Для получения адсорбента селективного к аргону была проведена оптимизация параметров модифицирования [357, 358]. Исследования проводили с применением плана Плакетта – Бермана, который позволяет получать отдельные оценки линейных ортогональных эффектов всех факторов с максимально возможной при данном числе опытов точностью, одинаковой для всех эффектов. В качестве критерия оптимизации рассматривали коэффициент разделения газовой смеси аргон – кислород, который рассчитывали, как отношение равновесных емкостей аргона и кислорода. В качестве независимых факторов: соотношение  $\text{Al}^{3+}:\text{OH}^-$ ; температура ионного обмена, температура сушки, температура прокаливания, соотношение  $\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$ . Параметрами варьирования служили соотношение реагентов при гидролизе, температура ионного обмена, температура сушки и прокаливания пилларированного материала (табл.

2.30). В качестве критерия оптимизации ( $y$ ) рассматривался коэффициент разделения газовой смеси аргон – кислород.

**Таблица 2.30**

План Плакетта – Бермана в натуральном масштабе

Обр.	$Al^{3+}/OH^{-}$	$T_{и.обм.}, ^\circ C$	$T_{сушки}, ^\circ C$	$T_{прок.}, ^\circ C$	$Al^{3+}/Cr^{3+}$
1	1:2,4	25	85	400	0
2	1:2,4	75	25	550	0
3	1:2,0	75	85	400	1
4	1:2,4	25	85	550	0
5	1:2,4	75	25	550	1
6	1:2,4	75	85	400	1
7	1:2,0	75	85	550	0
8	1:2,0	25	85	550	1
9	1:2,0	25	25	550	1
10	1:2,4	25	25	400	1
11	1:2,0	75	25	400	0
12	1:2,0	25	25	400	0

Элементный анализ показал результаты, которые аналогичны предыдущим данным (табл. 2.11 и 2.14). В модифицированных алюмосиликатах полностью отсутствуют щелочные и щелочноземельные катионы ионообменного комплекса за редким исключением. Комплекс изоморфно замещенных катионов в слоях алюмосиликата варьирует с тенденцией к уменьшению.

Из представленных в таблице результатов видно, что в результате пилларирования удельная поверхность и объем микропор образцов возросли в несколько раз по сравнению с исходной глиной независимо от состава и условий модифицирования. Характеристическая энергия адсорбции в некоторых случаях возросла, в некоторых снизилась.

Таблица 2.31

Результаты элементного анализа исходного и модифицированных слоистых алюмосиликатов в рамках плана (масс.%)

№ обр	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Na	Ca
исх	59,69	1,60	9,96	23,98	0,36	0	3,80	0,52	0,36
1	59,69	1,71	14,06	22,41	0,23	0	1,89	0	0
2	60,46	1,61	13,75	20,99	0,19	-	2,95	0,07	0
3	55,35	1,73	9,61	23,67	0,12	6,90	2,57	0	0
4	59,72	1,58	13,71	21,83	0,23	0	2,91	0,06	0
5	57,38	1,66	13,3	24,3	0,33	0,21	2,84	0	0
6	56,28	1,56	9,94	21,24	0,18	8,63	2,18	0	0
7	57,51	1,61	12,47	25,22	0,24	0	2,95	0	0
8	54,58	1,66	9,16	24,80	0,41	6,02	3,28	0	0
9	58,24	1,49	10,45	23,17	0,21	4,24	2,15	0	0
10	56,12	1,49	9,65	22,66	0	7,33	2,75	0	0
11	58,33	1,57	12,14	24,77	0,11	00	3,08	0	0
12	58,54	1,58	11,94	24,28	0,32	00	3,37	0	0

Скорость отработки адсорбционной емкости по аргону и кислороду для всех образцов глин практически одинакова и не зависит от условий модифицирования.

Наибольший коэффициент разделения смеси аргон-кислород получен на образце глины №4 ( $\text{OH:Al}^{3+}=2,4$ ); температура ионного обмена 25 °С; температура сушки 85°С; температура прокаливания 550 °С; хром отсутствует). Коэффициент разделения равен 1,6. Для данного образца характерна средняя величина характеристической энергии и объема микропор среди исследованных образцов. Таким образом, минимальная характеристическая энергия образца не является определяющим фактором для оценки селективности к аргону, а также нет каких-либо четких

корреляций значений коэффициента разделения смеси аргон–кислород со структурно-энергетическими характеристиками и элементным составом полученных адсорбентов.

**Таблица 2.32**

Характеристики пористой структуры, равновесные емкости и коэффициенты разделения кислорода и аргона на слоистых алюмосиликатах

Обр.	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$E_0,$ кДж/моль	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г		Коэф-т разделения
				O <sub>2</sub>	Ar	Ar/O <sub>2</sub>
№1	243	0,12	15,10	4,99	3,72	0,75
№2	268	0,13	14,51	5,09	5,91	1,2
№3	192	0,09	11,98	3,37	3,58	1,1
№4	236	0,12	12,98	4,01	6,24	1,6
№5	247	0,12	11,86	5,44	5,62	1,0
№6	237	0,12	13,53	5,62	5,25	0,9
№7	184	0,09	14,54	5,20	6,44	1,2
№8	95	0,04	10,95	5,60	3,70	0,7
№9	204	0,10	12,23	3,27	4,16	1,3
№10	196	0,10	13,75	3,91	3,88	1,0
№11	209	0,10	14,59	5,83	6,85	1,2
№12	231	0,12	14,41	6,06	7,36	1,2

Для определения оптимальных условий модифицирования и интенсивности влияния выбранных факторов был проведен регрессионный анализ результатов эксперимента. В центре плана предварительно определили дисперсию воспроизводимости значений  $y$  по трем параллельным опытам. Дисперсия воспроизводимости с числом степеней

свободы  $f = 2$  составила 0,0177. Полученное линейное уравнение регрессии, без исключения незначимых коэффициентов:

$$y = 1,103 - 0,0306x + 0,0271x - 0,0374x + 0,0514x - 0,07575x$$

Оптимальные условия: -1 ( $Al^{3+}/OH^- = 1:2.0$ ) +1 (75 °C) -1 (25 °C) +1 (550 °C) -1 ( $Al^{3+}/Cr^{3+} = 0$ ).

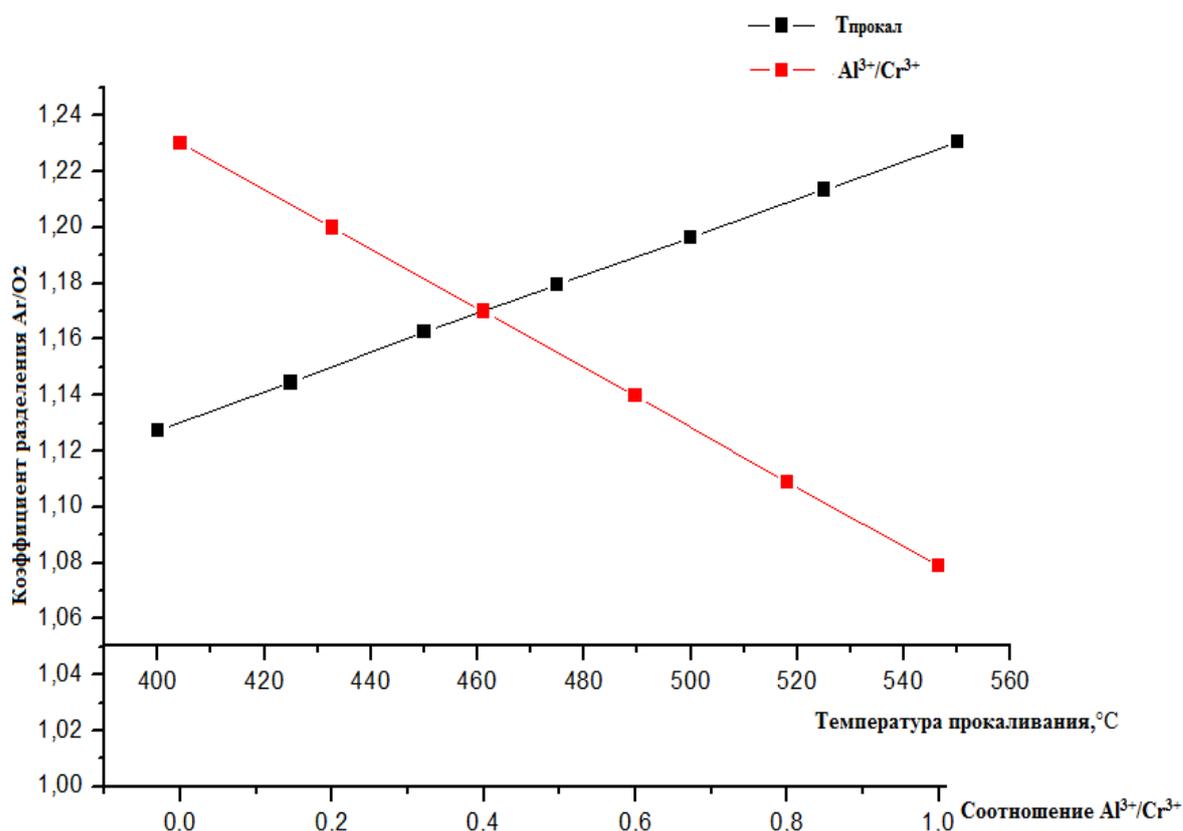
Значимость коэффициентов оценивали по критерию Стьюдента. После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии приняло вид:

$$y = 1,103 + 0,0514x - 0,07575x$$

Адекватность уравнения эксперименту подтверждено критерием Фишера.

Факторный анализ позволил выявить параметры синтеза пиллар-глин, имеющие существенную значимость и определяющие коэффициент разделения аргона и кислорода, таковыми являются температура прокаливания и соотношение  $Al^{3+}:Cr^{3+}$ . Согласно полученным данным, с увеличением температуры прокаливания и с уменьшением содержания хрома возрастает коэффициент разделения аргон – кислород (рис. 2.40). От температуры прокаливания зависит формирование микропористой структуры адсорбента, и соответственно, адсорбционных свойств по кислороду и аргону. Отрицательное влияние увеличения соотношения  $Al^{3+}:Cr^{3+}$  на коэффициент разделения обусловлено тем, что введение хрома в состав пилларов приводит к образованию специфических мест адсорбции кислорода в порах адсорбента.

На выходную величину (коэффициент разделения смеси  $Ar-O_2$ ) оказывают слабое влияние соотношение  $Al^{3+}:OH^-$ , температура ионного обмена и температура сушки в области исследования. Такой результат свидетельствует, что в области исследования процесс устойчив к колебаниям параметров.



**Рис. 2.40.** Индивидуальное влияние значимых факторов на величину коэффициента разделения смеси аргон – кислород.

## 2.8. Заключение к главе 2

Установлена взаимосвязь между условиями модифицирования, составом природных слоистых алюмосиликатов и характеристиками пористой структуры. Важнейшим фактором на стадии гидролиза, определяющим текстурные изменения в материале, является природа гидролизующего агента и соотношение  $OH:Me^{n+}$ . Величина пилларирующего эффекта прямо пропорциональна содержанию монтмориллонита в природном алюмосиликате.

На стадии термообработки решающее влияние на текстурные параметры оказывает температура прокаливания: для получения материала с максимальным объемом микропор термообработку следует проводить при температуре не превышающей 400°C, для прочного фиксирования активного компонента между слоями глины, при использовании ее в качестве

катализатора очистки сточных вод. Температура прокаливания прекурсора составляет 500°C.

В целом, оптимальные условия для получения пиллар-глин с максимальным объемом микропор следующие: в качестве сырья нужно использовать алюмосиликат с содержанием монтмориллонита не менее 50% с минимальным содержанием железа, использовать гидроксид натрия в качестве гидрозирующего агента, при этом соблюдать соотношение  $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+} = 2,2-2,4$  и прокалывать материал после ионного обмена в интервале температур 400-450 °C.

Установлено пилларированные слоистые алюмосиликаты с микропористой структурой являются селективными к аргону сорбентами и перспективными материалами для процессов адсорбционного разделения воздуха и получения чистого кислорода. Пилларирование приводит к формированию более энергетически однородной поверхности адсорбента по сравнению с исходным материалом вследствие уменьшения щелочных и щелочноземельных катионов, являющимися центрами адсорбции кислорода и, как результат, к возрастанию селективной сорбции аргона. Температура прокаливания материала в процессе модифицирования основной фактор, определяющий селективность. Для селективной адсорбции аргона модифицированную глину следует подвергать термообработке при 550°C. Основной недостаток слоистых алюмосиликатов природного происхождения это непостоянство состава. Альтернативу природному сырью могут составить синтетические алюмосиликаты, подвергнутые модифицированию методом пилларирования.

Природные слоистые алюмосиликаты, содержащие железо, предварительно подвергнутые термообработке, с целью фиксирования активного компонента являются недорогими эффективными гетерогенными катализаторами типа Фентона для окисления органических красителей пероксидом водорода в сточных водах. Активность природных железосодержащих слоистых алюмосиликатов повышается в результате

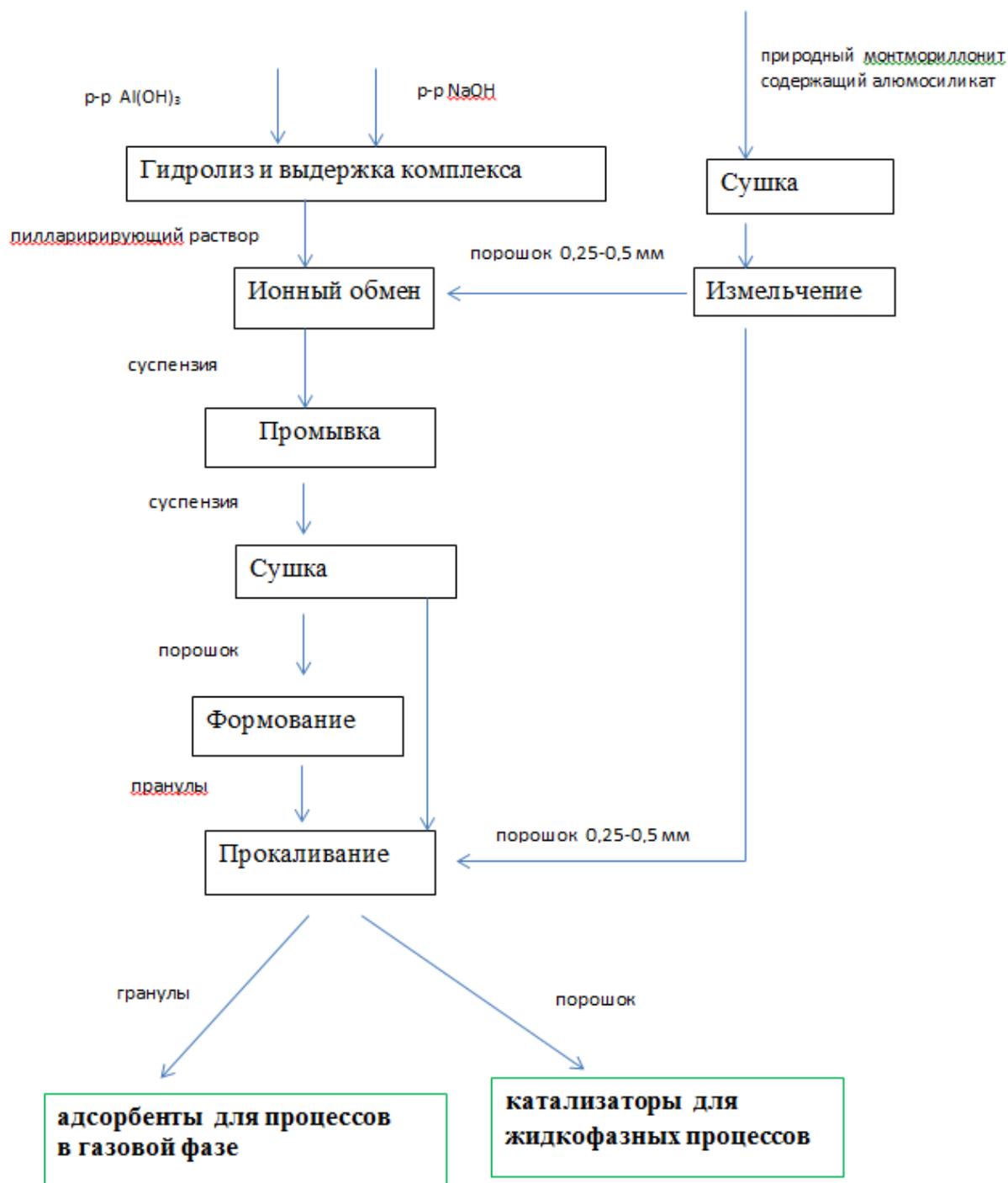
пилларирования за счет улучшения характеристик пористой структуры и не зависит от типа вводимого катиона переходного металла. Интеркалирование ионов переходных металлов в межслоевое пространство глин в виде полигидроксикомплексов с последующим прокаливанием модифицированного материала и образованием оксидных нанокластеров нецелесообразно ввиду недостаточного их фиксирования и вымывания в раствор в процессе катализа. Активность катализаторов определяется содержанием железа в исходном сырье и его доступностью для пероксида водорода. При использовании модифицированных природных алюмосиликатов, в том числе методом пилларирования в качестве катализаторов для гетерогенного процесса типа Фентона их активность сохраняется продолжительное время, при этом необходимость в регенерации отсутствует.

При воздействии влажной среды с последующей термообработкой объем микропор пилларированного материала снижается в независимости от температуры прокаливании в процессе модификации, а также природы интеркалированного катиона, что обусловлено разрушением оксидных нанокластеров в межслоевом пространстве вследствие их гидролиза. Для сохранения пористой структуры пилларированных алюмосиликатов в процессе хранения, необходимо дегидратировать модифицированные материалы непосредственно после их модифицирования, осуществлять герметичное закупоривание полученных партий. Использовать пилларированные алюмосиликаты рекомендуется в гранулированном виде для процессов в газовой фазе, не содержащей паров воды. В случае применения адсорбентов и катализаторов на основе пиллар-глин в водных растворах, их используют в виде порошка. Регенерацию материалов при необходимости таковой, следует осуществлять методами исключаящими термообработку, например, промывкой.

## **2.9. Технологические решения процессов модифицирования и применения природных алюмосиликатов для очистки и разделения жидких и газовых сред**

На основании полученных экспериментальных результатов и оптимизации условий синтеза была разработана принципиальная технологическая схема получения адсорбентов и катализаторов из природного алюмосиликатного сырья (рис. 2.41).

Для получения микропористых адсорбентов для процессов в газовой фазе, в частности селективного выделения аргона рекомендуется использовать природные алюмосиликаты с содержанием монтмориллонита выше 90%. В качестве пилларирующего агента используют полигидроксикомплексы алюминия. Технология предполагает осуществление ионного обмена предварительно подготовленного алюмосиликатного сырья, прошедшего сушку и измельчение до фракции 0,5-1 мм. Особенностью технологии является применение для ионного обмена сухого материала в отличие от водной суспензии монтмориллонита, что позволяет избежать гелеобразования и упростить процесс промывки осадка. Отделение жидкой фазы проводят декантацией маточного раствора, промывку осадка методом репульпирования с последующей декантацией водной фазы. Отмывка осадка необходима для удаления избыточных ионов щелочных металлов, присутствие которых в модифицированном материале на стадии прокаливании приводит к спеканию пор и ухудшению текстурных характеристик. Рекомендуется распылительная сушка суспензии, формование методом таблетирования, либо гранулирование окатыванием с последующей термообработкой материала при 550°C.

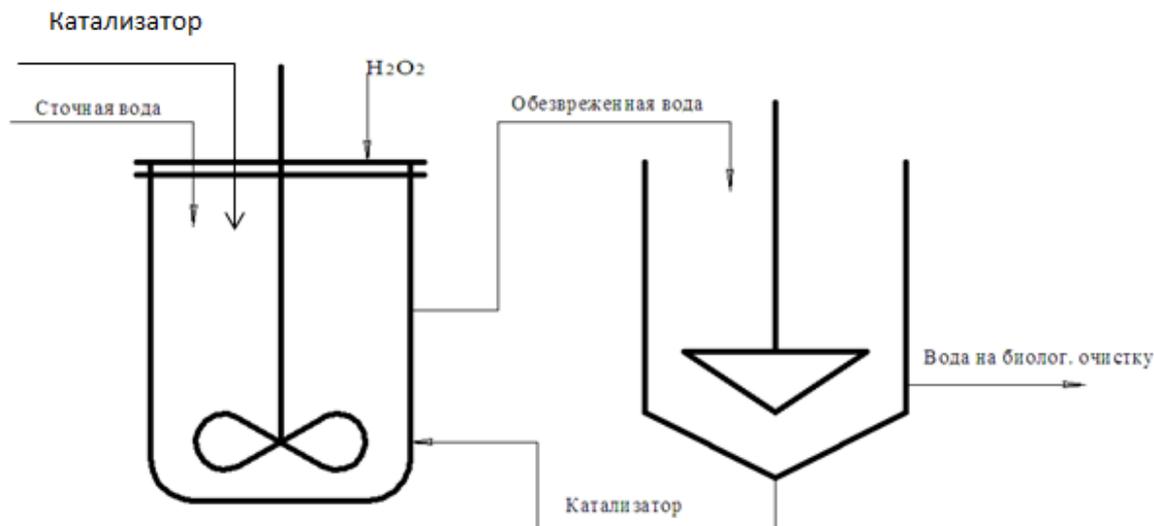


**Рис. 2.41.** Принципиальная технологическая схема получения адсорбентов и катализаторов из природных слоистых алюмосиликатов

Поскольку в процессах очистки воды используют порошкообразные катализаторы, следовательно, нет необходимости в формования, и данная стадия отсутствует в технологии катализаторов. Главным условием для

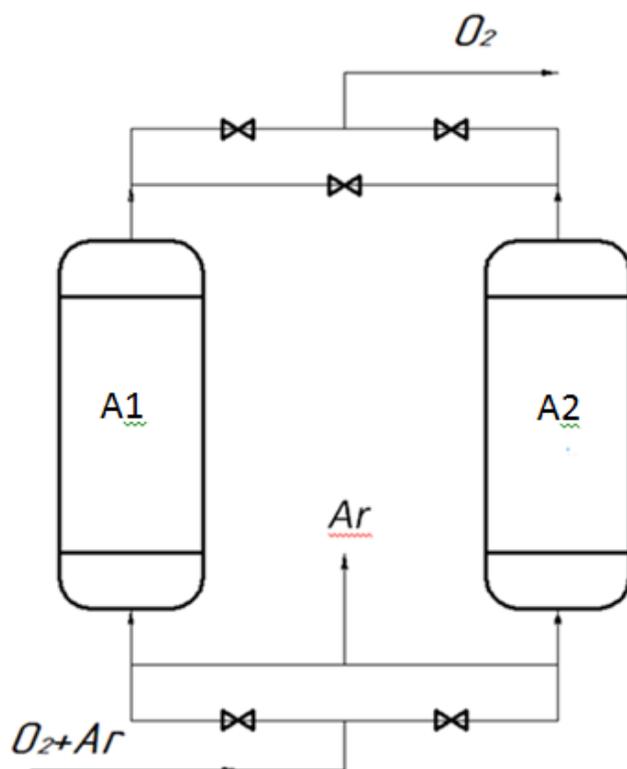
использования алюмосиликатного сырья в качестве катализатора типа Фентона является присутствие железа в его составе в количестве не менее 1 мас.%, при этом содержание монтмориллонита не существенно. Основной стадией технологии катализатора служит термообработка природного алюмосиликата при 500°C для фиксации активного компонента и предотвращения его вымывания в раствор. С целью улучшения текстурных характеристик и доступности ионов железа, входящих в состав природного сырья, целесообразно модифицирование алюмосиликата методом пилларирования. В этом случае ионный обмен осуществляют полигидроксикомплексами алюминия. После сушки интеркалированного материала, минуя стадию формования, осуществляют прокаливание при температуре 500°C.

Технология обезвреживания сточных вод (рис. 2.42), содержащих органические красители, предполагает контакт водной фазы и суспендированного в ней катализатора с пероксидом водорода в качестве окислителя в аппарате с мешалкой периодического действия в интервале pH 3-7 и температуре 50-60°C. Для щелочных сточных вод необходимо предварительно проводить корректировку pH. 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 на биологическую доочистку. Катализатор из отстойника возвращают в окислительный реактор, куда подают следующую порцию сточной воды на очистку. Регенерации катализатора не требуется. Вследствие небольшого уноса катализатора с раствором в процессе отделения жидкой фазы необходима корректировка его содержания в системе свежими партиями. Катализатор добавляют при снижении степени очистки сточной воды ниже требуемой.



**Рис. 2.42.** Технологическая схема каталитического обезвреживания сточных вод, содержащих красители в присутствии слоистых алюмосиликатов

Реализацию адсорбционного получения чистого кислорода методом напорной короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) осуществляют следующим образом. Кислородо-аргоновая газовая смесь, полученная с помощью цеолита NaX, селективного к азоту, поступает в адсорбер А1, заполненный пилларированным алюмосиликатным сорбентом, селективным к аргону. На выходе из аппарата после адсорбции аргона продуцируется кислород повышенной чистоты с концентрацией 99 об.%, в то время как в адсорбере А2 осуществляется цикл десорбции. Стадию адсорбции проводят при повышенном давлении 0,3-0,6 МПа, стадию регенерации адсорбента – при атмосферном давлении (рис. 2.43).



**Рис. 2.43.** Технологическая схема получения чистого кислорода методом короткоцикловой адсорбции: A1 и A2 – адсорберы, заполненные пилларированным слоистым алюмосиликатом.

## Глава 3

### **Функциональные пористые материалы на основе оксидов алюминия и кремния, полученные золь-гель методом**

Несмотря на дешевизну и доступность природных алюмосиликатов основным их недостатком является непостоянство состава. В этом плане преимуществом обладают синтетические алюмосиликаты. В рамках разработки катализаторов для окислительной деструкции органических веществ в сточных водах целью исследования являлось с одной стороны систематизировать подходы к целенаправленному регулированию пористой структуры для улучшения диффузионных процессов и контакта реагирующих веществ, с другой стороны зафиксировать активный компонент и предотвратить его вымывание в раствор. Другая задача состояла в функционализации алюмосиликатных материалов для адсорбционных целей.

#### **3.1. Исходные вещества, методики получения и модифицирования материалов на основе оксидов алюминия и кремния**

##### ***3.1.1. Синтез и модифицирование силикагелей***

Синтез силикагелей осуществляли, используя методику, приведенную в [359], условия представлены в табл. 3.1. На первой стадии синтеза силикагелей для образования золя проводили кислотно-катализируемый гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствие лимонной либо соляной кислоты, растворителями ТЭОС служили – этиловый и изопропиловый спирты. Использовалось следующее мольное соотношение ТЭОС:этанол (изопропанол): $H_2O=1:5,5:3,9$ . Поликонденсацию золя осуществляли разными способами в зависимости от последующего метода сушки.

Для распылительной сушки золь смешивали с раствором структурообразователя – темплата. Роль темплатов играли: додецилбензолсульфонат натрия, полиакриламид, алкилтриметиламмоний

хлориды, где алкил, это смесь радикалов фракции - C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> и фракции C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>. Далее при интенсивном перемешивании разбавляли раствор в 5 раз дистиллированной водой и медленно вводили водный раствор аммиака до образования геля [360].

Конденсацию золь силикагелей, предназначенных для сушки в сверхкритическом CO<sub>2</sub> с получением в результате аэрогелей, осуществляли в отсутствие темплата и без разбавления водой двумя способами. В этих случаях в процессе синтеза использовалось минимальное количество воды, только для протекания гидролиза. В первом способе для получения геля в приготовленный золь добавляли раствор NH<sub>4</sub>OH, смесь перемешивали в течение 1-2 минут при комнатной температуре до завершения гелеобразования. Через 24 ч сформированный гель помещали в безводный этанол для удаления не вступивших в реакцию исходных веществ, избыток растворителя удаляли декантацией. В результате получали гель, подготовленный к сверхкритической сушке. Во втором способе золь при интенсивном перемешивании вливали в масло с образованием эмульсии, затем добавлением аммиака проводили процесс гелеобразования в микрогранулах гидрогеля. После этого сформованные гранулы промывали этиловым спиртом и сушили в сверхкритическом CO<sub>2</sub>.

Аэрогели, содержащие железо, получали двумя способами: пропиткой свежеприготовленного ксерогеля нитратом железа, растворенным в этиловом спирте и совместным гидролизом нитрата железа с ТЭОС с последующим гелеобразованием без формования в масле.

Сушку приготовленных образцов проводили несколькими способами:

- 1) в распылительной сушилке: расход жидкости – 10 мл/мин, расход сушильного агента (воздуха) – 30 м<sup>3</sup>/с, температура воздуха на входе – 160 °С, на выходе – 70 °С, распыление геля осуществляли с помощью ультразвуковой форсунки;
- 2) при атмосферном давлении в воздушной среде при температуре 100 °С в течение 12 ч;

3) в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при 120-150 атм и 40 °С в течении 6 ч. Для реализации процесса сверхкритической сушки применяли специальный проточный реактор, установка для сушки в сверхкритическом CO<sub>2</sub> подробно описана в [361].

Прокаливание образцов осуществляли в муфельной печи в течение 2 ч. при 600 °С, со скоростью нагрева 5 °/мин. При этой температуре достигается полное удаление темплат.

**Таблица 3.1**

Условия золь-гель синтеза силикагелей

№ образца	Краткие условия синтеза
1	растворитель – этиловый спирт, темплат - додецилбензолсульфонат натрия, распылительная сушка,
2	растворитель – этиловый спирт; темплат – полиакриламид, распылительная сушка,
3	растворитель – этиловый спирт; распылительная сушка, темплат - C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -триметиламмоний хлориды
4	растворитель – изопропиловый спирт; распылительная сушка, темплат - C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -триметиламмоний хлориды
5	растворитель – этиловый спирт, распылительная сушка, темплат - C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -триметиламмоний хлориды
6	растворитель – изопропиловый спирт, темплат - C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -триметиламмоний хлориды, распылительная сушка,
7	растворитель – этиловый спирт темплат - додецилбензолсульфонат натрия, сушка при 100 °С в атмосфере воздуха, 12 ч.
8	растворитель – этиловый спирт; сушка в сверхкритических условиях в атмосфере CO <sub>2</sub>
9	растворитель – изопропиловый спирт; сушка в сверхкритических условиях в атмосфере CO <sub>2</sub>
10	растворитель – изопропиловый спирт; сушка при 100 °С в атмосфере воздуха, 12 ч.
11	растворитель – этиловый спирт, гелирование в масле, сушка в сверхкритических условиях в атмосфере CO <sub>2</sub>
12	растворитель – изопропиловый спирт, пропитка ксерогеля нитратом железа, растворенным в изопропиловом спирте; сушка в сверхкритических условиях в атмосфере CO <sub>2</sub>
13	растворитель – изопропиловый спирт; совместный гидролиз нитрата железа с ТЭОС с последующим гелеобразованием; сушка в сверхкритических условиях в атмосфере CO <sub>2</sub>

14	растворитель – изопропиловый спирт; совместный гидролиз нитрата железа с ТЭОС с последующим гелеобразованием; сушка при 100 ° С в атмосфере воздуха, 12 ч.
15	растворитель – изопропиловый спирт; совместный гидролиз нитрата железа с ТЭОС с последующим гелеобразованием; сушка в сверхкритических условиях в атмосфере CO <sub>2</sub> ; прокаливание при 800° С
16	растворитель – изопропиловый спирт; совместный гидролиз нитрата железа с ТЭОС с последующим гелеобразованием; сушка при 100 ° С в атмосфере воздуха, 12 ч; прокаливание при 800° С.

Температура прокаливания ксерогеля была выбрана на основании термогравиметрического и дифференциально-термического анализов. Для изучения термической устойчивости силикагелей к спеканию, образцы были прокалены при 800 °С.

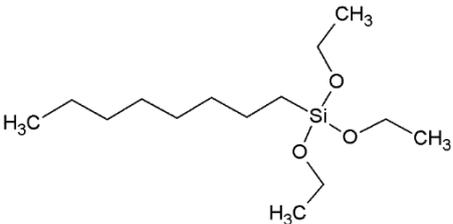
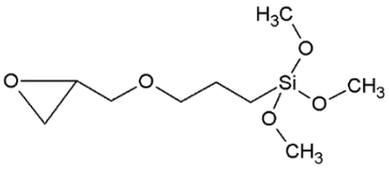
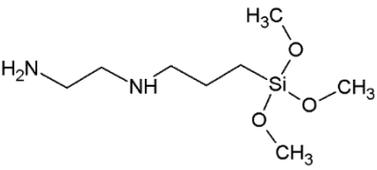
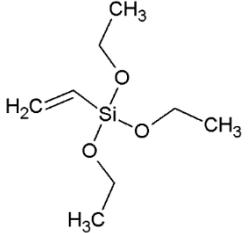
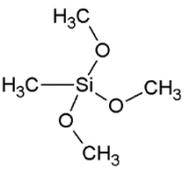
Полученные пористые материала использовали в качестве носителей катализаторов типа Фентона, для этого поверхность силикагелей функционализировали путем введения ионов переходных металлов. Для сравнения также использовали промышленный гранулированный силикагель марок КСС и КСК производства ЗАО «Нижегородские сорбенты» (г. Нижний Новгород) и мезопористый силикатный материал МСМ-41 (порошкообразный), синтезированный в Институте химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск) по методике, описанной в [362]. Катализаторы получали методом пропитки носителей растворами солей по влагоемкости с последующим прокаливанием образцов при 600°С для фиксации активного компонента на поверхности носителя.

Серия образцов силикагелей была получена с использованием метода планирования эксперимента, в условиях получения варьировали количество и тип дополнительного алкоксида (силана) вводимого в систему совместно с ТЭОС (А - октилтриэтоксисилан, Б - глицидилоксипропилтриметок-сисилан, В - аминоэтиламинопропилтриметоксисилан, Г - винилтриэтоксисилан, Д - метилтриметоксисилан), а также количество растворителя (изопропилового

спирта) и темплата (фенола). Матрица планирования представлена в табл. 3.2 [363].

**Таблица 3.2**

Матрица планирования эксперимента при синтезе силикагелей

№	Соотн-ие доп. силана к ТЭОС	Кол-во $C_6H_5OH$ , %	Разбавл. изороп. ипирт.	Тип второго силана
1	1	5	0	
2	0,5	5	0,5	
3	1	0	0	
4	0,5	0	0,5	
5	0,5	0	0	
6	1	0	0,5	
7	0,5	5	0	
8	1	5	0,5	
9	0,5	5	0	
10	1	5	0,5	
11	0,5	0	0	
12	1	0	0,5	
13	1	0	0	
14	0,5	0	0,5	
15	1	5	0	
16	0,5	5	0,5	
17	0,5	0	0	
18	1	0	0,5	
19	0,5	5	0	
20	1	5	0,5	

Гелеобразование проводили в щелочной среде, добавлением раствора аммиака, сушили при комнатной температуре, прокаливали при 600 °С.

Влияние четырех факторов на параметры пористой структуры анализировали методом дисперсионного анализа.

Кроме тетраэтоксисилана в качестве источника кремния использовали жидкое стекло (силикат натрия), синтез осуществляли эмульсионным методом (табл. 3.3). В водной фазе присутствовал силикат натрия (жидкое стекло массой 3г) и ПАВ, в качестве масляной использовали фазы н-парафины (н-П), масса которых варьировалась от 10 до 30 г с шагом в 10 г. В качестве поверхностно-активного вещества, стабилизирующего эмульсию и оказывающего дополнительный эффект на структурообразование, был взят додецилсульфат натрия  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  (ДДС), масса которого варьировалась от 1 до 3 г с шагом 1 г [364].

**Таблица 3.3**

Матрица планирования эксперимента при синтезе силикагелей эмульсионным методом

№	Образец	H <sub>2</sub> O	ДДС	н-парафин
1	ед.	г	г	г
2	1-10	20	1	10
	1-20	20	1	20
3	1-30	20	1	30
4	2-10	20	2	10
5	2-20	20	2	20
6	2-30	20	2	30
7	3-10	20	3	10
8	3-20	20	3	20
9	3-30	20	3	30

Таким образом, в матрице планирования присутствовало 9 образцов силикагелей с маркировкой n-m, где n - масса ДДС, m – масса н-парафина. Гидролиз проводили в кислой среде, для гелеобразования образцы выдерживали в течение 24 ч при температуре 100 С. Затем гели промывали

смесью гидроксида натрия и этилового спирта в соотношении 1/1, сушили при комнатной температуре и прокаливали при температуре 600 С для полного удаления парафина и темплата в процессе термообработки.

Для адсорбции углекислого газа аэросиликагели функционализировали аминогруппами . Для этого ТЭОС (Т) растворяли в этиловом спирте (Э) или изопропиловом (И), осуществляли гидролиз в кислой среде в присутствии соляной кислоты. Маркировка, молярное соотношение реагентов и условия синтеза представлены в таблице 3.4.

**Таблица 3.4.**

Условия синтеза аэросиликагелей

№	Образец	Молярное соотношение реагентов и условия синтеза
1	ТЭ	ТЭОС:этанол=0,1:0,69
2	ТЭФ	ТЭОС: этанол=0,1:0,69
3	ТЭ0,5А	ТЭОС: этанол:АЭАПТМС = 0,1:0,69:0,05
4	ТЭ1А	ТЭОС: этанол:АЭАПТМС = 0,1: 0,69:0,1:
5	ТЭР	ТЭОС: этанол=0,1:(0,69+0,31)
6	ТЭРФ	ТЭОС: этанол =0,1:(0,69+0,31)
7	ТЭР0,5А	ТЭОС: этанол:АЭАПТМС = 0,1:(0,69+0,31):0,05
8	ТЭР1А	ТЭОС: этанол:АЭАПТМС = 0,1: (0,69+0,31):0,1
9	ТИ	ТЭОС:изопропанол:=0,1:0,69
10	ТИФ	ТЭОС:изопропанол:=0,1:0,69
11	ТИ0,5А	ТЭОС:изопропанол: АЭАПТМС = 0,1:0,69:0,05
12	ТИ1А	ТЭОС:изопропанол :АЭАПТМС = 0,1: 0,69:0,1:
13	ТИР	ТЭОС:изопропанол:=0,1:(0,69+0,31)
14	ТИРФ	ТЭОС:изопропанол=0,1:(0,69+0,31)
15	ТИР0,5А	ТЭОС:изопропанол:АЭАПТМС = 0,1:(0,69+0,31):0,05
16	ТИР1А	ТЭОС:изопропанол:АЭАПТМС = 0,1: (0,69+0,31):0,1

Молярное количество и соотношение реагентов ТЭОС:Н<sub>2</sub>О:НСl было постоянным и составляло 0,1:0,69:0,35:6,3·10<sup>-4</sup>. Часть золь перед стадией

гелеобразования разбавляли в два раза растворителем (Р). Гелеобразование всех образцов проводили в щелочной среде, используя раствор аммиака в количестве  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль. Источников аминокрупп являлся аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (АЭАПТМС). Модифицирование (функционализирование) аэросиликагелей проводили двумя способами. В первом случае проводили постфункционализирование (Ф), для этого полученный кремнегель опускали в раствор АЭАПТМС в соответствующем спирте при соотношении АЭАПТМС/спирт равном 2/1, выдерживали 24 ч при 60°C для адсорбции силана на поверхности геля, затем гель промывали спиртом. Во втором случае введение аминокрупп осуществляли перед стадией гелеобразования, для этого АЭАПТМС добавляли в кремнезоль, при этом варьировали его количество, оно составляло 0,05 или 0,1 моль (А).

### ***3.1.2. Синтез и модифицирование алюмосиликагелей***

В качестве источников кремния и алюминия использовали тетраэтоксисилан и изопропоксид алюминия, растворителем служил изопропиловый спирт. Вследствие большой разницы в скорости гидролиза алкоксидов алюминия и кремния, приготовление золь осуществляли отдельно проводя кислотно-катализируемый гидролиз в присутствие соляной кислоты при комнатной температуре. Для уменьшения скорости гидролиза изопропоксида алюминия добавляли хелатный агент этилацетат [365]. Стадию гелеобразования осуществляли двумя способами: в кислой и в щелочной среде с помощью соляной кислоты и гидроксида аммония, соответственно. Образцам, полученным в кислой или щелочной среде, были присвоены, соответственно, индексы К и Щ (например,  $\text{SiO}_2^{\text{K}}$ ). Совместной поликонденсацией золь алюминия и кремния были получены алюмосиликагели с мольным соотношением  $\text{Al}:\text{Si} = 3:7; 7:3$ .

Серия алюмосиликатов была получена с мольными соотношениями  $\text{Si}:\text{Al} = 4:1, 3:2, 2:3, 1:4$ . В данном случае полученные в результате кислотного гидролиза в сильнокислой среде ( $\text{pH}=2$ ), золи смешивали и

выдерживали при 60°C в течение часа под действием ультразвука, затем еще 12 часов в его отсутствие, затем проводили гелеобразование в кислой или щелочной среде. После гидролиза в слабокислой среде и аналогичной процедуры термостатирования и действия ультразвука происходило гелеобразование без регулирования pH среды.

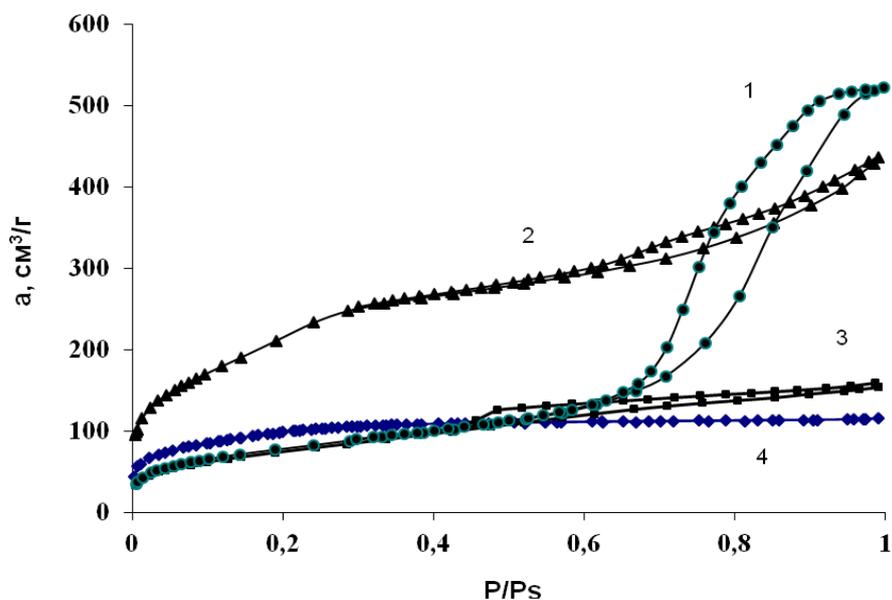
После сушки образцов при 100°C в течение 12 ч, осуществляли прокаливание в муфельной печи в течение 2 ч при 600°C со скоростью нагрева 5 °/мин. Активный компонент, оксид железа, наносили пропиткой по влагоемкости из раствора нитрата с последующим прокаливанием при 600°C для прочного фиксирования катализатора на носителе.

Адсорбцию CO<sub>2</sub> на аэросиликагелях исследовали при 0°C с помощью прибора Nova 3200e (Quantachrome) в Техническом университете Гамбурга.

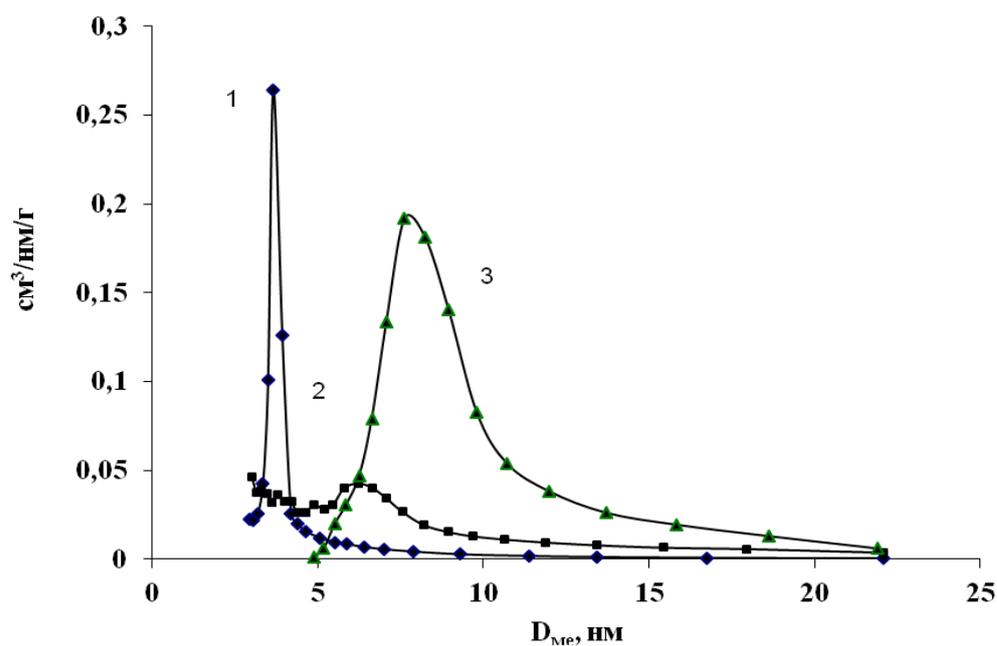
## **3.2. Влияние условий синтеза на пористую структуру и морфологию силикагелей**

### ***3.2.1. Влияние строения темплата, условий сушки и модифицирования переходными металлами на пористую структуру силикагелей***

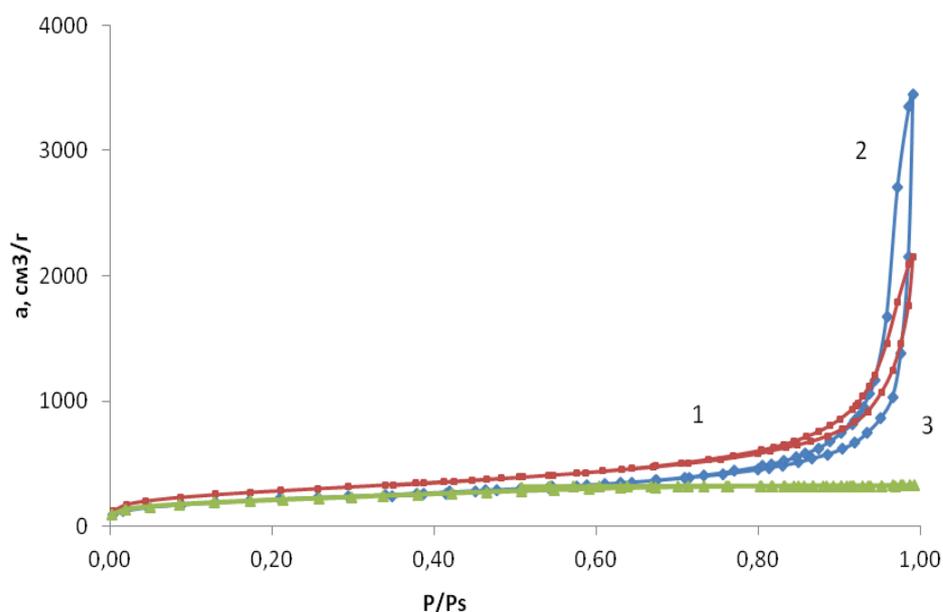
Представленные на рис. 3.1.-3.4. и в табл. 3.5. данные свидетельствуют о том, что практически все полученные образцы (в соответствии с условиями синтеза табл. 3.1) являются мезопористыми, но обладают небольшим объемом микропор. Исключение составляет образец 1 со средним диаметром пор 2,7 нм, объем микропор в котором, существенно больше объема мезопор. Изотерма адсорбции азота на этом образце имеет выпуклую форму (кривая 4, рис. 3.1.), петля гистерезиса отсутствует. При использовании алкилтриметиламмоний хлоридов в качестве темплата (образцы 3-6) произошло образование структуры с размером пор в интервале до 10 нм. Увеличение длины цепи темплата с C<sub>12-14</sub> до C<sub>16-18</sub> и использование изопропилового спирта вместо этилового в качестве растворителя ТЭОС не оказало значительного влияния на пористую структуру продукта [360].



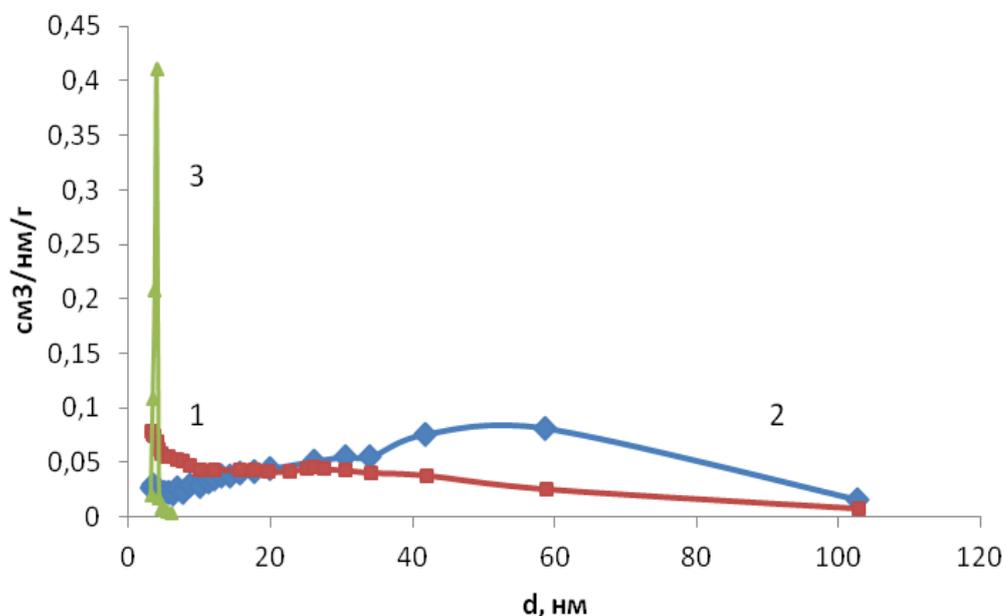
**Рис. 3.1.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на силикагелях, высушенных с помощью распылительной суши (2 – образец 3, 3 – образец 2, 4 – образец 1) и на воздухе при атмосферном давлении и 100°С (кривая 1-образец 7)



**Рис. 3.2.** Дифференциальные кривые распределения пор силикагелей по диаметрам: 1- образец 2, 2 – образец 3, 3 – образец 7



**Рис. 3.3.** Изотермы адсорбции-десорбции азота на силикагелях, высушенных в сверхкритических условиях в атмосфере  $\text{CO}_2$  и при атмосферном давлении при температуре  $100^\circ\text{C}$ : 1- образец 12, 2 – образец 9, 3 – образец 10



**Рис. 3.4.** Дифференциальные кривые распределения пор силикагелей по диаметрам: 1- образец 12, 2 – образец 9, 3 – образец 10

В присутствие полиакриламида (образец 2) удельная поверхность силикагеля снизилась почти в три раза, при этом сформировались более мелкие поры, преимущественно одного размера. Это обусловлено

присутствием амидных групп в темплате, что приводит к быстрому протеканию поликонденсации.

**Таблица 3.5**

Текстурные характеристики образцов силикагелей

№ образца	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
1	372	0,19	0,12	2,7
2	275	0,24	0,01	3,7
3	812	0,68	0,13	3,0; 6,2
4	701	0,96	0,03	3,1; 8,9
5	596	0,51	0,12	3,8; 4,9
6	719	0,73	0,05	4,1; 4,8
7	284	0,81	0,01	7,6
8	813	3,08	0,03	25,1
9	759	5,34	0,05	58,7
10	720	0,50	0,10	3,7
11	772	1,83	0,07	19,9
12	835	2,37	0,07	26,9
13	989	3,32	0,08	3,2
14	390	0,20	0,14	3,8
15	651	2,91	0,04	3,7
16	289	0,03	0	3,7

Объем пор и их диаметр в значительной степени зависит от способа дегидратации гидрогеля. Так, высушивание в сверхкритических условиях в атмосфере углекислого газа позволило получить мезопористый материал с широким распределением пор по размерам и с преимущественным диаметром пор в интервале 20-50 нм, например образцы 8, 9. При этом гистерезис, присутствующий на изотермах адсорбции-десорбции азота имеет место в области высоких относительных давлений ( $P/P_s > 0,8$ ).

Следует отметить, что у синтезированных аэрогелей объем пор 3,0-5,34 см<sup>3</sup>/г и их размер в несколько раз больше, чем у промышленного силикагеля марки КСК, у которого объем и диаметр пор равны 0,9 см<sup>3</sup>/г и 12 нм, соответственно.

При сушке на воздухе при 100 °С объемная сетка гидрогеля сжимается вследствие действия капиллярных сил и в результате образуется материал с более мелкими порами 3,7 нм (образец 10) и очень узким их распределением по диаметрам. Значения удельной поверхности образцов силикагелей 9 (сушка в сверхкритическом СО<sub>2</sub>) и 10 (сушка на воздухе) близки по величине 758,7 и 719,7 м<sup>2</sup>/г соответственно, в то время как диаметры и объемы пор различаются на порядок.

В результате распылительной сушки также образуются материалы с высокой удельной поверхностью, диаметр пор у которых не превышает 10 нм (образцы 1-6). По сравнению с распылительной сушкой обезвоживание образца 1 на воздухе при 100 °С привело к укрупнению пор практически в три раза и исчезновению микропористой структуры (образец 7).

Введение железа в силикагель путем пропитки гидрогеля раствором нитрата железа (образец 12) практически не повлияло на текстуру материала. Удельная поверхность и диаметр пор у образца 12 несколько выше, чем у исходного образца 8.

Осуществление совместного гидролиза ТЭОС с нитратом железа в значительной степени влияет на пористую структуру конечного продукта. У образца 13 преобладают поры с диаметром 3,2 нм, образец также имеет широкое распределение пор по размерам в интервале 3-100 нм. По сравнению с чистым SiO<sub>2</sub> (образец 90) у образца 13 увеличилась удельная поверхность, уменьшился объем пор в 1,5 раза. Это обусловлено пептизирующим действием нитрата железа на частицы золя, в результате чего образуются более мелкие агломераты частиц и, как следствие, более мелкие поры. У образца 14 по сравнению с аэрогелем (образец 13) в

результате тепловой сушки удельная поверхность снизилась в два раза, а общий сорбционный объем пор уменьшился почти в 20 раз [359].

С увеличением температуры прокаливания от 600 до 800 °С (образцы 15 и 16) снижается удельная поверхность и пористость образцов за счет преимущественного спекания микропор, соответственно аэрогели являются более термически устойчивыми по сравнению с силикагелями, полученными в результате сушки в атмосфере воздуха.

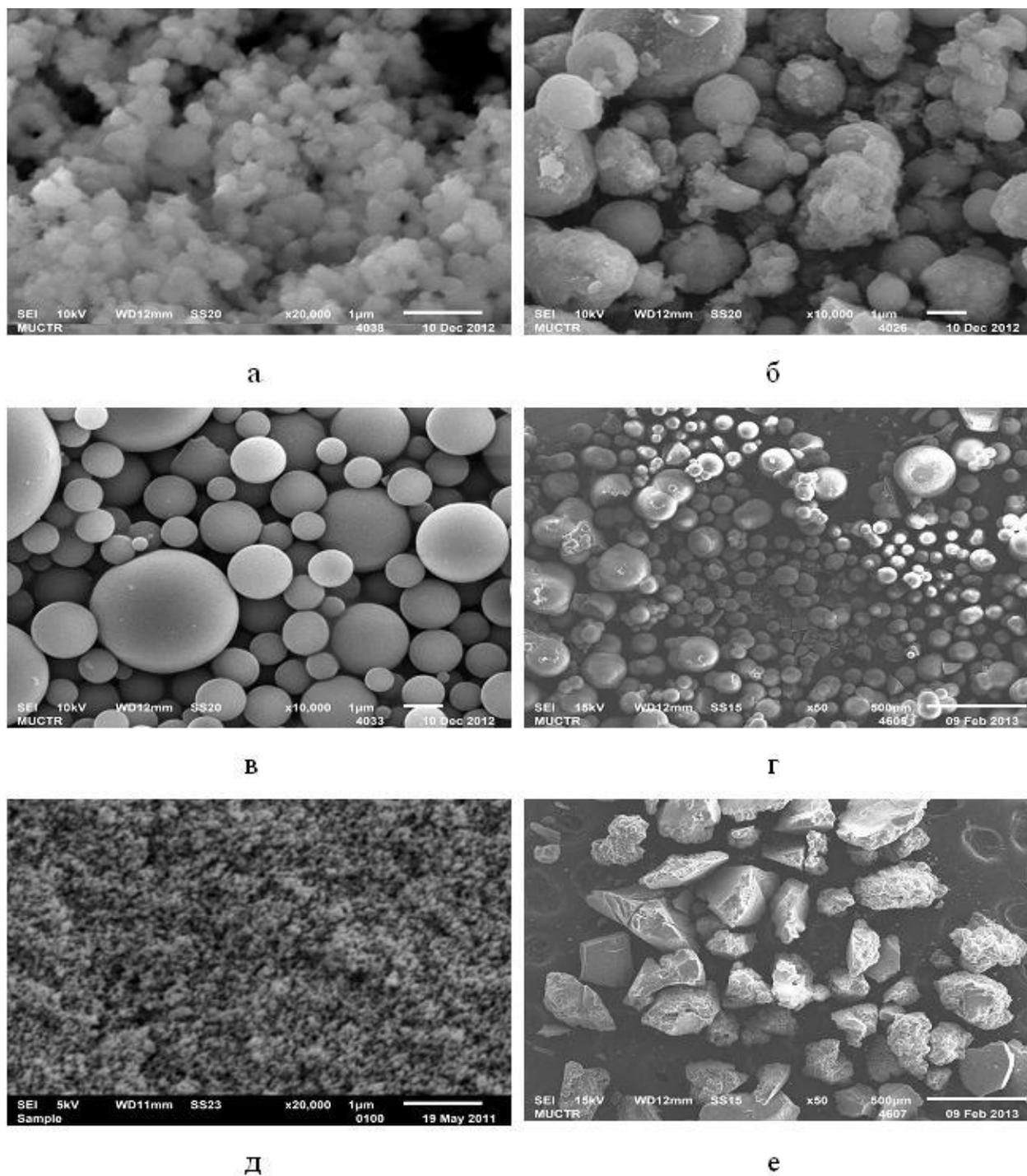
На рис. 3.5. представлены результаты сканирующей электронной микроскопии образцов силикагелей. Из всех исследованных образцов силикагелей, самые мелкие частицы 150-300 нм неправильной формы (образцы 3-6) образуются при использовании в качестве темплата алкилтриметиламмоний хлорида.

Частицы практически одинакового размера образуются со структурообразователями додецилбензолсульфонатом натрия (образец 1, рис. 3.5.б.) и полиакриламидом (образец 2, рис. 3.5.в.): 0,3-5,0 и 0,5-4,0 мкм, соответственно. Причем в случае полиакриламида частицы имеют более правильную форму и гладкую поверхность.

Формование в масло с последующей сушкой в сверхкритических условиях (образец 11) привело к возрастанию размера частиц практически в 100 раз – от 50 до 300 мкм. Для образца 8 представлен снимок внутренней поверхности (рис. 3.5.д.). Видно, что аэрогель обладает крупнопористой структурой, что согласуется с данными по адсорбции азота при 77 К. При измельчении ксерогелей, высушенных на воздухе при 100 °С (рис. 3.5.е.) образуются частицы неправильной формы с размерами от 1 до 500 мкм.

Из представленных результатов можно сформулировать рекомендации по синтезу силикагелей: для получения микропористых силикагелей следует использовать темплаты, содержащие ароматические соединения и сушить гидрогели с помощью распылительной сушилки. Формированию мезопор преимущественно одного размера способствует введение в систему полиакриламида, либо ионов переходных металлов, а также сушка в

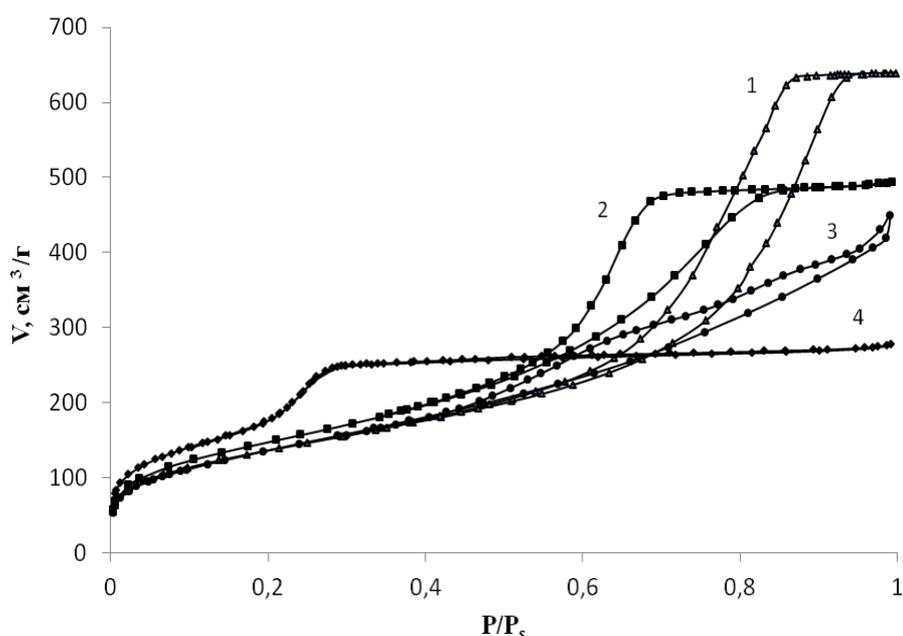
атмосфере воздуха. Для получения крупнопористых материалов необходимо проводить сушку в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .



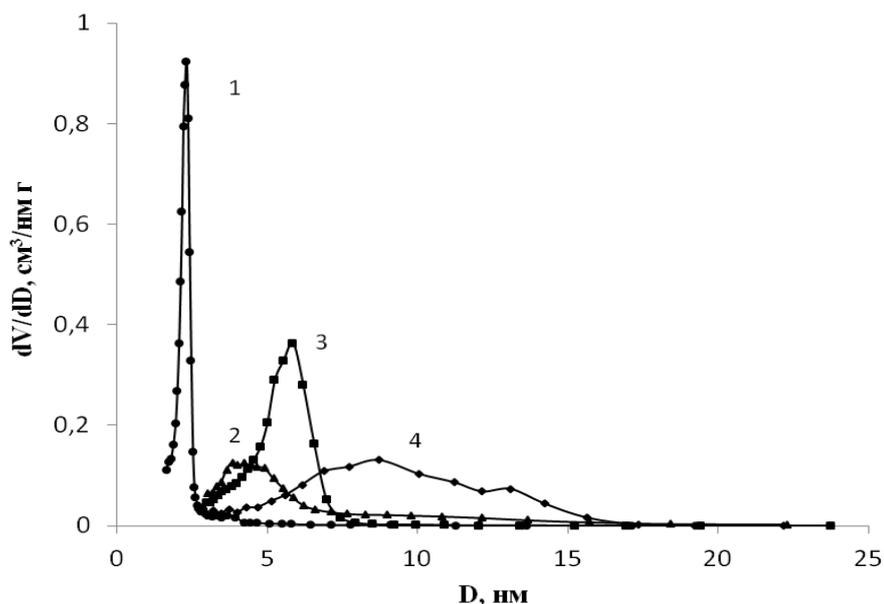
**Рис. 3.5.** Электронно-микроскопические снимки силикагелей: а – образец 3, б – образец 1, в – образец 2, г – образец 11, д – образец 8, е – образец 7

В результате введения оксида железа методом пропитки носителя по влагеомкости нитратом железа с последующей термообработкой получены катализаторы для окисления органических веществ в водной фазе. Текстульные характеристики образцов носителей ( $\text{SiO}_2$ ) и катализаторов, полученных на основе этих носителей, а также изотермы адсорбции азота на катализаторах и дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам представлены в табл. 3.6., рис. 3.6. и 3.7.соответственно.

Силикалит MCM-41 обладает порами преимущественно одного размера, 2,5 нм и удельной поверхностью 1080  $\text{м}^2/\text{г}$ . Величины суммарного объема пор у образцов MCM-41, KCC и  $\text{SiO}_2^{\text{расп}}$  практически равны, несмотря на существенную разницу в значениях диаметра мезопор.



**Рис. 3.6.** Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах катализаторов при 77 К: 1 –  $\text{Fe}/\text{SiO}_2^{\text{аэро}}$ , 2 –  $\text{Fe}/\text{KCC}$ , 3 –  $\text{Fe}/\text{SiO}_2^{\text{расп}}$ , 4 –  $\text{Fe}/\text{MCM-41}$



**Рис. 3.7.** Дифференциальные кривые распределения пор образцов катализаторов по диаметрам: 1 – Fe/MCM-41, 2 – Fe/SiO<sub>2</sub><sup>расп</sup>, 3 – Fe/KCC, 4 – Fe/SiO<sub>2</sub><sup>аэро</sup>

**Таблица 3.6**

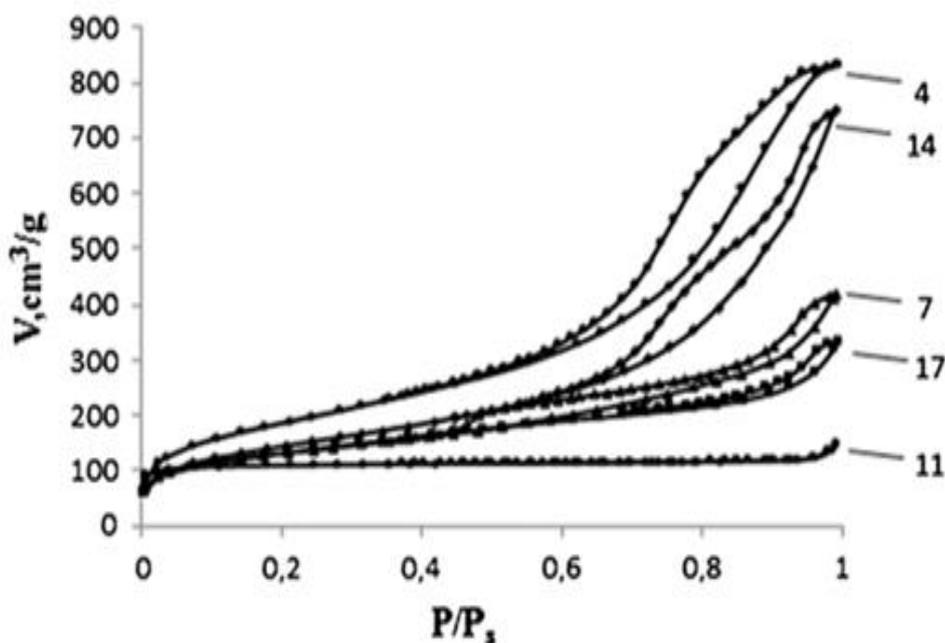
Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
SiO <sub>2</sub> <sup>расп</sup>	596	0,73	0,05	4,1
Fe/SiO <sub>2</sub> <sup>расп</sup>	533	0,56	0,03	3,8
Fe/Al/SiO <sub>2</sub> <sup>расп</sup>	504	0,51	0	3,8
SiO <sub>2</sub> <sup>аэро</sup>	746	1,83	0,07	19,9
Fe/SiO <sub>2</sub> <sup>аэро</sup>	590	1,05	0,04	8,7
Fe/Al/SiO <sub>2</sub> <sup>аэро</sup>	493	0,99	0,01	8,3
KCC	544	0,78	0	5,9
Fe/KCC	518	0,77	0	5,8
Fe/Al/KCC	492	0,75	0	5,5
MCM-41	1083	0,79	0	2,5
Fe/MCM-41	905	0,56	0	2,3
Fe/Al/MCM-41	801	0,43	0	2,3

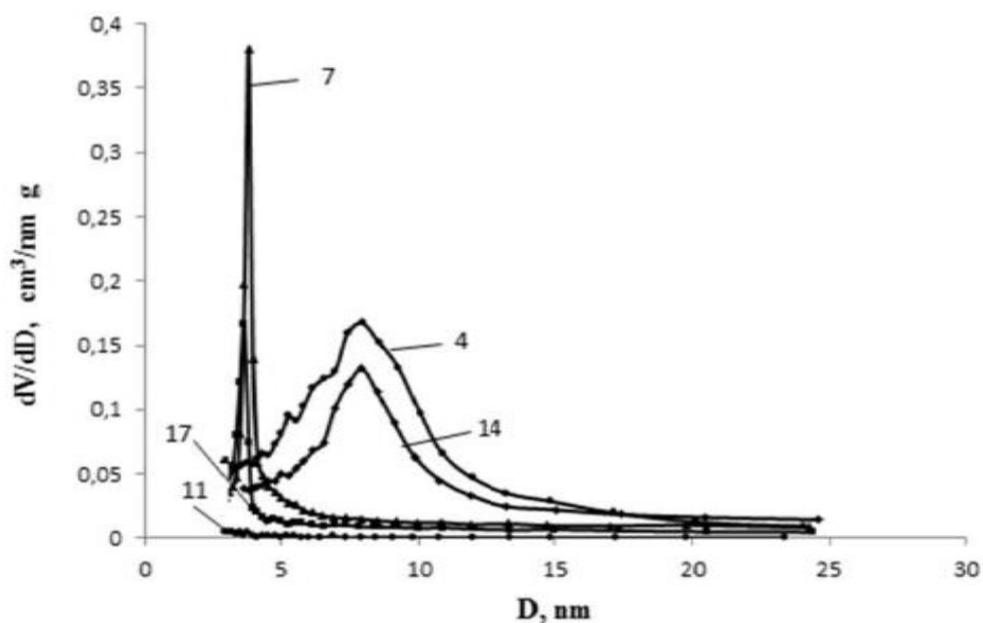
В результате нанесения оксида железа значения всех текстурных параметров полученных катализаторов немного снизились. Последовательная пропитка носителей нитратами алюминия и железа привела к дополнительному снижению значений удельной поверхности и объема пор по сравнению с образцами, содержащими только железо [366].

### 3.2.2. Влияние строения исходных силанов и соотношения реагентов на текстурные характеристики силикагелей

Влияние состава и строения исходных силанов как источников кремния, а также соотношения реагентов в системе в процессе гидролиза в рамках планирования эксперимента (табл. 3.3) на пористую структуру и морфологию силикагелей представлено на рис. 3.8-3.10. и в табл. 3.7.



**Рис. 3.8.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К на силикагелях, полученных с использованием разных алкоксидов: цифра в нумерации образцов обозначает номер образца в табл. 3.2. с условиями получения и текстурными характеристиками табл. 3.6., буква – используемый силан



**Рис.3.9.** Дифференциальные кривые распределения пор силикагелей по диаметрам: нумерация образцов аналогична рис. 3.8

**Таблица 3.7**

Текстурные характеристики силикагелей, полученных в зависимости от строения исходного силана

№ образца	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_S$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /Г	$D_{ме}$ , нм
1	604	1,11	0,02	7,3
2	547	1,13	0	7,4
3	564	1,66	0,06	8,6
4	674	1,29	0	7,9
5	258	0,42	0,09	3,0
6	347	0,48	0,09	3,8
7	454	0,65	0,06	3,8
8	292	0,21	0,13	3,5
9	301	0,45	0,11	3,2
10	336	0,23	0,16	3,0
11	318	0,36	0,12	3,78

12	328	0,22	0,16	3,0
13	233	0,35	0,05	3,1
14	517	1,16	0,02	7,91
15	359	0,73	0,06	7,3
16	638	1,01	0,03	3,8
17	464	0,52	0,05	3,2
18	273	0,23	0,08	3,8
19	411	0,42	0,07	3,2
20	168	0,15	0,03	3,2

Наличие гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции показывает, что все полученные образцы также являются мезопористыми, но обладают небольшим количеством микропор, доля которых не превышает в основном 25% от общего сорбционного объема пор. Исключение составляет образцы 10 и 12, объем микропор в которых, немного больше объема мезопор. В целом размер пор всех образцов не превышает 10 нм. Наименьший объем пор имеют силикагели, синтезированные с помощью аминоэтиламинопропил-триэтоксисилана. Диаметр мезопор большего числа образцов находится в пределах 3-4 нм, за исключением некоторых образцов. Также следует отметить что, в процессе синтеза силикагелей с использованием аминоэтиламинопропил-триэтоксисилана наблюдалась самая высокая скорость гелеобразования по сравнению с другими образцами, которая обусловлена присутствием аминогрупп в составе силана. При этом текстурные характеристики полученных образцов практически равны независимо от варьирования других параметров синтеза, таких как разбавление смеси и соотношение реагентов. Использование глицидил-оксипропил-триметоксисилана в качестве источника кремния позволяет получить материал с очень узким распределением пор, их преимущественный размер 3,8 нм.

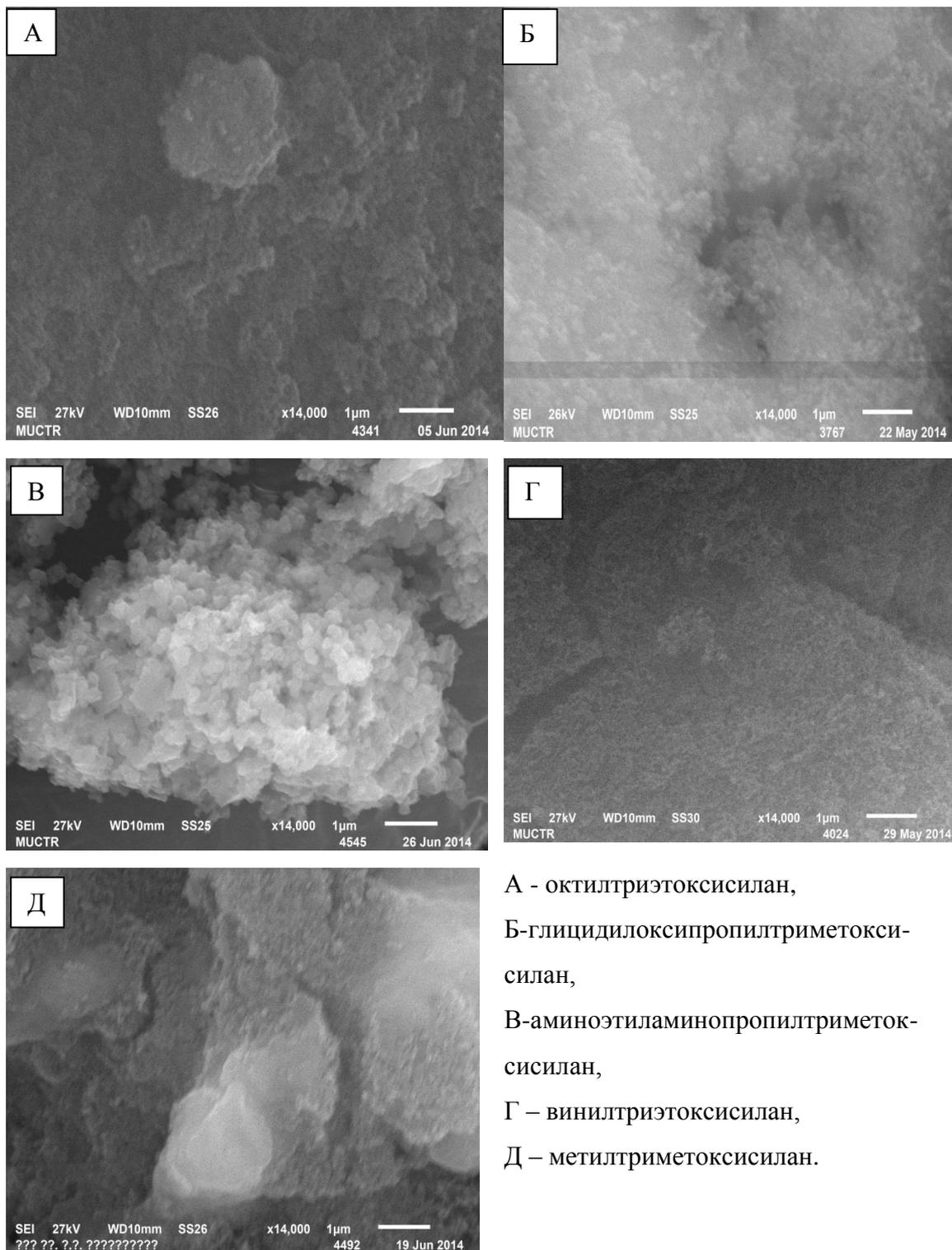
Результаты показали, что решающее влияние на пористую структуру

оказывает строение дополнительного силана. А именно, чем больше длина цепи радикалов, входящих в состав силанов и большая их разветвленность, тем в результате большую удельную поверхность и широкое распределение пор по диаметрам имеют синтезированные образцы. Присутствие длинных радикалов в структуре исходных силанов затрудняет соконденсацию с ТЭОС и как результат, образуется большое число мезопор. Так, наибольшую величину объема пор, более  $1 \text{ см}^3/\text{г}$  и размер пор порядка 7-8 нм имеют образцы, в синтезе которых использовался октилтриэтоксисилан, поскольку октил радикал не содержит функциональных групп и не включается в реакции гидролиза и конденсации.

Другая ситуация наблюдается, если имеют место длинные радикальные цепи с функциональными группами. В нашем случае это глицидилоксипропилтриметоксисилан и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан, содержащие эпокси- и аминогруппы соответственно.

Благодаря протонированию сшиваются терминальные иминогруппы и этокси группы ТЭОС, в результате чего образуется более плотная пористая структура силикагеля. Эпоксигруппы обладают высокой реакционной способностью и могут взаимодействовать с веществами, содержащими группы с одним и более подвижными атомами водорода. В присутствии протонов и воды в результате гидролиза эпоксидные кольца разрываются с образованием гидроксильных групп. В результате органические цепи могут связываться друг с другом и остальными этокси-группами посредством связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{O}-\text{Si}-$ . Фенольные группы, содержащие мобильный кислород также могут взаимодействовать с эпоксидными группами глицидилоксипропилтриметоксисилана и блокировать их. В этом случае, последний не участвует в реакции поликонденсации. Это объясняет высокую величину удельной поверхности и объема пор образца 7. Однако, с увеличением концентрации глицидилоксипропилтриметоксисилана не все эпоксигруппы стабилизируются фенолом, что приводит к их конденсации и

образованию плотной структуры с низкой удельной поверхностью и объемом пор (образец 8).



**Рис. 3.10.** Электронно-микроскопические снимки силикагелей, полученных с использованием различных силанов, добавляемых к ТЭОС

Органосиланы с относительно короткими радикалами могут соконденсировать с ТЭОС без изменения структурного порядка. Винилтриметоксисилан и метилтриметоксисилан имеют в своем составе радикальные цепи с одним или двумя атомами углерода. Оба эти алкоксида легко соконденсируют с ТЭОС без провоцирования разрывов внутри силикатной решетки. Более того, с увеличением концентрации винилтриметоксисилана и метилтриметоксисилана структура геля становится более плотной и более равномерной, что сопровождается снижением удельной поверхности и сорбционного объема пор. В процессе прокаливания высушенного ксерогеля органические цепи удаляются из решетки силиката, в результате чего образуются микропоры. Замечено, что в случае использования винилтриметоксисилана, увеличение его концентрации в золе в два раза приводит к увеличению объема микропор в 2-3 раза (образцы 13 и 15 по сравнению с образцами 14 и 16). Удельная поверхность и объем пор при этом существенно снижаются. При добавлении метилтриметоксисилана, увеличение его концентрации не оказывает такого существенного влияния на характеристики пористой структуры, как в предыдущем случае. В результате, объем микропор увеличивается не более, чем в два раза, а удельная поверхность уменьшается также в 1,5-2 раза. У этого алкоксида радикалы содержат только один атом углерода по сравнению с винил-радикалом и меньшего размера, следовательно, образуется оксид кремния с более микропористой структурой.

Корреляции между разбавлением золя, посредством добавления изопропилового спирта или фенола и изменением в структуре оксида кремния, не обнаружено. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии продукты состоят из пористых агломератов.

Для подтверждения наших выводов о влиянии четырех факторов, таких как тип дополнительного силана (X4), соотношение алкоксидов (X1), разбавление золя растворителем изопропиловым спиртом (X2), количество темплата фенола (X3) на пористую структуру силикагелей и определения

значимости исследуемых факторов был проведен дисперсионный анализ с использованием линейной модели (табл. 3.8).

**Таблица 3.8**

Результаты дисперсионного анализа

Ист-к дисп,	Сумма квадр.	Число степ. своб,	Средн, квадр.	Критер. Фишера F	Вер.>F	Эффект фактора
<b>Удельная поверхность</b>						
X1	64338,5	1	64338,5	6,74	0,0234	значимый фактор
X2	926,2	1	926,2	0,1	0,7608	незначимый фактор
X3	7087,1	1	7087,1	0,74	0,4059	незначимый фактор
X4	221332,4	4	55333,1	5,79	0,0078	значимый фактор
Ошибка	114610,6	12	9550,9			
Σ ошиб,	402373,5	19				
<b>Объем микропор</b>						
X1	0,1914	1	0,1914	4,03	0,0676	значимый фактор
X2	0,0182	1	0,0182	0,38	0,5469	незначимый фактор
X3	0,0013	1	0,0013	0,03	0,8713	незначимый фактор
X4	2,8114	4	0,7028	14,81	0,0001	значимый фактор
Ошибка	0,5695	12	0,0474			
Σ ошиб.	3,6065	19				
<b>Суммарный сорбционный объем пор</b>						
X1	0,0043	1	0,0043	9,66	0,0091	значимый фактор
X2	0,0001	1	0,0001	0,29	0,5996	незначимый фактор
X3	0,0001	1	0,0001	0,22	0,6494	незначимый фактор
X4	0,0343	4	0,0086	19,17	0	значимый фактор
Ошибка	0,0054	12	0,0005			
Σ ошиб.	0,0441	19				
<b>Диаметр мезопор</b>						
X1	0,0317	1	0,0317	0,02	0,8926	незначимый

						фактор
X2	0,3075	1	0,3075	0,18	0,675	незначимый фактор
X3	0,0357	1	0,0357	0,02	0,886	незначимый фактор
X4	62,5275	4	15,6319	9,39	0,0011	значимый фактор
Ошибка	19,9845	12	1,6654			
Σ ошиб.	82,8757	19				

Факторный анализ выявил, что значимыми параметрами синтеза, оказывающими влияние на пористую структуру, являются строение силанов и их соотношение. Разбавление в системе и количество фенола незначимы в исследуемом интервале варьирования.

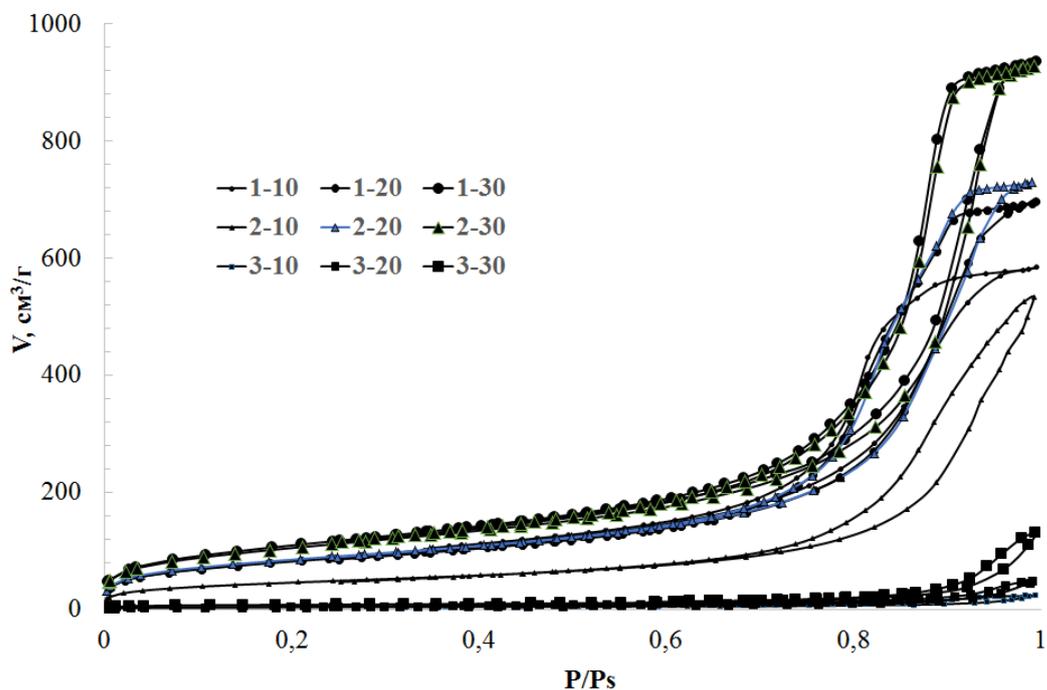
### ***3.2.3. Пористая структура и свойства силикагелей, синтезированных в эмульсионных средах***

Крупнопористые материалы представляют интерес с точки зрения адсорбции органических молекул большого размера, например, красителей.

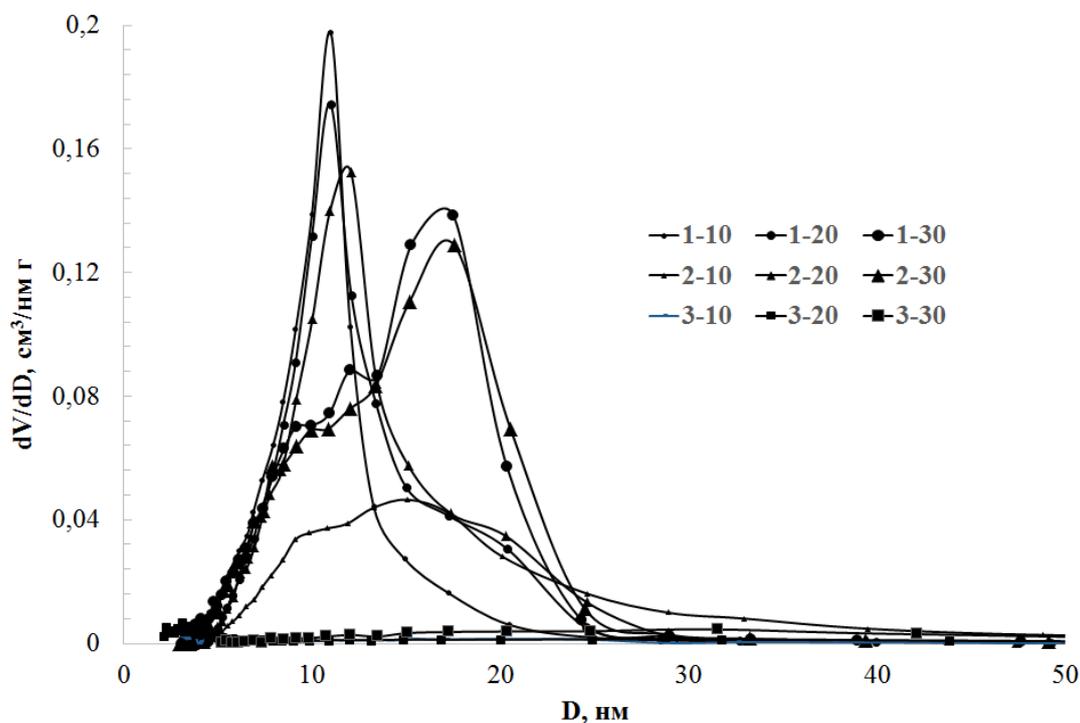
Одним из методов формирования крупнопористых наноматериалов, имеющих мезопоры с диаметрами в интервале 10-25 нм является эмульсионный - проведение золь-гель синтеза в среде двух несмешивающихся фаз. В условиях синтеза парафин образует дисперсную фазу, а водный раствор силиката натрия и темплат – додецилсульфат натрия дисперсионная среда (условия получения представлены в табл. 3.3).

Изотермы адсорбции азота и дифференциальные кривые распределения пор силикагелей по диаметрам, представленные на рис. 3.11 и 3.12, свидетельствуют, что полученные материалы имеют мезопористую структуру. На изотермах имеют место гистерезис преимущественно в области относительных давлений, близких к единице, что характерно для крупнопористых материалов, диаметр которых находится в интервале 10-20 нм, за исключением образцов с максимальным содержанием додецилсульфата натрия. Также следует отметить, что мезопоры в

материалах практически отсутствуют, либо их доля составляет не более 1% от суммарного сорбционного объема пор (табл. 3.9).



**Рис. 3.11.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К на силикагелях, полученных с использованием эмульсионного метода



**Рис. 3.12.** Дифференциальные кривые распределения пор силикагелей по диаметрам

**Таблица 3.9**

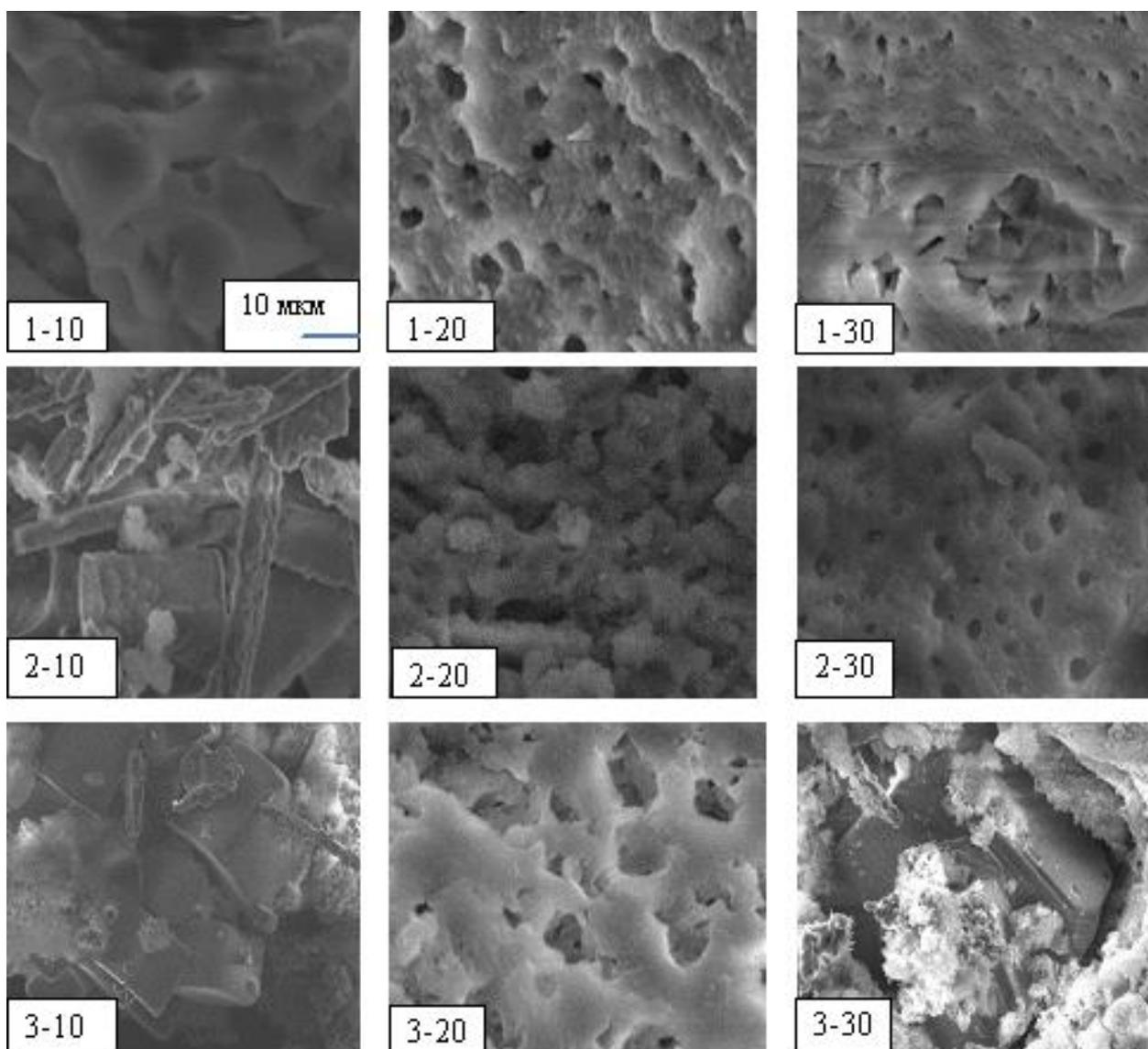
Текстурные характеристики силикагелей, полученных эмульсионным методом

№	Образец	$S_{уд},$ $м^2/г$	$V_s,$ $см^3/г$	$V_{ми}, t\text{-метод}$ $см^3/г$	$D_{ме},$ нм
1	1-10	302	0,903	0	11,0
2	1-20	296	1,078	0,006	11,0
3	1-30	396	1,448	0,005	17,5
4	2-10	163	0,825	0,008	15,1
5	2-20	305	1,127	0,012	12,1
6	2-30	376	1,434	0,011	17,5
6	3-10	12	0,037	0,004	3,6
8	3-20	14	0,075	0	3,1
9	3-30	26	0,202	0,003	31,6

Анализ влияния соотношения водной фазы/масляной фазы/ПАВ на пористую структуру силикагелей показал следующее. С увеличением количества парафина в системе удельная поверхность и объем пор увеличиваются, размер пор также имеет тенденцию к росту. Влияние концентрации ПАВ не так значительно, по сравнению с количеством парафина, однако, при большом его содержании в системе образуется обратные мицеллы, что в свою очередь, приводит к значительному ухудшению пористой структуры и снижению текстурных характеристик конечного материала [364].

Изменения в морфологии и пористой структуре силикагелей (рис. 3.13) при варьировании состава эмульсий в ходе синтеза  $SiO_2$  наглядно видны на снимках, полученных в результате сканирующей электронной микроскопии. Можно заметить, что при увеличении концентрации ПАВ при небольшой концентрации n-парафинов образуются плотноупакованные структуры в

виде стержней или кубов, что подтверждается снижением общего объема пор и площади удельной поверхности. При увеличении концентрации *n*-парафинов в таких системах наблюдается разупорядочивание данных структур с образованием сферических прямых мицелл больших размеров, нерегулярной губчатой структуры. При значительном увеличении концентрации ПАВ происходит частичное обращение фаз с образованием плотноупакованных структур. Для получения силикагелей с максимальным объемом и диаметром пор в исследуемых условиях эмульсионного синтеза оптимальным количеством *n*-парафина являются 30 г и додецилсульфата натрия не более 2 г.

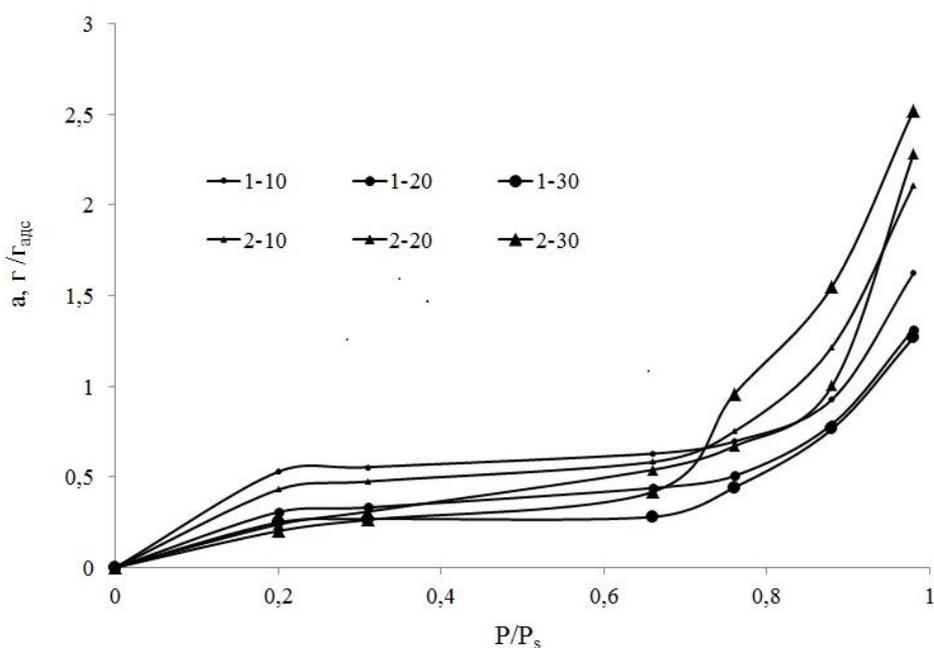


**Рис. 3.13.** Электронно-микроскопические снимки и изменения в структуре силикагелей, полученных в эмульсионных средах

Наличие гидроксильных групп на поверхности силикагелей обуславливает его гидрофильные свойства и применение в качестве осушителя различных газовых сред. Присутствие крупных пор обеспечивает адсорбцию паров воды из атмосферы с высокой влажностью за счет капиллярной конденсации. На изотермах, представленных на рис. 3.14, наблюдается рост кривых в области давлений насыщенных паров, близких к единице.

Схожая картина имела место при сорбции паров воды на слоистых алюмосиликатах (монтмориллонитах), однако в данном случае величина адсорбции почти на порядок выше. Среди исследованных силикагелей лучшие результаты показали образцы со средним содержанием ПАВ ( $n=2$ ) в процессе синтеза.

Адсорбционные свойства большинства гидрофильных материалов нестабильны во времени и характеристики пористой структуры претерпевает изменения вследствие воздействия паров воды, что особенно характерно для микропористых адсорбентов.



**Рис. 3.14.** Изотермы адсорбции паров воды при 20 °С на образцах силикагелей

Влияние влаги на крупнопористые материала менее существенно. Так, например, в результате хранения силикагелей в течение годы в закрытых бьюксах, но при доступе атмосферного воздуха их удельная поверхность снизилась примерно на 10% (табл.3.10), в отличие от микропористых пилларированных алюмосиликатов, текстурные характеристики которых ухудшились на 50%. Стабильность пористой структуры крупнопористых силикагелей практически сохраняется также после воздействия сильно влажных сред при относительной влажности 98%.

Таким образом, в эмульсионной среде ДДС/н-парафин/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с использованием силиката натрия в качестве источника кремния синтезированы крупнопористые силикагели, обладающие повышенной сорбцией относительно паров воды при относительном давлении, близком к единице и стабильностью пористой структуры.

**Таблица 3.10**

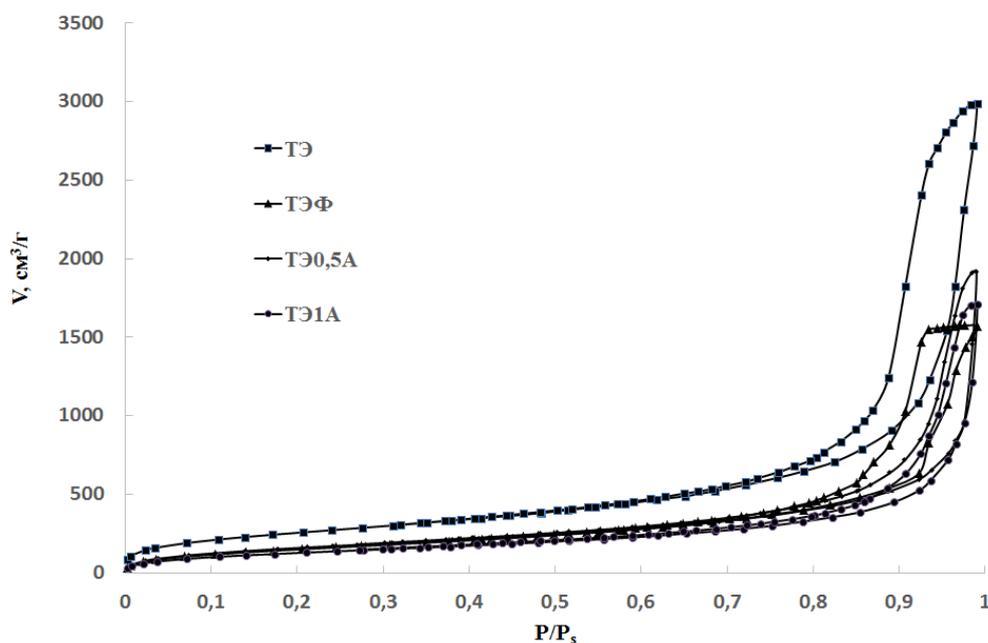
Характеристики пористой структуры силикагелей после хранения и воздействия паров воды

Образец	Условия	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /Г	$V_s,$ см <sup>3</sup> /Г	$V_{ми},$ см <sup>3</sup> /Г	$D_{ме},$ нм
1-30	12 мес. хранения	356	0,143	0,002	17,4
1-30	адсорбция H <sub>2</sub> O 1 цикл	341	1,311	0,019	15,4
1-30	адсорбция H <sub>2</sub> O 2 цикла	364	1,323	0,007	17,3
2-10	12 мес. хранения	143	0,840	0,014	10,9
2-10	адсорбция H <sub>2</sub> O 1 цикл	126	0,472	0,003	9,9

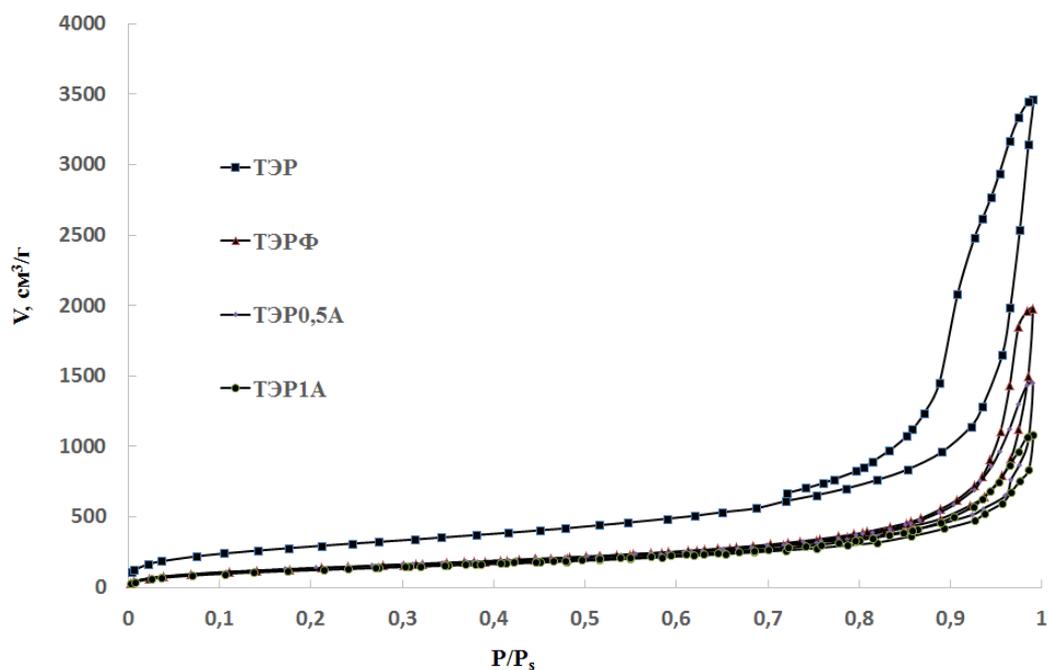
#### **3.2.4. Синтез, модифицирование и адсорбционные свойства аэросиликагелей**

Для синтеза адсорбентов, селективных к диоксиду углерода аэросиликагели модифицировали (функционализировали) аминогруппами.

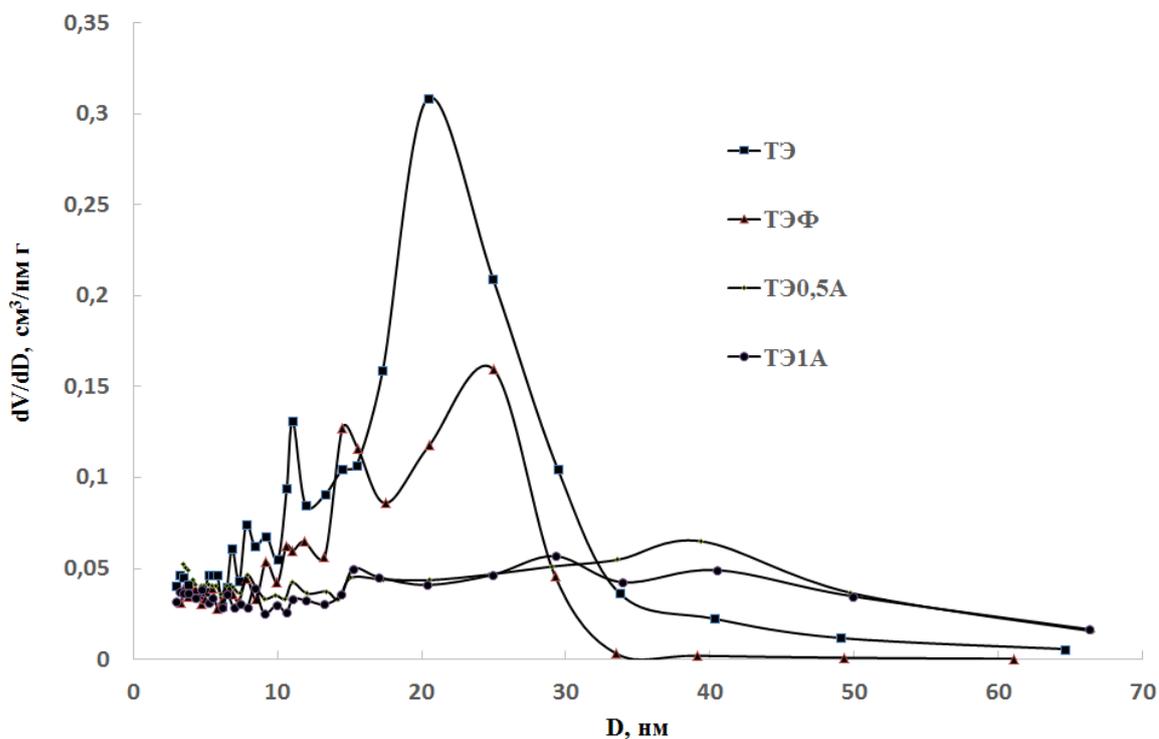
Аэросиликагели обладают развитой мезопористой структурой с диаметров пор 20-25 нм и объемом пор порядка 5 см<sup>3</sup>/г. Независимо от способа функционализации введение аминогрупп приводит к снижению удельной поверхности и объема пор почти в два раза по сравнению с аэросиликагелем, не содержащим аминогруппы (рис. 3.15-3.18, табл. 3.11). При постфункционализации объем пор снижается в результате адсорбции аминсилана на внешней поверхности и в порах уже сформированного ксерогеля, При совместном гелеобразовании золя и АЭАПТМС (аминоэтиламинопропил-триметоксисилана) за счет присутствия аминогрупп скорость поликонденсации возрастает. В обоих случаях имеет место тенденция к увеличению размера пор и образованию материала с широким распределением пор по размерам. Тип растворителя и разбавление в системе в процессе золь-гель синтеза, а также количество аминсилана не оказывают существенного влияния на пористую структуру.



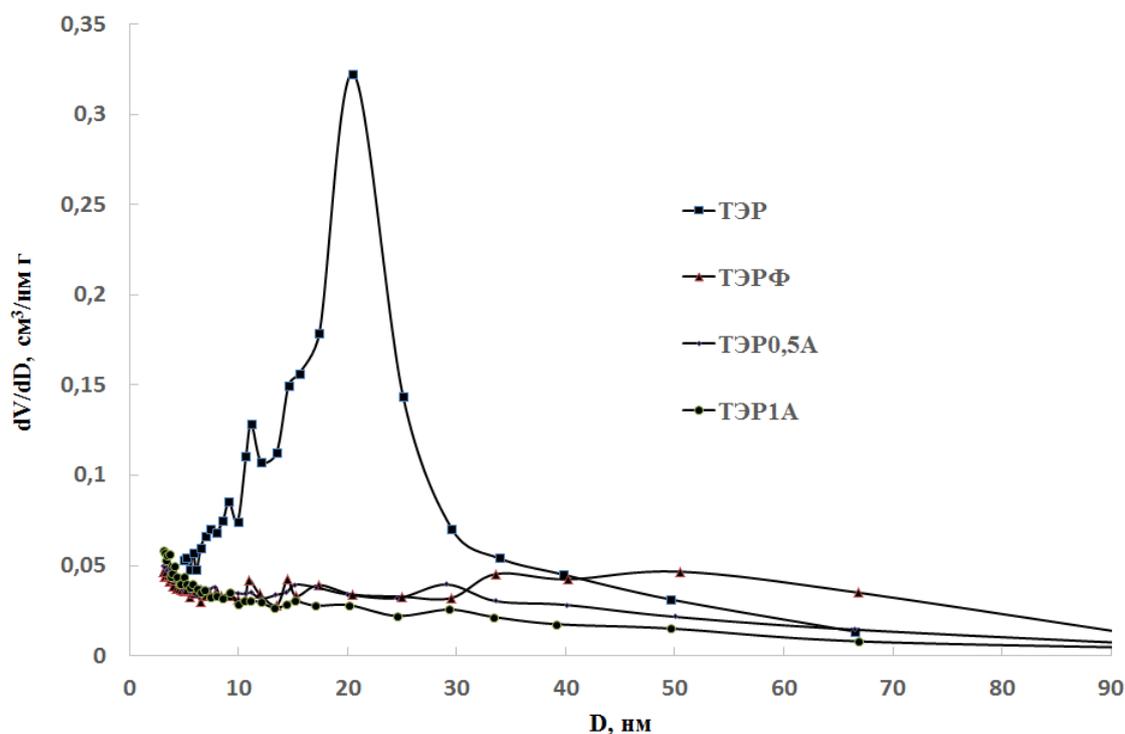
**Рис. 3.15.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К на аэросиликагелях, синтезированных с использованием этилового спирта



**Рис. 3.16.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К на аэросиликагелях, синтезированных с использованием этилового спирта и разбавления силиказоля



**Рис. 3.17.** Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам аэросиликагелей синтезированных с использованием этилового спирта



**Рис. 3.18.** Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам аэросиликагелей синтезированных с использованием этилового спирта и разбавления силиказоля

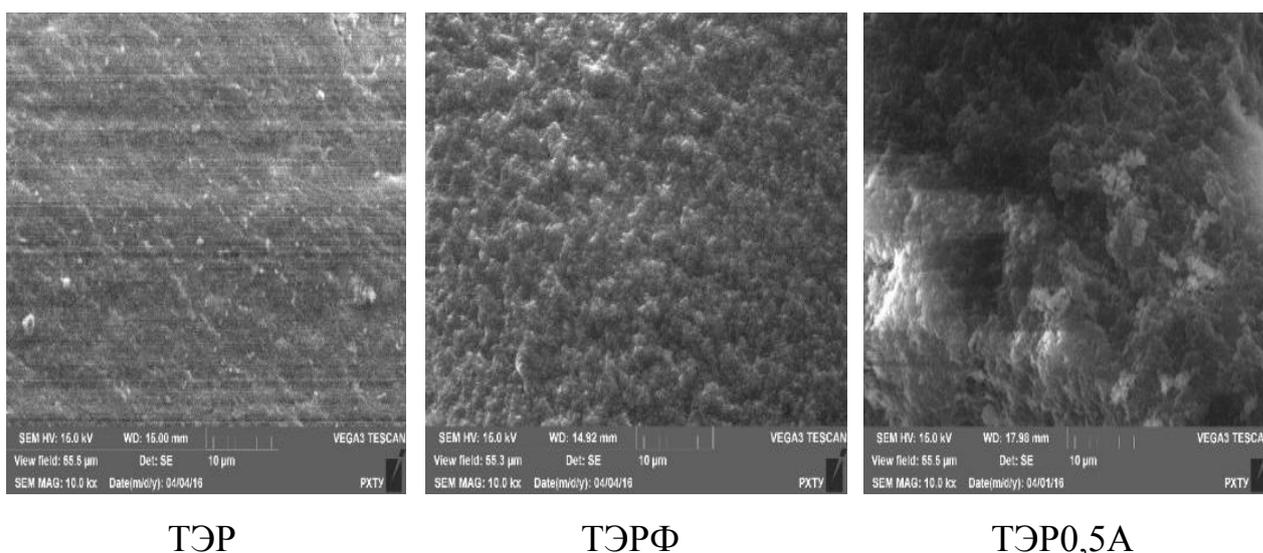
**Таблица 3.11**

Текстурные характеристики и содержание азота в аминифункционализированных аэросиликагелях

№ образца	Наимен-е образца	Сод-е азота, мас. %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_S$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
1	ТЭ	0	944	4,62	20,4
2	ТЭФ	8,95	580	2,43	25,0
3	ТЭ0,5А	4,74	607	2,97	39,4
4	ТЭ1А	5,72	486	2,65	29,3
5	ТЭР	0	1071	5,36	20,1
6	ТЭРФ	14,14	522	3,07	50,5
7	ТЭР0,5А	4,24	523	2,24	3,2
8	ТЭР1А	6,57	470	1,67	3,1
9	ТИ	0	1012	5,19	25,1

10	ТИФ	13,28	515	3,24	40,5
11	ТИО,5А	4,54	513	1,90	3,6
12	ТИ1А	6,27	359	1,04	2,9
13	ТИР	0	945	4,80	24,7
14	ТИРФ	14,77	427	3,40	50,5
15	ТИР0,5А	4,19	552	1,43	3,3
16	ТИР1А	6,69	408	0,98	3,5

Согласно сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.20) поверхность чистых аэросиликагелей выглядит более гладкой и ровной по сравнению с функционализированными образцами.

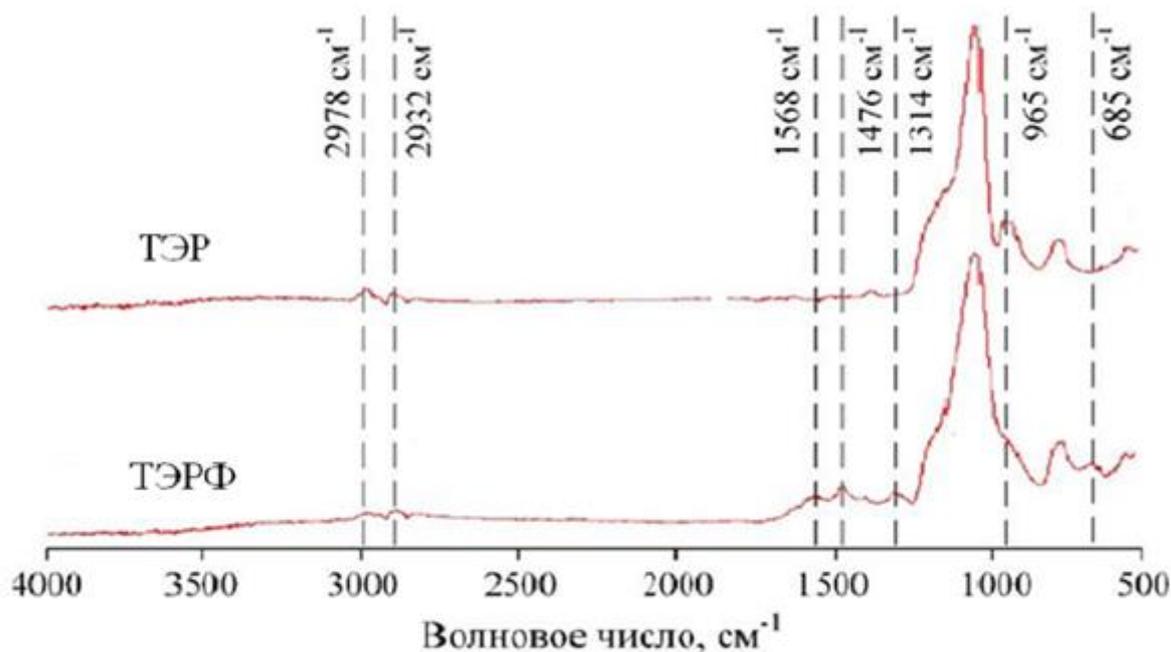


**Рис.3.20.** Электронно-микроскопические снимки поверхности силикагелей до и после функционализации

По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание азота, а соответственно и аминогрупп в постфункционализированных силикагелях в среднем два-три раза больше, чем в  $\text{SiO}_2$ , полученных совместным гелеобразованием. Вероятно, в первом случае аминогруппы расположены на внешней поверхности силикагеля, в то время как во втором – распределены по всему объему. С увеличением соотношения АЭАПТМС:ТЭОС

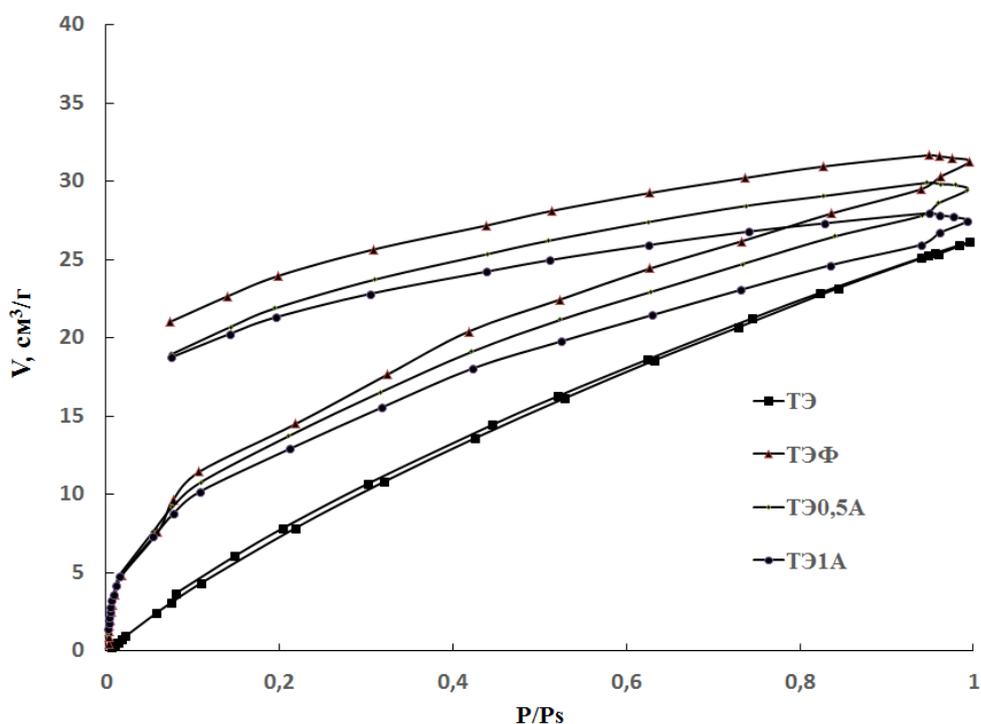
содержанием азота в образцах также возрастает, однако не более 50% при двукратном увеличении аminosилана в системе [367].

Судя по анализу ИК-спектров, значимые отличия наблюдаются только между силикагелями, содержащими и не содержащими аминогруппы. Для примера на рис. 3.21 представлены спектры силикагелей, синтезированных в среде этилового спирта. На кривых имеется широкий пик, расположенный в диапазоне  $1054-1064 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям силоксановых связей. Появление рефлекса при  $1568 \text{ см}^{-1}$  на спектре образца ТЭРФ свидетельствует о присутствии аминогрупп. В результате функционализации происходит уменьшение содержания гидроксогрупп на поверхности силикагеля, что сопровождается снижением интенсивности пика в области  $965 \text{ см}^{-1}$ . Рефлекс при  $685 \text{ см}^{-1}$ , говорит об увеличении количества Si-C связей по сравнению с немодифицированным  $\text{SiO}_2$ . Пики  $1476 \text{ см}^{-1}$  и  $2978 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\text{CH}_3$  групп, что обусловлено присутствием АЭАПТМС в постфункционализированном силикагеле, а также неполным гидролизом силанов.

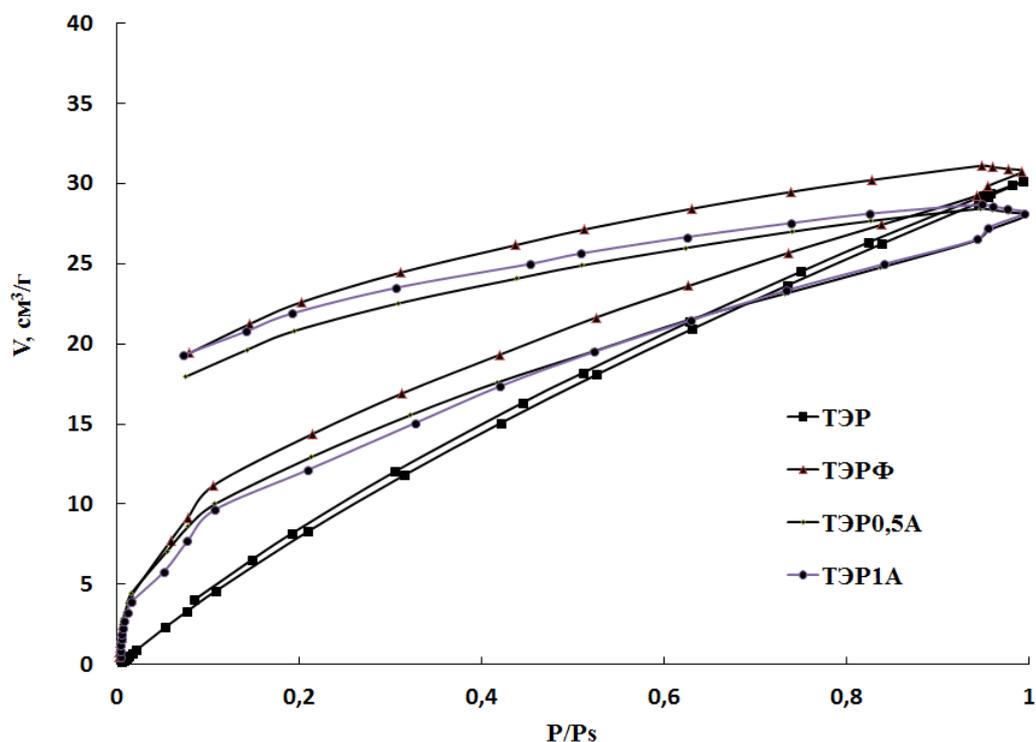


**Рис. 3.21.** ИК-спектры аэросиликагелей до и после функционализации аминогруппами

Изучена адсорбционная способность синтезированных аэрогелей по отношению к диоксиду углерода при температуре 0°C. На рис. 3.22 и 3.23. для примера показаны изотермы адсорбции CO<sub>2</sub>, образцов, синтезированных золь-гель методом в среде этилового спирта. Характер кривых аналогичен для всех адсорбентов независимо от состава и способа функционализации. Иными словами, реакционная среда (этиловый или изопропиловый спирт), разбавление в системе и количество аminosилана не оказывают заметного влияния на сорбцию CO<sub>2</sub>. 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<sub>2</sub> составляет 0,44-0,54 ммоль/г, что в два раза больше, чем сорбция SiO<sub>2</sub>, не содержащим аминогрупп. Максимальная величина адсорбции диоксида углерода при относительном давлении, близком к единице находится в интервале 24-30 см<sup>3</sup>/г (1,1-1,3 ммоль/г).



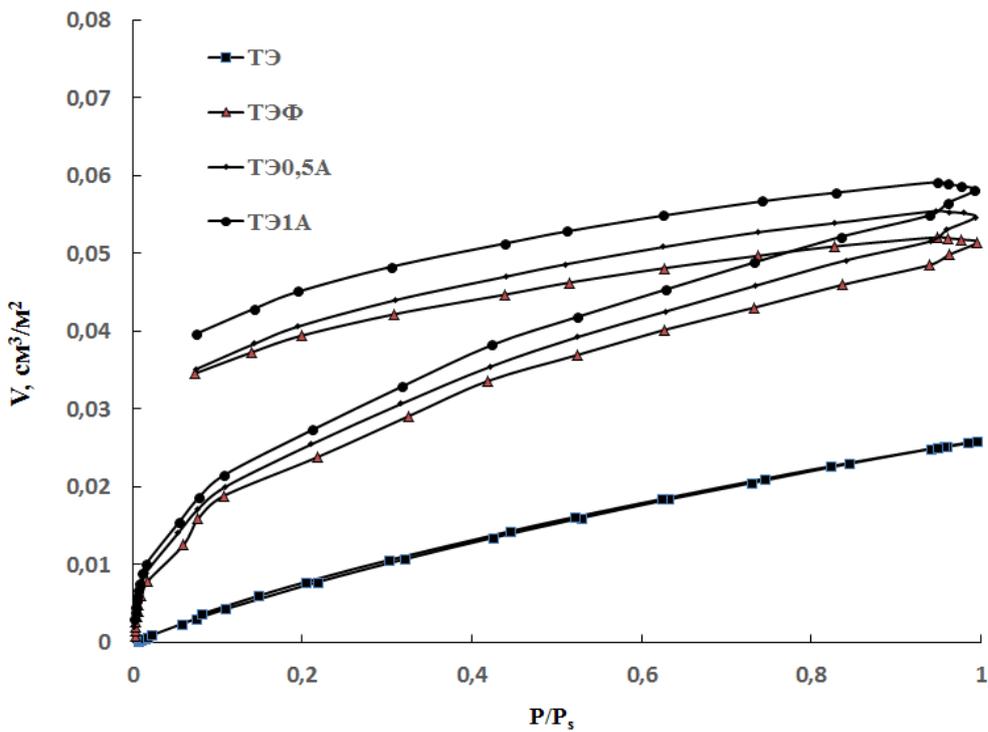
**Рис. 3.22.** Изотермы адсорбции-десорбции CO<sub>2</sub> при 0°C на аэросиликагелях, синтезированных с использованием этилового спирта



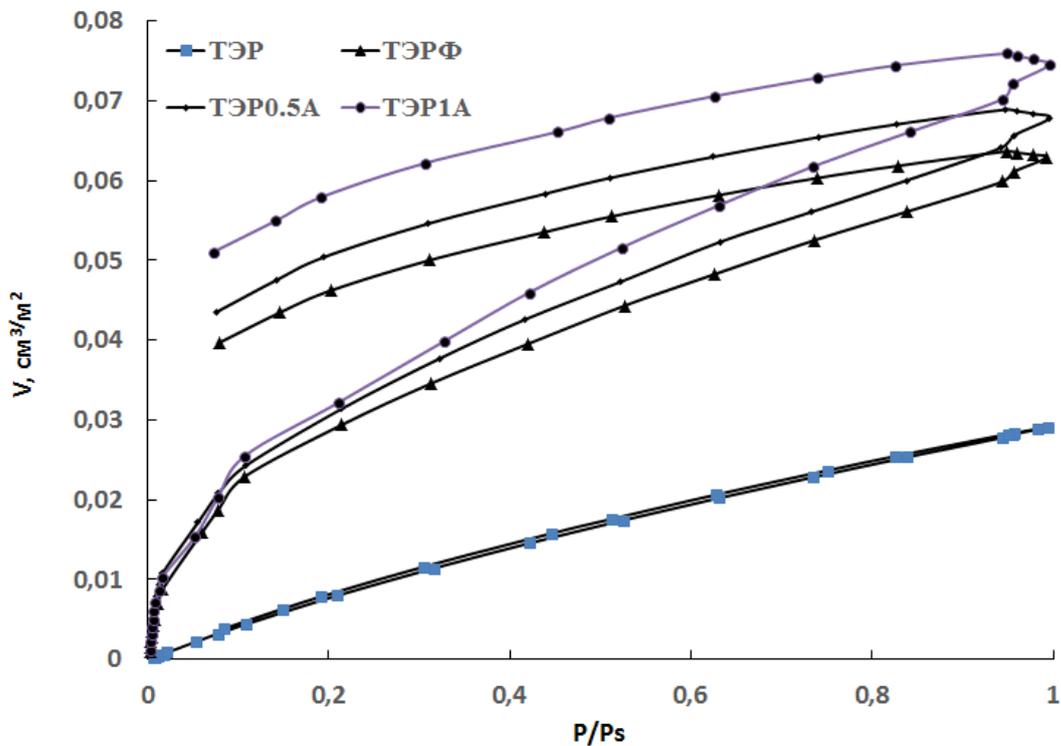
**Рис. 3.23.** Изотермы адсорбции десорбции  $\text{CO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  на аэросиликагелях, синтезированных с использованием этилового спирта и разбавлением силиказоля

При нормировании величины адсорбции к удельной поверхности адсорбента можно заметить, что в присутствии аминогрупп сорбция углекислого газа единицей поверхности возрастает более, чем в два раза по сравнению с немодифицированным аэрогелем. (рис. 3.24, 3.25).

Следует отметить, что в присутствии аминогрупп имеет место необратимый в данных условиях характер сорбции и чем свидетельствует вид изотерм. На немодифицированном аэросиликагеле, происходит полностью обратимая адсорбция, зависимость объема сорбированного газа прямо пропорционально относительному давлению. Полученные аэрогели в два раза уступает промышленным цеолитам по адсорбционной способности диоксида углерода, однако, благодаря широкому распределению пор по размерам сорбция протекает во всем интервале относительных давлений.



**Рис. 3.24.** Изотермы адсорбции десорбции  $\text{CO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  на аэросиликагелях, синтезированных с использованием этилового спирта, нормированные к единице поверхности



**Рис. 3.25.** Изотермы адсорбции десорбции  $\text{CO}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  на аэросиликагелях, синтезированных с использованием этилового спирта и разбавлением силиказоля, нормированные к единице поверхности

Поскольку в атмосферном воздухе наряду с углекислым газом присутствуют пары воды, важно было исследовать устойчивость пористой структуры аэросиликагелей к воздействию влаги. Для этого синтезированные материалы выдерживали в течение недели при относительной влажности 66%, затем дегидратировали и исследовали текстурные характеристики, табл. 3.12. В результате воздействия паров воды имеет место деградация пористой структуры аэросиликагелей, причем негативное воздействие влаги в большей степени отражается на физико-химических свойствах аминифункционализированных образцов. Следует заметить, что ухудшение текстурных параметров вероятно, обусловлено не только деградацией текстуры, но вероятно температуры 50 °С недостаточно для дегидратации поверхности сорбентов (данная величина температуры не превышала температуру сушки образцов в процессе золь-гель синтеза).

**Таблица 3.12.**

Изменения текстурных характеристик аэросиликагелей в результате воздействия влажной атмосферы

Образец	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /Г	$V_s,$ см <sup>3</sup> /Г	$V_{ми}, t-$ метод см <sup>3</sup> /Г	D ме, нм	$\Delta S_{уд},$ %
ТИС	879	2,846	0,008	15,4	
ТИС акт. 50°С	727	1,784	0,082	14,4	17,3
ТИС акт. 200 °С	809	2,149	0,096	14,9	8,0
ТИСР	844	2,441	0,058	15,1	
ТИСР акт. 200 °С	705	1,733	0,096	10,9	16,4
Т1АСИС	255	0,917	0	14,0	
Т1АСИС акт. 50 °С	74	0,248	0,018	15,1	70,9
Т0,5АСИС	213	0,603	0	3,3	
Т0,5АСИС акт. 50 °С	159	0,769	0,007	15,3	25,4

Таким образом, при использовании аминифункционализированных силикагелей для извлечения диоксида углерода из газовых сред рекомендуется предварительно подвергать газ осушке.

### **3.3. Влияние условий синтеза и состава на пористую структуру, морфологию и стабильность алюмосиликагелей**

Влияние состава смесей и условий гелеобразования в процессе золь-гель синтеза на пористую структуру и морфологию наноматериалов представлено на рис. 3.15.-3.17. и в табл. 3.13. Синтез проводили при постоянном и переменном pH, гидролиз в кислой среде, гелеобразование в кислой, либо щелочной. Образец 1 ( $\text{SiO}_2^{\text{III}}$ ) характеризуется порами с преобладающим диаметром 5,85 нм, образцы 2 и 3 ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$ ) имели поры со значениями среднего диаметра 3,6-3,8 нм. Следует отметить, что образцы оксида алюминия и алюмосиликагелей большей частью имели бипористую структуру и содержали, кроме пор вышеуказанного размера, также поры с диаметрами 5,5-6,9 нм. Гелеобразование в щелочных условиях способствует формированию более крупнопористой структуры с широким распределением пор по размерам (до 20 нм) и, следовательно, большей величине их объема.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.17) независимо от состава и условий гелеобразования все образцы представляли собой пористые агломераты, сформированные частицами неправильной формы с размерами от 70 до 200 нм.

Влияние условий гелеобразования на пористую структуру алюмосиликатов в зависимости от мольного соотношения  $\text{Si}:\text{Al} = 4:1, 3:2, 2:3, 1:4$  изучали также с использованием в процессе синтеза повышенных температур и ультразвука, гидролиз осуществляли при  $\text{pH}=2$ . Результаты представлены на рис. 3.18 и 3.19. и в табл. 3.14.

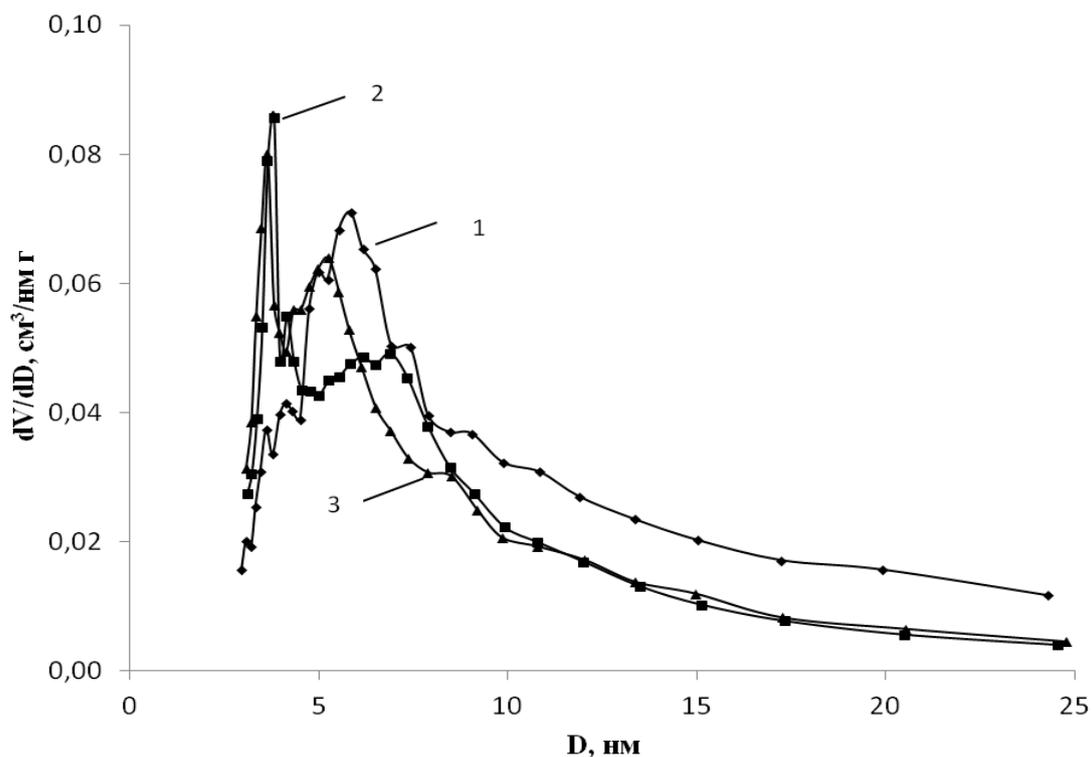


Рис. 3.15. Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам (гелеобразование в щелочной среде): 1 -  $\text{SiO}_2^{\text{III}}$ , 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2^{\text{III}}$ , 3 -  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$

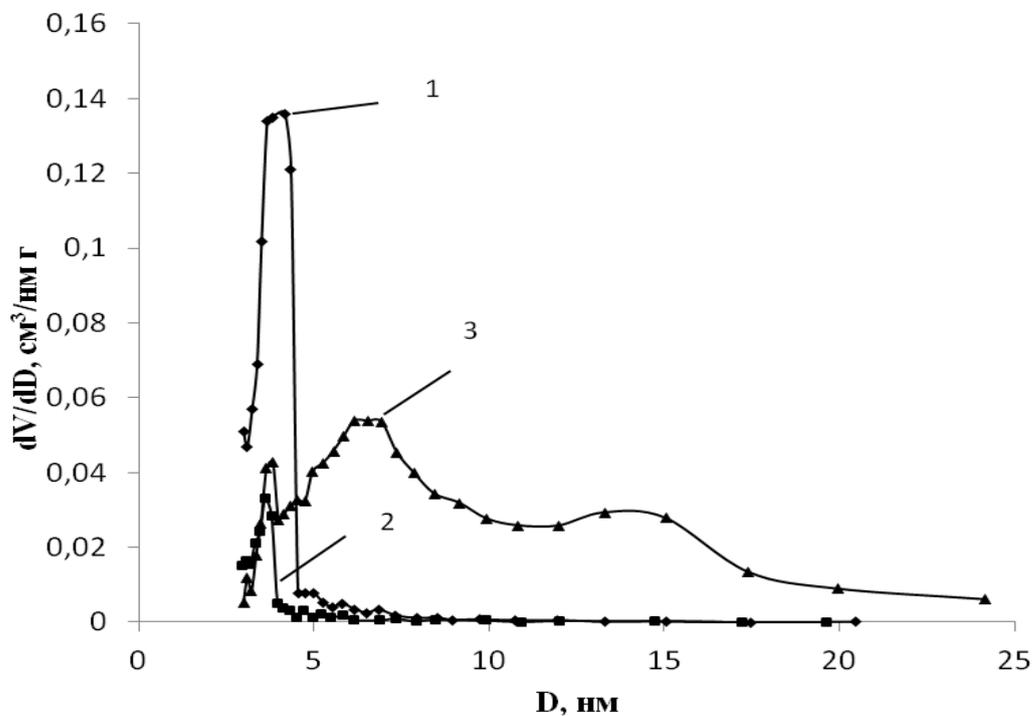


Рис. 3.16. Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам (гелеобразование в кислой среде): 1 -  $\text{SiO}_2^{\text{K}}$ , 2-  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2^{\text{K}}$ , 3 -  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{K}}$

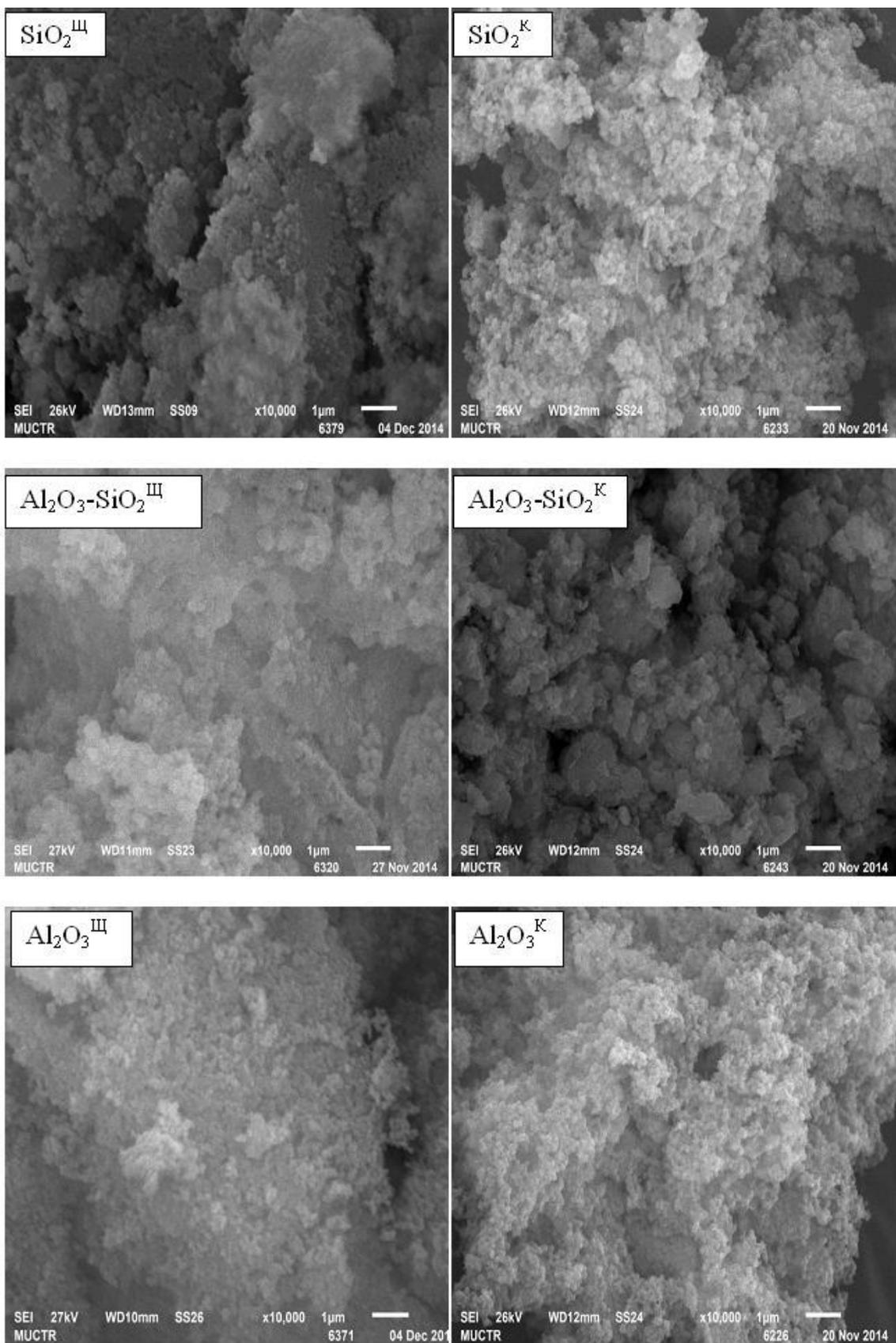
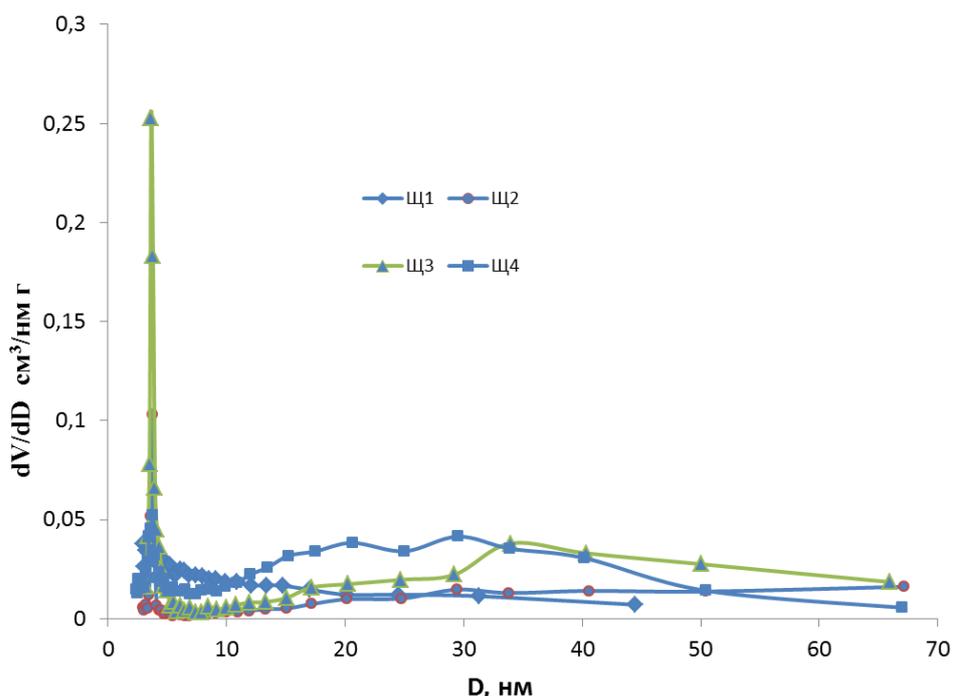


Рис. 3.17. Электронно-микроскопические снимки синтезированных образцов

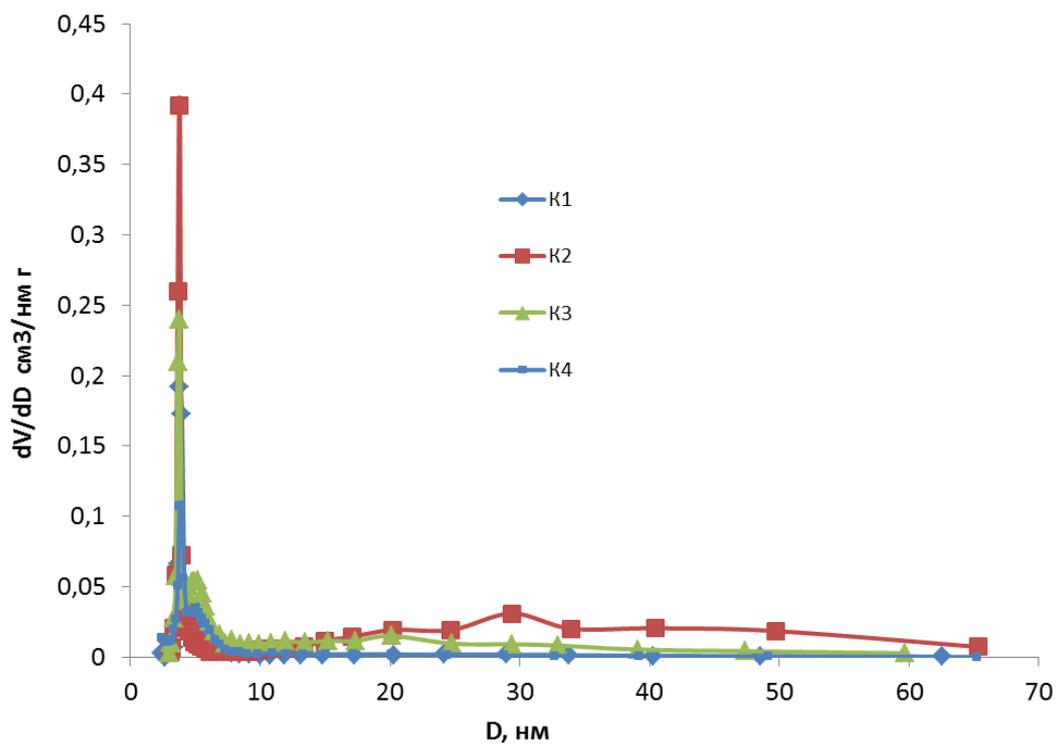


**Рис. 3.18.** Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам алюмосиликатов, полученных в результате гелеобразования в щелочной среде

**Таблица 3.13**

Текстурные характеристики синтезированных материалов

Образец	$S_{уд}$ , $M^2/Г$	$V_s$ , $CM^3/Г$	$V_{ми}$ , $CM^3/Г$	$D_{ме}$ , нм
$SiO_2^{Щ}$	324	0,84	0,01	5,9
$SiO_2^K$	560	0,36	0,14	3,8
$Al_2O_3-SiO_2^{Щ}$ (3:7)	309	0,56	0	3,8; 6,9
$Al_2O_3-SiO_2^K$ (3:7)	198	0,13	0,06	3,6
$Al_2O_3-SiO_2^{Щ}$ (7:3)	257	0,26	0,01	3,8; 6,4
$Al_2O_3-SiO_2^K$ (7:3)	114	0,18	0	3,8
$Al_2O_3^{Щ}$	258	0,93	0	3,6; 5,5
$Al_2O_3^K$	208	0,72	0	3,8; 6,5; 13,3



**Рис. 3.19.** Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам алюмосиликатов, полученных в результате гелеобразования в кислой среде

**Таблица 3.14**

Текстурные характеристики алюмосиликатов в зависимости от условий гелеобразования

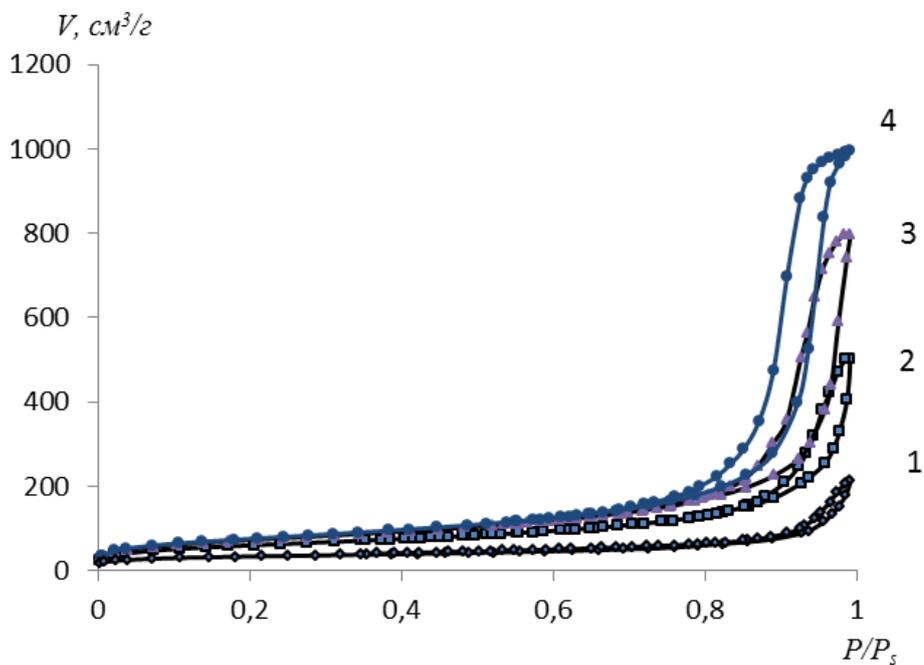
Образец (Si:Al)	$S_{уд},$ $м^2/г$	$V_s, см^3/г$	$V_{ми}, t-$ метод, $см^3/г$	$D_{ме}, нм$
Щ 1 (4:1)	381	0,96	0,03	3,3
К 1 (4:1)	134	0,24	0,01	3,8
Щ 2 (3:2)	172	1,87	0,01	3,8
К 2 (3:2)	259	1,31	0,01	3,8
Щ 3 (2:3)	303	2,03	0	3,6
К 3 (2:3)	259	0,69	0,02	3,8
Щ 4 (1:4)	303	1,64	0	3,8
К 4 (1:4)	146	0,23	0,01	4,0

Алюмосиликагели, синтезированные при переменном рН обладают большей удельной поверхностью и объемом пор, (за исключением образца К1 (4:1), полученного гелеобразованием в кислой среде), микропоры в них практически отсутствуют, средний диаметр мезопор слабо зависит от условий получения и состава систем и варьируется в интервале 3,3-4 нм. В результате гелеобразования в щелочной среде образуется бипористая структура с наличием пор в интервале от 10 до 50 нм. В данном случае не прослеживается четкой корреляции между составом алюмосиликагелей, а именно соотношением алюминия и кремния и характеристиками пористой структуры [368].

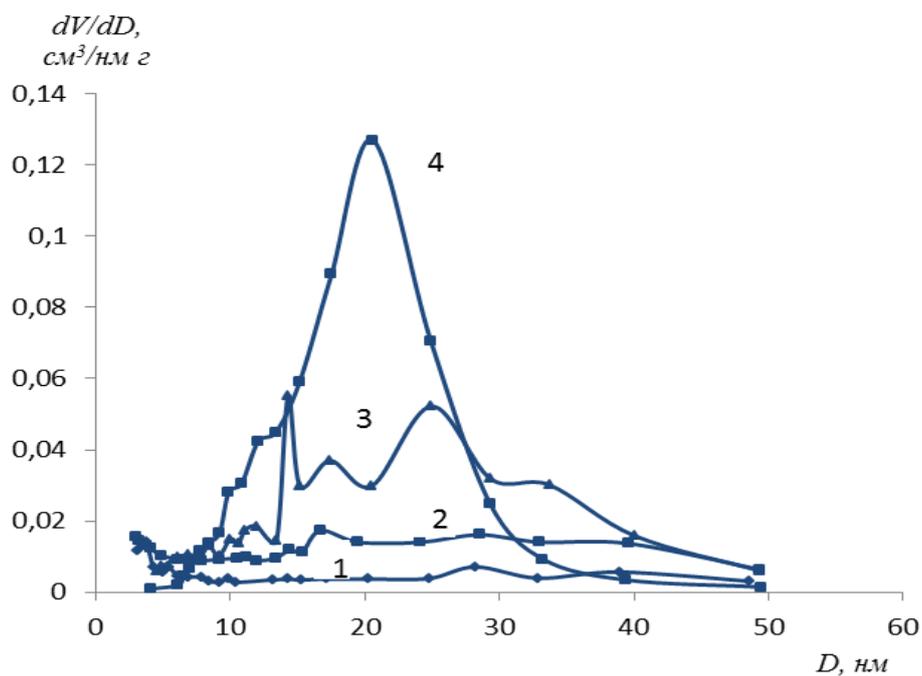
При осуществлении гидролиза в слабокислой среде (рН=4) наблюдается взаимосвязь между составом и пористой структурой алюмосиликатов. Все полученные материалы обладают широким распределением пор по размеру (рис. 3.20, 3.21), при этом диаметр пор независимо от состава находится в интервале от 3 до 50 нм. Средний диаметр пор и их объем возрастает с увеличением содержания алюминия в системе в несколько раз от 3,8 до 20,6 нм и от 0,328 до 1,54 см<sup>3</sup>/г соответственно. Удельная поверхность SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем также возрастает. Следует отметить, что в образцах присутствует небольшое количество микропор, однако их количество не превышает 7% от суммарного сорбционного объема пор (табл. 3.15) [369].

В результате импрегнирования активного компонента – железа величина удельной поверхности несколько уменьшились, причем эффект снижения наблюдался сильнее у образцов, имеющих изначально большую удельную поверхность, кроме того, произошло некоторое перераспределение размеров пор.

Из рис. 3.22, иллюстрирующего морфологию алюмосиликатов на примере образца Si:Al = 2:3 видно, что материалы представляют собой пористые агломераты, сформированные частицами неправильной формы с размерами от 50 до 200 нм.



**Рис. 3.20.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К на алюмосиликатах : 1– Si:Al = 4:1, 2 – Si:Al = 3:2, 3 – Si:Al = 2:3, 4 – Si:Al = 1:4.

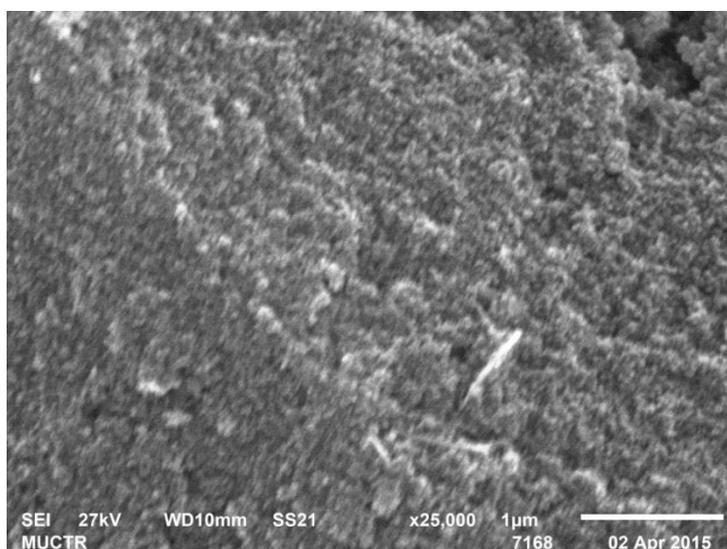


**Рис. 3.21.** Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам образцов алюмосиликатов: 1– Si:Al = 4:1, 2 – Si:Al = 3:2, 3 – Si:Al = 2:3, 4 – Si:Al = 1:4.

**Таблица 3.15**

Текстурные характеристики алюмосиликагелей и железосодержащих катализаторов на их основе

Образец	$S_{уд}$ , $м^2/г$	$V_s$ , $см^3/г$	$V_{ми}$ , t-метод $см^3/г$	D ме, нм
Si:Al = 4:1	112	0,33	0,02	3,8
Si:Al = 3:2	213	0,78	0,02	16,7; 24,9
Si:Al = 2:3	257	1,23	0,01	14,3
Si:Al = 1:4	270	1,54	0,01	20,6
Fe/ (Si:Al = 4:1)	110	0,35	0,02	3,0; 39,0
Fe/ (Si:Al = 3:2)	196	1,37	0,01	24,6; 40,5
Fe/ (Si:Al = 2:3)	222	1,29	0,01	29,4
Fe/ (Si:Al = 1:4)	202	1,16	0	20,5



**Рис. 3.22.** Электронно-микроскопический снимок алюмосиликата Si:Al = 2:3.

В таблице 3.16 представлены характеристики пористой структуры алюмосиликагелей 1-4 после хранения в течение года при доступе атмосферного воздуха. Результаты также свидетельствуют, что с

увеличением диаметра пор материала его устойчивость к воздействию влажных сред возрастает. Следует отметить, также, что с увеличением содержания алюминия в составе материалов возрастает сорбция паров воды из воздуха в несколько раз, однако, несмотря на это величина удельной поверхности снижается в пределах на 16%.

**Таблица 3.16**

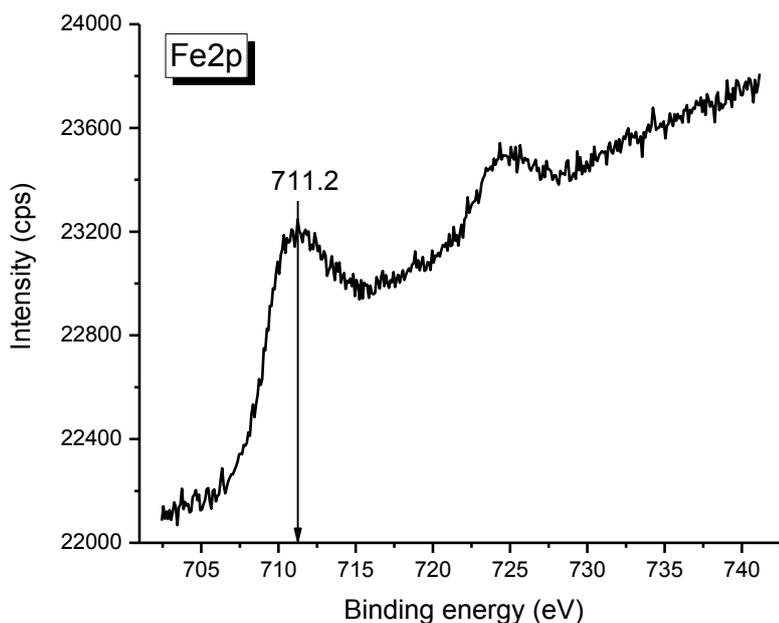
Изменения текстурных характеристик алюмосиликагелей в результате хранения в течение года

Образец	$S_{уд},$ м <sup>2</sup> /г	$V_s,$ см <sup>3</sup> /г	$V_{ми},$ см <sup>3</sup> /г	D ме, нм	Сод. воды в обр. %	$\Delta S_{уд},$ %
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4:1)	51	0,107	0,013	7,3	4,6	54
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3:2)	182	1,256	0,022	20,1	7,3	14,6
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:3)	219	1,436	0,016	25,1	10,2	14,8
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:4)	228	1,39	0,014	23,2	14,2	15,6

#### **3.4. Исследование активности и стабильности катализаторов на основе силикагелей и алюмосиликагелей в водной фазе**

Проведена сравнительная оценка железосодержащих катализаторов на основе оксида кремния в зависимости от условий синтеза и характеристик пористой структуры в реакции окисления кармуазина в водных растворах.

Согласно анализу поверхности методом РФЭС форма спектра уровня Fe2p для железосодержащего образца на основе силикагеля (рис. 3.23) схожа с предыдущими материалами, например с природными алюмосиликатами и соответствует Fe<sup>3+</sup>.

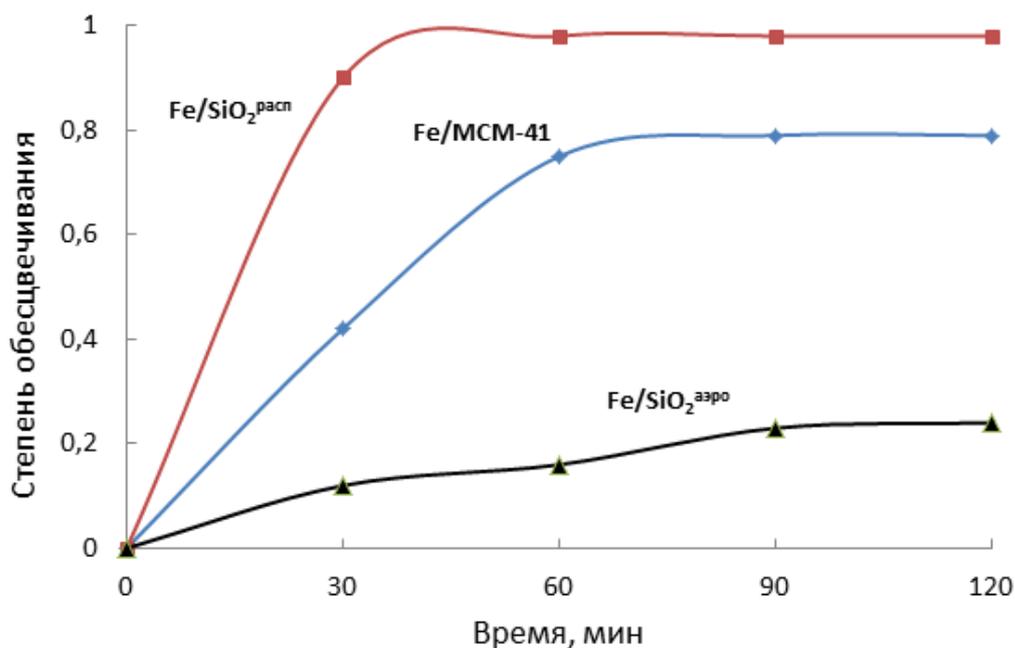


**Рис. 3.23.** РФЭ-спектр уровня Fe2p образца катализатора 1,5 мас.% Fe /SiO<sub>2</sub>

Результаты окисления органических красителей на примере кармуазина пероксидом водорода в присутствии синтезированных катализаторов представлены в табл. 3.17, а также для примера приведены кинетические кривые процесса деструкции рис. 3.24.

Независимо от метода получения оксида кремния, в присутствии данных катализаторов (за исключением Fe/SiO<sub>2</sub><sup>аэро</sup>) конверсия красителя составила 60-98% за 30 мин реакции, при этом, основная доля обесцвечивания протекает за первый час контакта. Для катализатора на основе оксида кремния, полученного распылительной сушкой и имеющего поры диаметром 3,8 нм наблюдается большая скорость процесса, чем на катализаторе, носителем которого служил мезопористый материал MCM-41 с порами размером 2,3 нм.

Устойчивость каталитических систем в отношении вымывания активного компонента в раствор в процессе катализа оказалась соизмеримой величиной для всех образцов и не превысила 2% от исходного его содержания.



**Рис. 3.24.** Кинетические кривые обесцвечивания раствора кармуазина в присутствии железосодержащих катализаторов на основе оксида кремния.

Однако следует отметить, что концентрация железа в растворе находилась в интервале 0,86-1,16 мг/л и превысила нормы ПДК (0,3 мг/л) в несколько раз. Системы, полученные на основе  $\text{SiO}_2^{\text{аэро}}$ , имели низкую активность в процессе окисления кармуазина, несмотря на высокие текстурные характеристики использованного носителя. Что связано с высокой степенью агломерации железа в данных катализаторах. Кроме того, силикагель, полученный сушкой в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  имеет нестойкую структуру, наблюдалось его разрушение в водной среде во время катализа и помутнение раствора.

Предварительная обработка носителя нитратом алюминия и последующее введение железа приводит к увеличению активности всех катализаторов. При этом активность Fe/Al/MCM-41 в 1,5 раза превосходит активность Fe/MCM-41 за первые 30 мин. Введение алюминия существенно повышает стабильность катализаторов. Количество ионов железа, перешедших в раствор в ходе реакции снижается в 3-5 раз.

Наибольшую стабильность к вымыванию ионов железа имела система на основе КСС [366].

**Таблица 3.17**

Активность и устойчивость железосодержащих катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> в реакции окисления кармуазина пероксидом водорода

Образец	Степень обесцв. за 30 мин, %	Степень обесцв. за 120 мин, %	$\xi$ при $pH=6$ , мВ	Концентрация Fe <sup>3+</sup> в растворе, мг/л	Степень вымывания Fe <sup>3+</sup> в раствор, %
Fe/ SiO <sub>2</sub> <sup>расп</sup>	90	98	-0,61	1,16	2,0
Fe/Al/SiO <sub>2</sub> <sup>расп</sup>	94	99	+0,55	0,27	0,45
Fe/ SiO <sub>2</sub> <sup>аэро</sup>	12	24	-0,12	0,93	1,55
Fe/Al/SiO <sub>2</sub> <sup>аэро</sup>	10	20	+0,14	0,43	0,71
Fe/КСС	92	98	-3,35	0,86	1,43
Co/Al/КСС	15	28 (9*)	-3,01	11,54 (0,7*)	19,19(1,16*)
Fe/Al/КСС	98	99	-2,41	0,15	0,25
Fe/MCM-41	62	79	-1,26	1,11	1,85
Fe/Al/MCM-41	94	99	+2,13	0,34	0,57

\* катализ проводили при pH 6

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в результате введения алюминия изменяется электронная плотность активных центров железа на поверхности катализатора. Алюминий играет роль донора электронов, повышая электронную плотность активных центров переходного металла, тем самым ускоряет гетерогенную реакцию Фентона, в результате которой образуются ОН-радикалы [217].

Поверхность катализаторов на основе оксида кремния в водном растворе заряжена отрицательно, о чем свидетельствует электрокинетический потенциал. С введением оксида алюминия значения  $\xi$ -

потенциала возрастают, что приводит к увеличению адсорбции анионного красителя на поверхности катализаторов. Высокая устойчивость Fe,Al-содержащих катализаторов к вымыванию железа в раствор, возможно, также обусловлена увеличением значения  $\xi$ -потенциала поверхности. В отсутствие алюминия растворенные ионы железа переосаждаются не на оксид железа, а на отрицательно заряженную поверхность оксида кремния, при этом имеет место слабая фиксация этих ионов на поверхности. В присутствии алюминия, если поверхность катализатора заряжена положительно, то ионы железа будут предпочтительно осаждаться на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [197].

В таблице 3.18 дана сравнительная характеристика активности и стабильности катализаторов, полученных на основе оксидов кремния, алюминия и аморфных алюмосиликатов, полученных в результате гелеобразования в кислой и щелочной среде, и, следовательно, различающихся текстурными характеристиками.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все катализаторы на основе алюмосиликатов проявляют высокую активность в окислении красителя. Устойчивость катализаторов в отношении вымывания активного компонента (ионов железа) в раствор в процессе катализа выше у образцов, гелеобразование носителей активной фазы для которых осуществляли в кислой среде [365]. Проведенные исследования подтверждают предыдущие относительно положительного влияния добавки оксида алюминия к системам на их активность и стабильность. В данном случае, наибольшую стабильность проявили катализаторы на основе оксида алюминия, наименьшую – катализаторы имеющие в составе преимущественно оксид кремния. У систем на основе алюмосиликагелей вымываемость активного компонента катализатора в раствор снижалась по мере увеличения содержания оксида алюминия в носителе.

Таблица 3.18

Активность и устойчивость железосодержащих катализаторов в реакции окисления кармуазина пероксидом водорода

№	Образец	Степень обесцвечивания за 30 мин контакта, %.	Концентрация $Fe^{3+}$ в растворе, мг/л	Степень вымывания $Fe^{3+}$ в раствор, %
1	$Fe/SiO_2^{III}$	85	4,7	5,8
2	$Fe/SiO_2^K$	97	1,6	2,0
3	$Fe/Al_2O_3-SiO_2^{III}$ (3:7)	98	1,8	2,2
4	$Fe/Al_2O_3-SiO_2^K$ (3:7)	86	1,2	1,5
5	$Fe/Al_2O_3-SiO_2^{III}$ (7:3)	95	1,7	2,1
6	$Fe/Al_2O_3-SiO_2^K$ (7:3)	92	0,9	1,1
7	$Fe/Al_2O_3^{III}$	87	0,7	0,9
8	$Fe/Al_2O_3^K$	97	0,3	0,4

Более прочное сцепление оксида железа с поверхностью носителей на основе оксида алюминия и алюмосиликагелей, обусловлено образованием высокодисперсной фазы  $\alpha-Fe_2O_3$ , в отличие от чистого оксида кремния, где происходит формирование крупных частиц  $\alpha-Fe_2O_3$ , обнаруживаемых рентгенофазовым анализом, в алюмосодержащих материалах образуется рентгеноаморфная фаза гематита. Рентгеноаморфность является свидетельством наличия наноразмерных частиц. Образование высокодисперсных наночастиц  $\alpha-Fe_2O_3$  может быть связано с более высоким содержанием гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия по сравнению с оксидом кремния. В результате ионного обмена протонов, связанных с тетраэдрическим алюминием на ионы  $Fe^{3+}$ , образуются зародыши наночастиц оксида железа [219]. Увеличение активности катализаторов на основе оксида кремния после импрегнирования оксида

алюминия также обусловлено образованием нанодисперсной фазы оксида железа. Низкая активность и устойчивость Co/Al/SiO<sub>2</sub> систем независимо от pH раствора связана с формированием малоактивной фазы силиката кобальта.

Активность и стабильность аморфных алюмосиликатов синтезированных в слабокислой среде в реакции окисления азокрасителя даны в табл. 3.19. Все образцы независимо от состава носителя и пористой структуры показали высокую активность в окислении органического красителя, конверсия которого за 30 мин реакции составила 86-98%. Следует заметить, что на катализаторах, с высоким содержанием алюминия, процесс окисления протекал с большей скоростью.

**Таблица 3.19**

Активность и устойчивость катализаторов на основе алюмосиликатов, синтезированных в слабокислой среде в реакции окисления кармуазина пероксидом водорода

№	Образец	$\xi$ , мВ	Конверсия кармуазина за 30 мин, %.	Концентрация Fe <sup>3+</sup> в растворе, мг/л	Степень вымывания Fe <sup>3+</sup> , %
1	Fe/ (Si:Al = 4:1)	-13,4	92	0,78	1,6
2	Fe/ (Si:Al = 3:2)	-4,83	95	0,06	0,07
3	Fe/ (Si:Al = 2:3)	+0,57	86	0,13	0,16
4	Fe/ (Si:Al = 1:4)	+8,11	98	0,07	0,09

Устойчивость катализаторов относительно вымывания ионов железа в раствор в процессе катализа не превышала 2% от исходного его содержания в системе. При этом концентрация ионов железа в растворе была меньше нормы ПДК за исключением образца Fe/ (Si:Al = 4:1) с самым высоким содержанием кремния. По мере увеличения содержания алюминия в

носителе наблюдается тенденция повышения стабильности систем к вымыванию железа в раствор.

Как следует из данных табл. 3.14 поверхность катализаторов, содержащих преимущественно оксид кремния заряжена отрицательно в водном растворе, о чем свидетельствует отрицательное значения  $\xi$ -потенциала. С увеличением количества оксида алюминия в составе носителя  $\xi$ -потенциал переходит из отрицательной области значений в положительную и его величина возрастает. Полученные данные также согласуются с экспериментом, проведенным ранее и литературными данными.

### **3.5. Заключение к главе 3**

С использованием золь-гель технологии синтезированы  $\text{SiO}_2$ - и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -содержащие пористые материалы. С помощью метода планирования эксперимента и факторного анализа выявлена совокупность основных факторов, позволяющих в широких пределах целенаправленно регулировать их пористую структуру. Установлено, что наиболее важными параметрами, определяющими пористую структуру, являются структура силана и темплата, рН среды в процессе гелеобразования, соотношение оксидов алюминия и кремния и условия сушки ксерогелей. Из представленных результатов можно сформулировать рекомендации по направленному синтезу силикагелей с заданной пористой структурой. Для получения микропористых материалов следует использовать темплаты, содержащие ароматические соединения и сушить гидрогели с помощью распылительной сушилки. Формированию мезопор преимущественно одного размера способствует введение в систему ионов переходных металлов, использование прекурсоров кремния и темплатов, содержащих функциональные группы. С увеличением длины цепи радикалов, входящих в состав силанов (темплатов) и их разветвленности, возрастает удельная поверхность распределение пор по диаметрам синтезированного материала. В целом в условиях термической сушки, в том числе распылительной размер пор силикагелей не превышает

10 нм. Для получения крупнопористых материалов с размерами пор порядка 50 нм необходимо проводить сушку в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . Формированию мезопор  $\text{SiO}_2$  в интервале от 5 до 25 нм способствует проведение золь-гель синтеза в эмульсионных средах. Введение оксида алюминия в систему с силикагелем способствует образованию текстуры материалов с более крупными порами, по сравнению с чистым  $\text{SiO}_2$ . Тот же эффект наблюдается в случае проведения гелеобразования в щелочной среде по сравнению с кислотным гелеобразованием.

Устойчивость текстуры алюмосиликатов к воздействию влажных сред прямо пропорциональна размеру пор, независимо от состава. В результате хранения крупнопористых материалов в течение года при естественной влажности воздуха, а также после воздействия влажных сред текстурные параметры ухудшаются в пределах 15%.

Гетерогенные железосодержащие катализаторы на основе мезопористых алюмосиликагелей проявляют высокую активность в окислении красителей преимущественно в кислой среде, при этом состав носителя и характеристики пористой структуры оказывает более существенное влияние на устойчивость катализаторов к вымыванию активного компонента в раствор, нежели на его активность. Для катализаторов на основе силикагеля с уменьшением размера пор имеет место более равномерное распределение активного компонента на поверхности носителя, при этом устойчивость катализатора к вымыванию в раствор возрастает. С увеличением количества оксида алюминия в системе, влияние текстуры носителя на активность и стабильность катализаторов на их основе снижается. Стабильность катализаторов в значительной степени определяется количеством и распределением оксида алюминия в составе носителя, в частности его содержанием в поверхностном слое, наличие алюминия способствует более прочному фиксированию нанесенного активного компонента. Активность в результате введения алюминия повышается за счет возрастания электронной плотности активных центров

железа на поверхности катализатора. Алюминий играет роль донора электронов, тем самым, промотируя образование ОН-радикалов. Высокая активность материалов, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в отличие от  $\text{SiO}_2$ , на поверхности которого происходит формирование крупных частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Таким образом, в результате проведенного исследования выявлена ключевая роль оксида алюминия, определяющая активность и устойчивость к вымыванию катализаторов типа Фентона, на основе мезопористых алюмосиликатных материалов.

Синтезированы мезопористые аэросиликагели, в том числе модифицированные аминогруппами, обладающие сорбционной способностью относительно диоксида углерода. Установлена зависимость текстурных и адсорбционных свойств  $\text{SiO}_2$  от условий синтеза и модифицирования. Максимальная величина адсорбции  $\text{CO}_2$  составляет 1,3 ммоль/г.

## Глава 4

### Катализаторы на основе оксида алюминия для окислительной деструкции органических веществ в водной фазе

В предыдущей главе показана основная роль оксида алюминия, определяющая каталитические свойства и устойчивость катализатора к вымыванию активного компонента в раствор. Таким образом, возникла необходимость более глубокого исследования материалов на основе оксида алюминия в качестве носителя катализаторов типа Фентона.

#### 4.1. Исходные вещества, методики получения, модифицирования и исследования

В качестве алюмооксидных носителей катализаторов в работе использовали промышленные гранулированные образцы  $\gamma$ -оксида алюминия Российского производства Щелковского и Ангарского Российских катализаторных заводов. Образцы производства Щелковского завода ( $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$ ) представляли собой сформованные методом окатывания сферические гранулы диаметром 3–4 мм; образцы производства Ангарского завода ( $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{A}}$ ) – черенки экструзионного формования диаметром 3 мм и длиной 5 мм. Перед проведением экспериментов исходные гранулы дробили и отсеивали фракцию размером 1–2 мм. В ряде опытов использовали недробленные образцы оксида алюминия.

Активные компоненты (оксиды переходных металлов) вводили в носители пропиткой по влагоемкости водными растворами нитратов с концентрацией 0.05–2 моль/л. Исследовали системы, содержащие оксиды кобальта, железа, марганца, меди, церия.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с прекурсором высушивали при температуре 100 °С в течение 12 ч и прокаливали 2 ч при 500–800 °С в атмосфере воздуха. Содержание активного компонента в образцах катализатора варьировали от 0.2 до 6,1 мас. %.

Также в качестве носителя исследовали высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе оксида алюминия. По сравнению с традиционными гранулированными носителями ВПЯМ обладает рядом

достоинств: низким гидравлическим сопротивлением, высокой прочностью и износостойкостью, высокой термостойкостью, высокими коэффициентами внешней диффузии и внутренней диффузии [370].

Технология его получения отличается от традиционных нанесенных катализаторов и состоит из следующих этапов. Первая стадия – получение керамического каркаса высокопроницаемого ячеистого материала методом дублирования сетчато-ячеистой полимерной матрицы, определяющей пространственную структуру носителя, внешний вид которого приведен на рис. 4.1. Для получения прочных малоусадочных ВПЯМ и снижения температуры спекания вместе с глиноземом в состав шихты вводили диоксид титана, гидрокарбонат магния и карбид кремния.

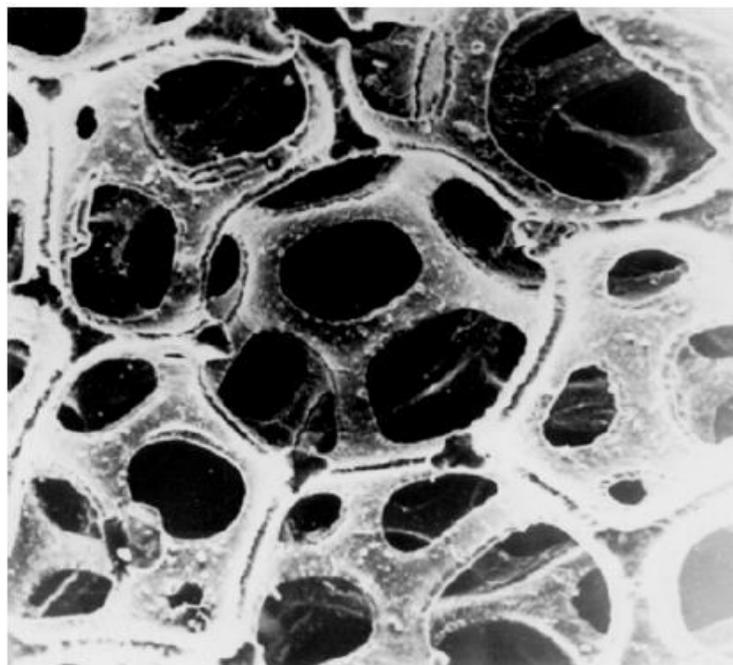
На этом этапе происходит формирование первичных структурных характеристик: порозность, свободный объем, диаметр ячейки, объемная усадка, определяющих в свою очередь такие важные эксплуатационные свойства, как механическая прочность, гидравлическое сопротивление, коррозионная стойкость.

Вторая стадия – получение высокопроницаемого пористого ячеистого носителя (ВПЯН). Поверхность ВПЯМ обладает низкими адгезионными свойствами. Для улучшения адгезии и подготовки поверхности к импрегнированию активного компонента проводили нанесение так называемого вторичного носителя, а именно пористого слоя  $\gamma$ -оксида алюминия из алюмозоля в количестве 5-8 мас. %.

Третья стадия – получение высокопористого ячеистого катализатора (ВПЯК). Суть процесса заключалась в нанесении на подготовленную внешнюю поверхность ВПЯН каталитически активных компонентов.

Для исследования возможности применения ВПЯМ в качестве носителя для процесса детоксикации сточных вод использовали образцы цилиндрической формы: высота – 25 мм, диаметр – 25 мм, размер ячейки – 2 мм. Нанесение активных компонентов проводили методом горячей пропитки. Для импрегнирования использовали 0,5-молярные растворы нитратов

кобальта и железа. Носитель выдерживали в пропиточном растворе, при температуре 60°C в течение одного часа. Далее образец сушили при температуре 100°C в течение 12 часов и прокаливали при 550°C в течение двух часов. Таким образом, на поверхности ВПЯН происходило образование каталитически активного слоя. Содержание железа и кобальта в пересчете на металлы составило 0,5-0,7 мас.% [371].



**Рис. 4.1.** Структура ВПЯМ

Каталитическую активность образцов на основе ВПЯМ изучали в реакции окисления кармуазина пероксидом водорода в водных растворах при рН, равном 6 и муравьиной кислоты при рН, равном 3,8. Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла 50 мг/л, муравьиной кислоты 100 мг/л, температура опыта 60 °С. Реакции проводили при стехиометрическом соотношении пероксида водорода и кислоты. Концентрацию муравьиной кислоты в ходе реакции окисления определяли кондуктометрическим методом с помощью кондуктометра «Эконикс - эксперт 2».

Сравнительное исследование каталитического окисления щавелевой кислоты на  $\text{MnO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$  катализаторах проводили с помощью пероксида водорода, а также кислородом воздуха. Молярное соотношение марганца и меди в системе составляло 4:1. Суммарное содержание активных компонентов в пересчете на металлы 6,2 мас %. В термостатируемый реактор при 50°C заливали раствор кислоты объемом 200 мл и концентрацией 5 ммоль/л, через который барботировали воздух с расходом 100 мл/мин, затем засыпали катализатор, перемешивание осуществляли лопастной мешалкой со скоростью 100 об/мин. Концентрацию щавелевой кислоты определяли объемным методом с помощью гидроксида натрия, суммарную концентрацию кислоты и пероксида водорода – методом перманганатометрии [372].

В сравнении с оксидом алюминия в качестве носителей катализатора были исследованы промышленные гранулированные силикагели марок КСС и КСК производства ГОЗ ВНИИНП (ныне ЗАО «Нижегородские сорбенты», г. Нижний Новгород), а также аморфный алюмосиликат (цеокар) производства ГрозНИИ. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образце алюмосиликата составляло 9 мас. %, соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  – 16. Размер частиц носителей составлял 0,5-1 мм. Суммарное массовое содержание активных компонентов кобальта и церия в соотношении 4:1 во всех образцах катализаторов в пересчете на оксиды составило порядка 1 мас. %.

Активность изучали в реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого. Концентрацию красителя в растворе определяли с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV VIS Spectrophotometer Analytikjena при длине волны 460 нм. Начальная концентрация метилового оранжевого в растворе составляла 10 мг/л, количество пероксида водорода (3 % водный раствор) – стехиометрическое для окисления метилового оранжевого по реакции:



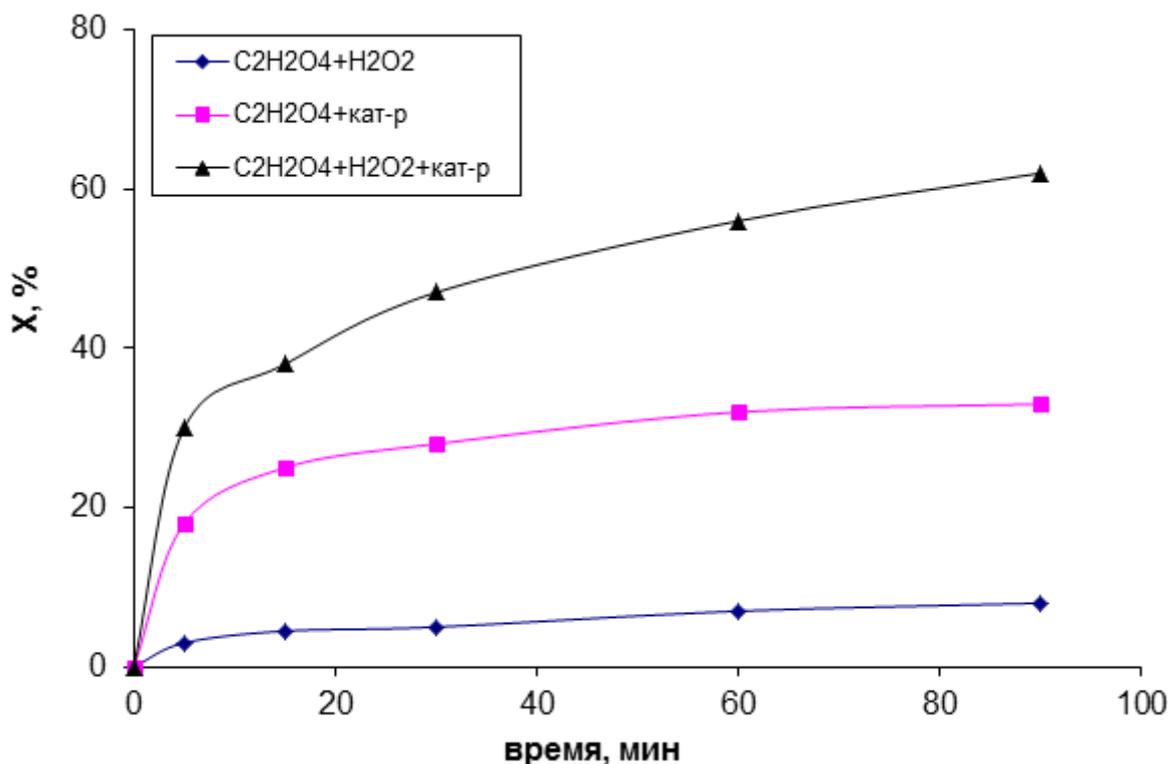
Концентрацию пероксида водорода в системе определяли методом перманганатометрии. Содержание катализатора в системе – 3 г/л, температура – 60 °С, рН – 6 [373]. Относительная ошибка измерения каталитической активности составила 6%.

#### **4.2. Активность $MnO_2-CuO/\gamma-Al_2O_3$ катализатора в окислительной деструкции щавелевой кислоты в водных растворах**

Окисление низших карбоновых кислот, таких как уксусная, муравьиная, щавелевая привлекает широкое внимание, поскольку эти кислоты устойчивы к окислению и образуются как промежуточные продукты в процессе разложения сложных органических загрязняющих веществ. Минерализация низших карбоновых кислот до  $CO_2$  и  $H_2O$  часто становится лимитирующей стадией в процессе полного окисления высокомолекулярных ароматических и алифатических соединений [374, 375]. Щавелевая кислота присутствует в бытовых и промышленных сточных водах вследствие ее широкого использования в различных производствах (текстильном, кожевенном, фармацевтическом) и составах (моющие средства, очищающие и дезактивирующие составы для бойлеров и атомных электростанций, компонент анодных ванн для осаждения пленок Al, Ti и Sn [376]).

На рис. 4.2. представлены зависимости степени превращения щавелевой кислоты от продолжительности контакта при различных комбинациях активных компонентов. Из графика видно, что пероксид водорода является слабым окислителем и в отсутствие катализатора практически не окисляет щавелевую кислоту, так за время контакта 1,5 часа степень превращения кислоты составляет всего лишь 8%. Контакт щавелевой кислоты с катализатором приводит к значительному уменьшению концентрации кислоты (до 33 %) за то же период времени. В данном случае снижение концентрации кислоты вероятно обусловлено в большей степени ее адсорбцией поверхностью катализатора, а именно хемосорбцией ионами меди, входящими в состав катализатора с образованием оксалатов [374].

Кислород воздуха, барботируемый через раствор, в данных условиях не оказывает существенного влияния на окисление щавелевой кислоты, поскольку его растворимость в воде при атмосферном давлении и повышенной температуре невелика. Окислительную деструкцию органических веществ в водной фазе кислородом воздуха проводят обычно в автоклавах при температурах 135-220 °С и давлении 0,9-5,5 МПа [377-385].



**Рис. 4.2.** Зависимость степени превращения щавелевой кислоты от продолжительности контакта и состава реакционной смеси

Условия катализа: температура 50°C, молярное соотношении кислоты и пероксида водорода 1:1, концентрация катализатора 10 г/л, концентрация кислоты 5 ммоль/л, объем раствора 200 мл, расход воздуха 100 мл/мин.

Реализация процесса Фентона – каталитическое окисление щавелевой кислоты пероксидом водорода в присутствии  $\text{MnO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет значительно повысить конверсию кислоты. По сравнению с предыдущим

случае степень превращения кислоты возрастает почти в два раза и составляет 62%.

Зависимости конверсии щавелевой кислоты и пероксида водорода от температуры опыта при соотношении  $C_2H_2O_4:H_2O_2 = 1:2$  показаны в таблице 4.1. Видно, что с увеличением температуры от 20 до 50°C каталитическое превращение кислоты увеличивается от 71 до 82% за время контакта 2 часа, концентрация пероксида водорода при этом в ходе эксперимента уменьшается всего на 40% по сравнению с 73% при температуре 50°. С повышением температуры до 80°C концентрация  $H_2O_2$  к концу опыта в растворе составляет 10% от исходной. Однако при высокой температуре разложение пероксида сопровождается не только образованием радикалов, а также кислорода и воды, как следствие, конверсия щавелевой кислоты снижается до 65% [386].

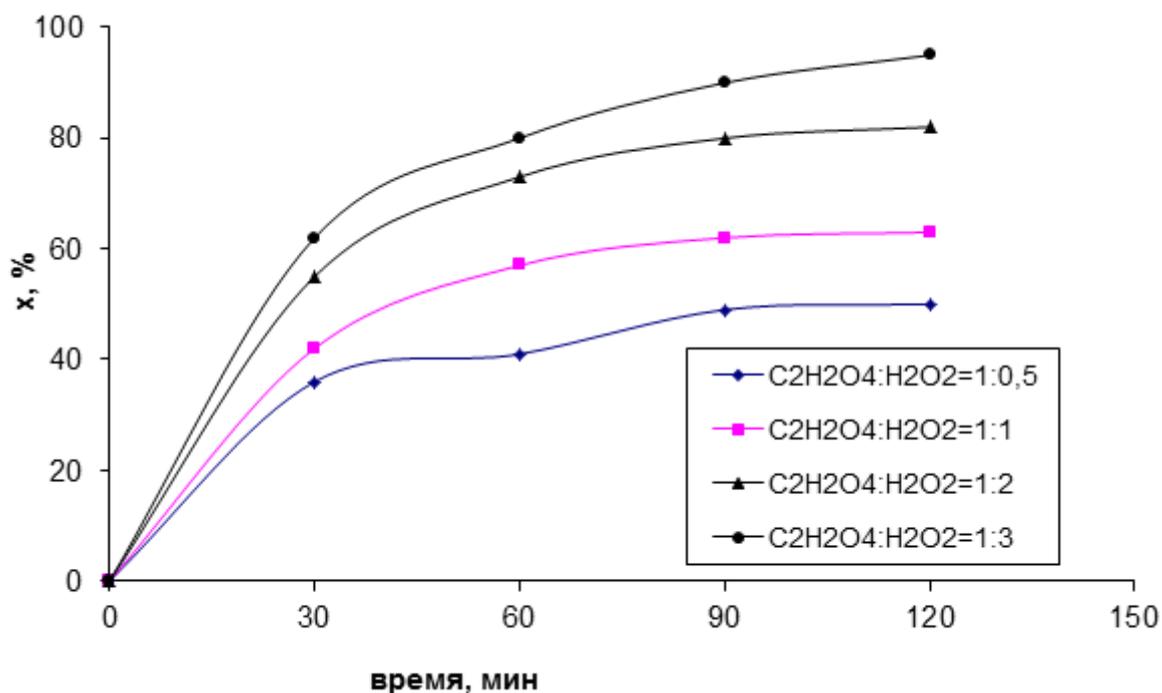
**Таблица 4.1**

Зависимость степени превращения щавелевой кислоты и пероксида водорода от продолжительности контакта и температуры опыта.

Время, мин	Степень превращения, %					
	20°C		50°C		80°C	
	$C_2H_2O_4$	$H_2O_2$	$C_2H_2O_4$	$H_2O_2$	$C_2H_2O_4$	$H_2O_2$
30	43	17	55	40	59	84
60	61	21	73	51	61	85
90	68	32	80	55	64	89
120	71	40	82	73	65	91

Влияние количества пероксида водорода на конверсию щавелевой кислоты представлены на рис. 4.3, молярное соотношение пероксида

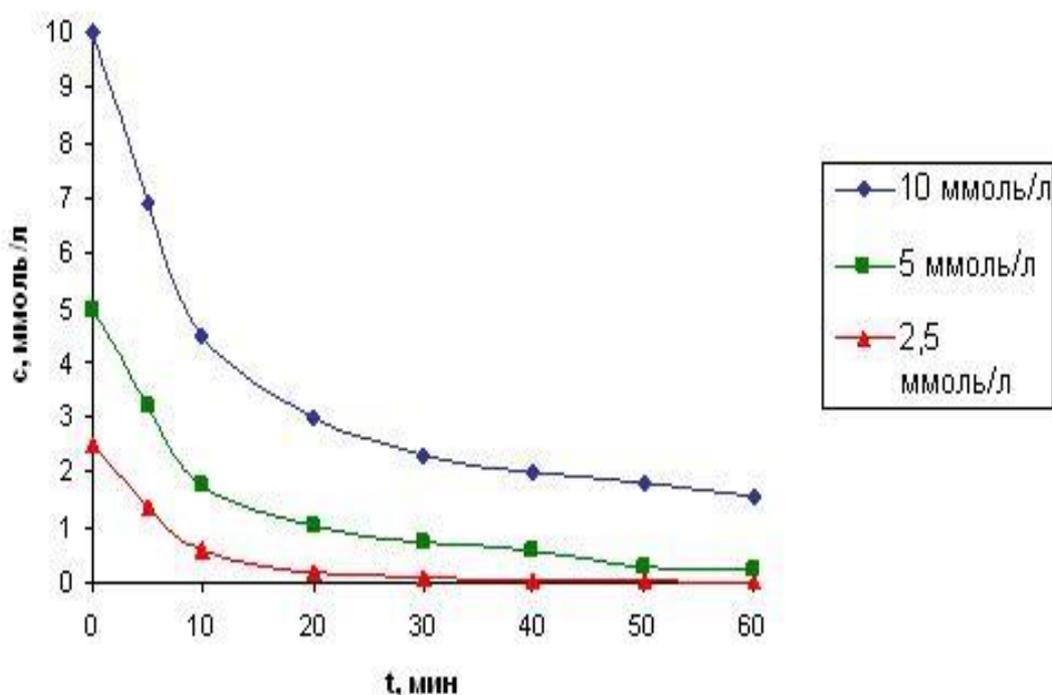
водорода и кислоты варьировалось в интервале от 0,5 до 3. С увеличением количества пероксида водорода в системе, конверсия щавелевой кислоты возрастает. Так, при недостатке  $H_2O_2$  (соотношение пероксида и кислоты 0,5:1) степень окисления  $C_2H_2O_4$  через 2 часа составляет 50%, а при избытке пероксида (соотношение 3:1) кислота превращается на 95%. Следует отметить, что пероксид водорода быстро разлагается в процессе катализа, причем не обязательно процесс разложения сопровождается окислением щавелевой кислоты. При содержании  $H_2O_2$  близком к стехиометрии или ниже его концентрация в растворе через час от начала контакта приближается к нулю, в результате дальнейшего превращения кислоты не происходит. При введении избытка пероксида водорода превращение кислоты происходит более продолжительное время до 2 часов.



**Рис. 4.3.** Зависимость степени превращения щавелевой кислоты от продолжительности контакта и количества пероксида водорода

На рис. 4.4. показано влияние начальной концентрации щавелевой кислоты на ее конверсию в процессе катализа, содержание катализатора составило 10 мг/л. Естественно, чем меньше начальное содержание

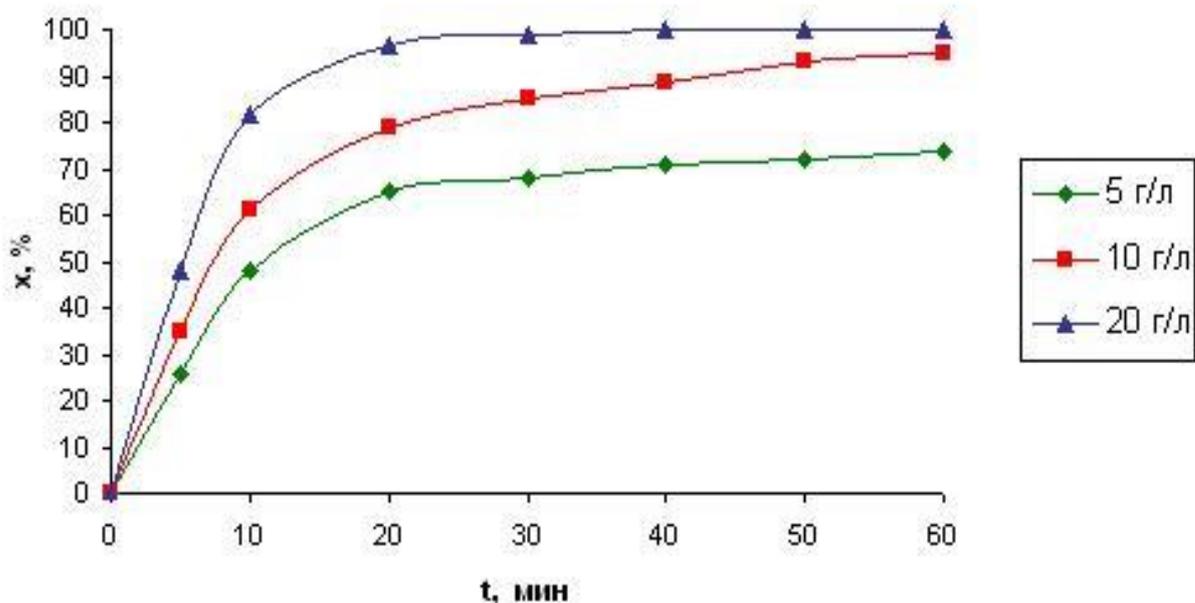
щавелевой кислоты в растворе, тем эффективнее и быстрее протекает очистка раствора. Экспериментальные данные свидетельствуют, что щавелевая кислота с концентрацией 2,5; 5; 10 ммоль/л окисляется за 1 ч реакции на 99,7; 95 и 84 % соответственно. Следует отметить, что для раствора щавелевой кислоты с начальной концентрацией 2,5 ммоль/л ее остаточное содержание после 1 ч реакции составляет  $6,25 \cdot 10^{-3}$  ммоль/л (0,56 мг/л), что практически достигает уровня ПДК в водоемах хозяйственно-бытового пользования, который равен 0,5 мг/л [387].



**Рис. 4.4.** Изменение концентрации щавелевой кислоты в зависимости от времени контакта при ее различных начальных содержаниях в растворе

Результаты каталитического окисления  $H_2O_2$  с различным содержанием катализатора в диапазоне 5-20 г/л представлены на рис. 4.5. Концентрация щавелевой кислоты составляла 5 ммоль/л. Данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации катализатора степень конверсии кислоты возрастает с 73,5 до 100 %, причем при содержании катализатора 20 г/л

полная очистка раствора от щавелевой кислоты достигается через 40 минут контакта.



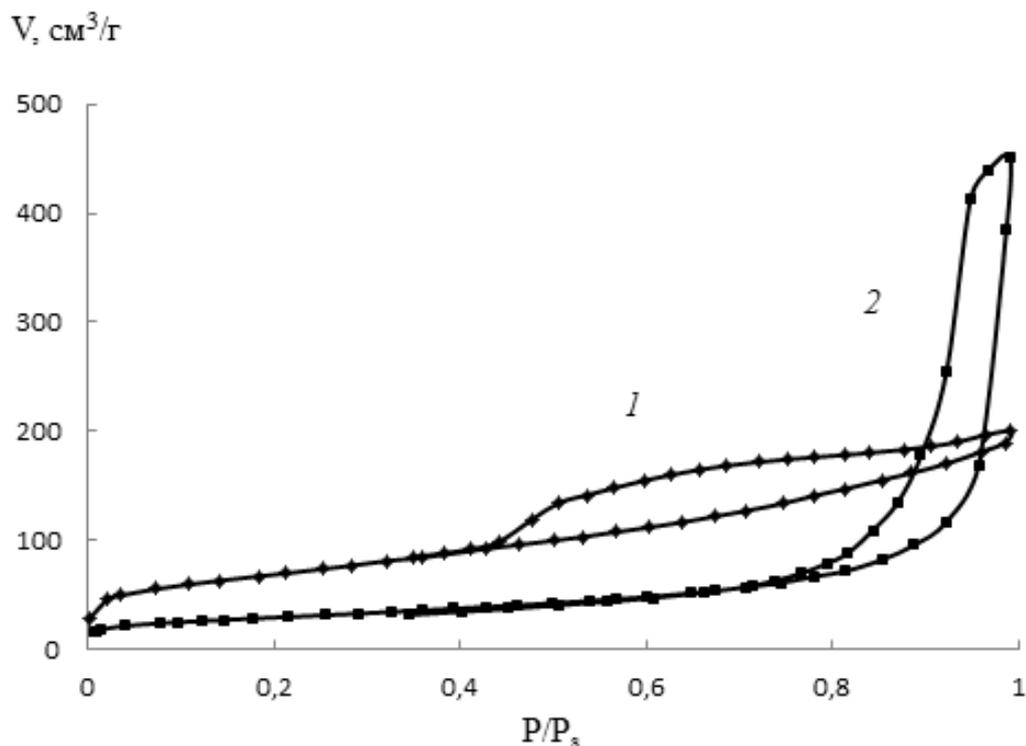
**Рис. 4.5.** Зависимость степени превращения щавелевой кислоты от времени контакта при различном содержании катализатора в растворе

Таким образом, показана возможность окисления щавелевой кислоты в водных растворах пероксидом водорода с использованием гетерогенного нанесенного катализатора типа Фентона -  $\text{MnO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Деструкция щавелевой кислоты в растворе с концентрацией 2,5 ммоль/л и меньше позволяет достичь ее остаточного содержания ниже норм ПДК.

#### **4.3. Активность и стабильность $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в окислительной деструкции органических красителей в водных растворах**

Проведено сравнительное исследование влияния характеристик пористой структуры промышленного гранулированного оксида алюминия и состава катализаторов на активность и стабильность в окисление

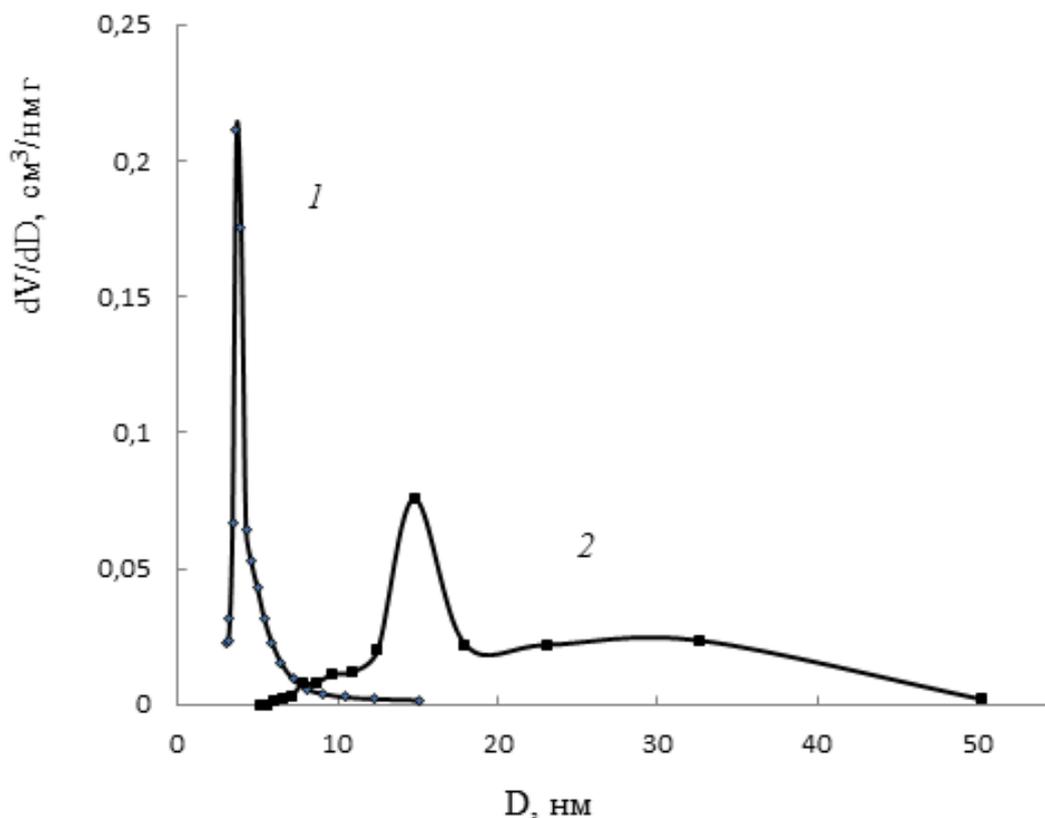
органических красителей в водной фазе на примере кармуазина. На рис. 4.6. и 4.7. представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Щ}}$   $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{А}}$  производства Щелковского и Ангарского завода соответственно, а также дифференциальные кривые распределения объемов пор по диаметрам.



**Рис. 4.6.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для образцов оксида алюминия: 1 -  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Щ}}$ , 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{А}}$

Оба носителя обладают развитой мезопористой структурой, о чем свидетельствует гистерезис на изотермах адсорбции-десорбции азота. Для образца Щелковского производства можно видеть очень узкое распределение пор по размерам, в интервале 3,5-4,5 нм, при этом средний диаметр равен 3,7 нм. Для Ангарского образца характерно более широкое распределение пор по диаметрам, от 7 до 50 нм с преимущественным размером 14,8 нм, образец обладает более крупными мезопорами по сравнению со Щелковским оксидом алюминия, и в 2 раза большим суммарным сорбционным объемом

пор. Носители отличаются друг от друга в 2 раза величиной удельной поверхности, микropоры у обоих образцов практически отсутствуют [388].



**Рис. 4.7.** Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам: 1 -  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Щ}}$ , 2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{А}}$

В результате нанесения активного компонента произошло уменьшение удельной поверхности полученных катализаторов, причем тем больше, чем больше активного компонента было импрегнировано. Также наблюдалось перераспределение размеров пор: наряду с имеющимися порами образовались более крупные мезопоры (в табл. 4.2. представлены парные значения среднего размера мезопор). Кроме того, у образца Ангарского завода несколько вырос объем микropор. На примере Щелковского оксида алюминия показано, что температура прокаливания катализатора с нанесенным активным компонентом оказала существенное влияние на текстурные характеристики, при увеличении температуры от 500 до 700°C удельная поверхность снизилась почти на 30%.

Текстурные характеристики носителей и Со-содержащих катализаторов, рассчитанные на основе изотерм адсорбции, приведены в табл. 4.2.

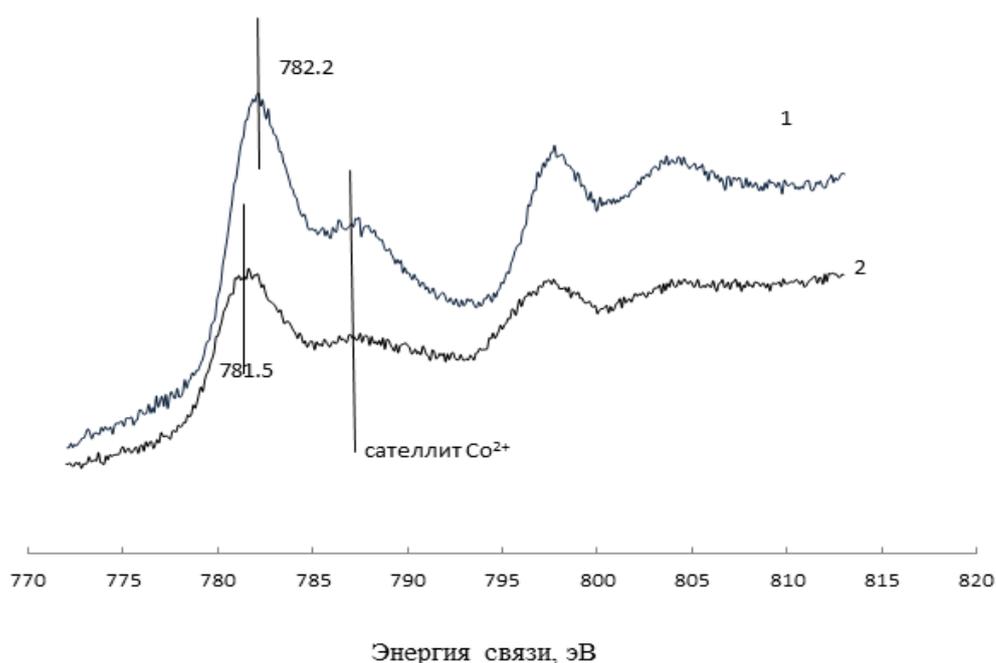
**Таблица 4.2.**

Текстурные характеристики образцов носителей и катализаторов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>III</sup>	246	0,31	0	3,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>A</sup>	104	0,70	0	14,8
1,0 мас. % Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>III</sup> , 500°С	217	0,35	0	3,8; 5,2
1,0 мас. % Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>III</sup> , 600°С	188	0,36	0	3,6; 6,6
1,0 мас. % Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>III</sup> , 700°С	156	0,34	0	3,6; 7,2
3,0 мас. % Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>III</sup> , 600°С	184	0,34	0	3,6; 6,7
0,4 мас. % Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>A</sup> , 600°С	96	0,63	0,01	17,5; 26,5
3,0 мас. % Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>A</sup> , 600°С	91	0,60	0,01	15,5; 34,1

Было отмечено, что в зависимости от количества нанесенного кобальта, цвет образцов катализаторов изменялся от голубого разной интенсивности до серого и черного. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4.8.) в поверхностном слое всех измеренных образцов независимо от цвета и содержания кобальт находится в двухвалентном состоянии, о чем свидетельствует наличие сателлитов, смещенных примерно на 5-5,5 эВ в сторону больших значений энергии связи от основного пика Со2р<sub>3/2</sub>. Однако, следует обратить внимание, что значение энергии связи пика Со2р для образцов голубого цвета составляет 782,2 эВ, которое является характерным для кобальта в составе алюмината СоAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели [389, 390].

Значение энергии связи 781,5 эВ пика Co2p образца черного цвета с содержанием кобальта 3 мас. % и форма спектра позволяет предположить, что в данном образце  $\text{Co}^{2+}$  находится в кислородном окружении, то есть в виде оксида. Значения энергии связи пиков алюминия и кислорода следующие: Al2p = 74,5 эВ, O1s = 531,4 эВ. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными, которые подтверждают, что кобальт в оксидном состоянии имеет меньшую энергию связи, чем в составе шпинели [391].



**Рис. 4.8.** РФЭ-спектры уровня Co2p образцов катализаторов: 1 – 0.4 мас.% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>III</sup>, 2 – 3.0 мас.% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>III</sup>

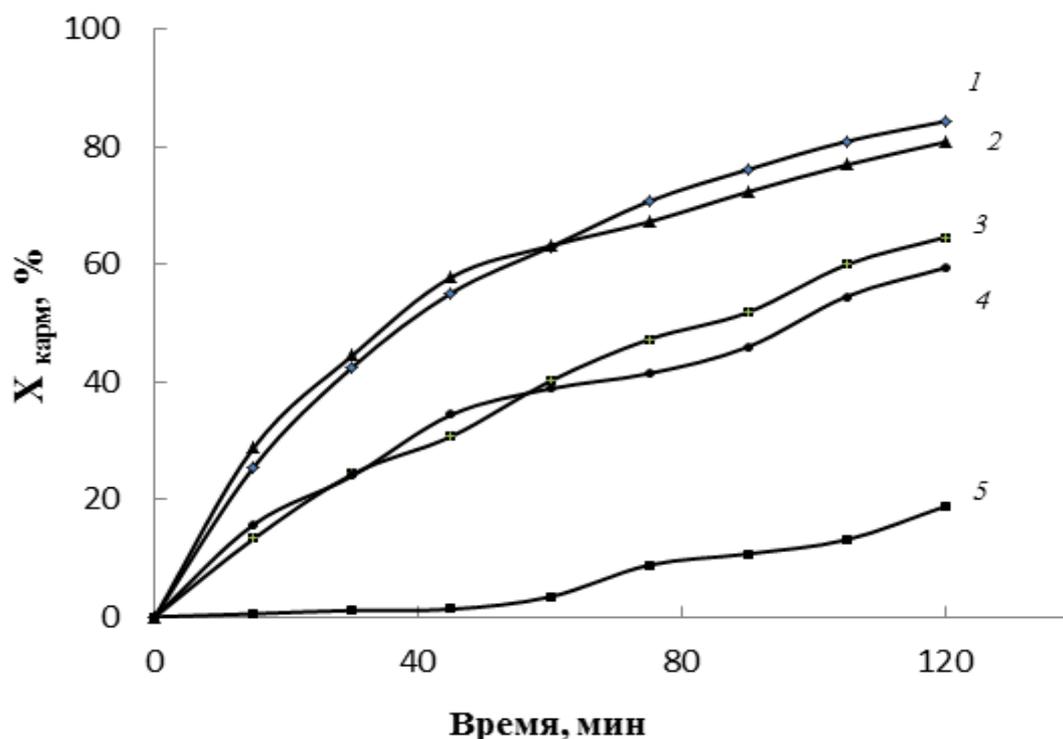
Из полученных результатов следует, что вероятность образования алюмината кобальта зависит от параметров пористой структуры оксида алюминия и количества введенного кобальта. Для образования алюмината кобальта со структурой шпинели на поверхности оксида алюминия содержание кобальта не должно превышать 0,1 мг/м<sup>2</sup> носителя. Также на образование алюмината влияют условия термообработки катализатора. По данным РФЭС с увеличением температуры прокаливания катализатора от

500 до 700°C энергия связи пика  $\text{Co}2p$  возрастает от 781,2 до 782,1 эВ, иными словами повышенные температуры способствуют связыванию кобальта в алюминат. Кроме того, следует отметить, что в результате повторной термообработки образца катализатора, прокаленного при 500°C, но уже при 700°C наблюдалась перекристаллизация оксидной фазы кобальта в алюминат.

На рис. 4.9. представлены кинетические кривые конверсии кармуазина пероксидом водорода с использованием катализаторов различного состава и с различным размером гранул: с содержанием 0,4 мас.% кобальта (алюминат) и 3,0 мас.% (оксид).

Двухвалентный кобальт, как в виде шпинели, так и оксида является каталитически активной фазой. Так, например, образцы с различным содержанием кобальта и, соответственно, разной активной фазой, но на основе одного и того же носителя показали близкую активность. Кривые 1, 2 для образцов на основе оксида алюминия Щелковского завода практически совпали, и степень обесцвечивания кармуазина с за 120 мин контакта составила 84,3 и 80,8 %, соответственно, а кривые 3, 4 для образцов с аналогичными содержаниями кобальта, но на основе Ангарского оксида алюминия также близки. Кроме того, видно, что на конверсию красителя в большей степени влияет не содержание активного компонента в катализаторе, а поверхность контакта. При меньшем нанесении кобальта, последний обладает большей доступностью для реагентов, следовательно, катализатор работает более эффективно.

Образец 5, по составу аналогичный образцу 1, но с большим размером гранул, проявил гораздо более низкую активность – 18,8% окисления кармуазина за 2 часа. Активность катализаторов 3 и 4 на основе широкопористого оксида алюминия Ангарского завода с размером гранул 3-5 мм несколько уступает активности образцов 1 и 2 с размером частиц 1-2 мм, но существенно (в 3,5 раза) превышает активность образца 5 с близкими размерами частиц.



**Рис. 4.9.** Влияние состава, пористой структуры и размера частиц катализатора на конверсию кармуазина ( $X$ , %) в зависимости от времени контакта  $\tau$  (мин) при  $\text{pH}=6$ : 1 – 0,4 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$ , гранулы 1-2 мм; 2 – 3,0 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$ , гранулы 1-2 мм; 3 – 0,4 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{A}}$  гранулы 3-5 мм; 4 – 3,0 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{A}}$  гранулы 3-5 мм; 5 – 0,4 мас.%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$ , гранулы 3-4 мм.

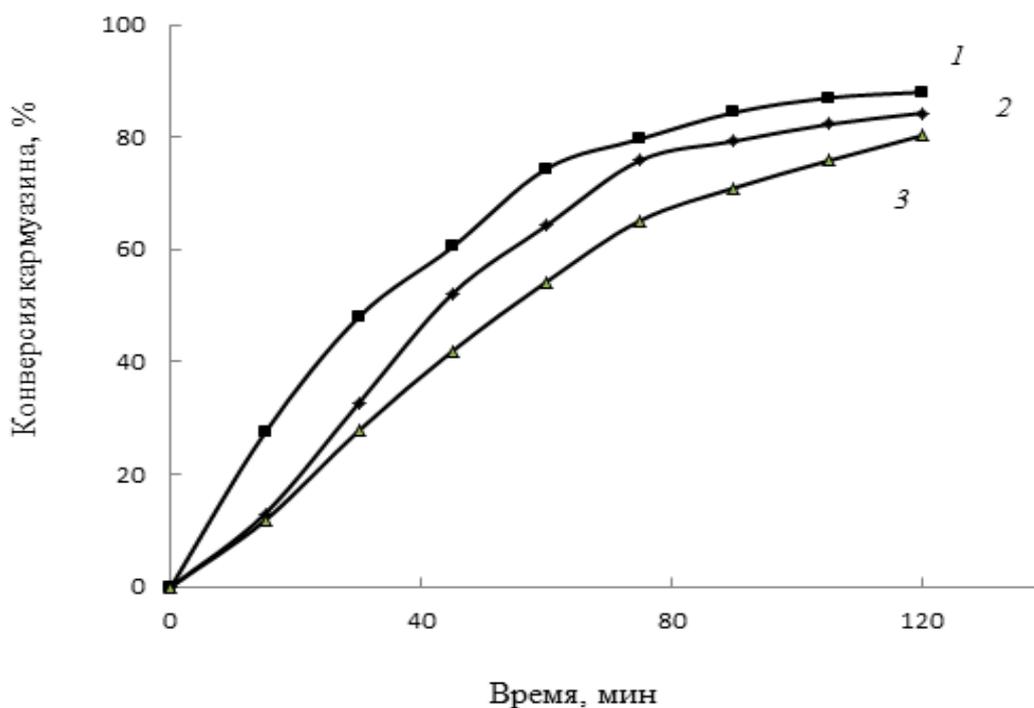
При дроблении широкопористого Ангарского носителя с последующей пропиткой раствором нитрата кобальта, активность полученного катализатора осталась на том же уровне по сравнению с недробленными образцами. Таким образом, для эффективного осуществления реакции окислительной деструкции красителей в водных 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) и размером гранул не более 1-2 мм.

Анализ растворов после катализа показал, что кобальт в виде шпинели более устойчив к вымыванию в раствор, чем его оксидная форма. Концентрация кобальта в растворе после 2 ч катализа с помощью  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{III}}$  при  $\text{pH} 6$  составила 0,05 и 0,12 мг/л (табл. 4.3). Вымывание кобальта с

единицы поверхности катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3^A$  составило соответственно 0,03 и 0,07  $\text{мкг}/\text{м}^2$ . Содержание кобальта в растворе в тех же условиях катализа составило 0,03 и 0,08  $\text{мг}/\text{л}$ , соответственно для образцов 3 и 4. При этом величины вымывания кобальта в раствор с поверхности катализатора имели тот же порядок, что и для образцов на основе Щелковского оксида алюминия, 0,032 и 0,084  $\text{мкг}/\text{м}^2$ . Следовательно, становится очевидным, что образование алюмината кобальта способствует более прочному фиксации активного компонента на поверхности носителя.

По результатам зависимости активности катализаторов от температуры прокаливания в интервале от 500 до 700°C, представленным на рис. 4.10. можно сказать следующее. Максимальную активность и стабильность показал образец, прошедший термообработку при 600°C: конверсия кармуазина за два часа контакта составила 88%, при этом концентрация кобальта в растворе 0,07  $\text{мг}/\text{л}$ . Более низкая температура обработки катализатора приводит как уже говорилось к формированию оксидной фазы, и как следствие к вымыванию кобальта в раствор - 0,15  $\text{мг}/\text{л}$ . При повышении температуры до 700°C активность катализатора уменьшилась за счет снижения поверхности контакта на 20% (табл. 4.2.). Кроме того, при этой температуре, не наблюдалось более прочного закрепления активного компонента на поверхности носителя, и содержание кобальта в растворе составило 0,07  $\text{мг}/\text{л}$ .

В отличие от Fe-содержащих гетерогенных катализаторов, которые более эффективно работают в кислой среде,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталитические системы показали гораздо меньшую чувствительность к pH среды при окислительной деструкции кармуазина независимо от химического состояния кобальта на поверхности катализатора. Как видно из табл. 4.3, с увеличением pH раствора от 4 до 9 наблюдается лишь незначительное снижение конверсии кармуазина: на 19 и 12%, соответственно для алюминатной и оксидной форм кобальта на поверхности.



**Рис. 4.10.** Влияние температуры прокаливания катализатора на конверсию кармуазина в зависимости от времени контакта при содержании кобальта в катализаторе 1 мас.‰: 1 – 600 °C; 2 – 500 °C; 3 – 700 °C

**Таблица 4.3**

Активность и стабильность Со-содержащих катализаторов в зависимости от pH среды

pH	0,4 мас.‰ Со /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> щ		3,0 мас.‰ Со /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> щ	
	Степень обесцвечивания за 120 мин, %	Содержание Со <sup>2+</sup> в растворе, мг/л	Степень обесцвечивания за 120 мин, %	Содержание Со <sup>2+</sup> в растворе, мг/л
4	89	0,18	85	0,27
6	84	0,05	81	0,12
9	70	0,04	73	0,10

Также важно отметить, что при повышении значения pH происходило снижение вымывания кобальта из катализатора в раствор. При осуществлении каталитического процесса в нейтральной, либо

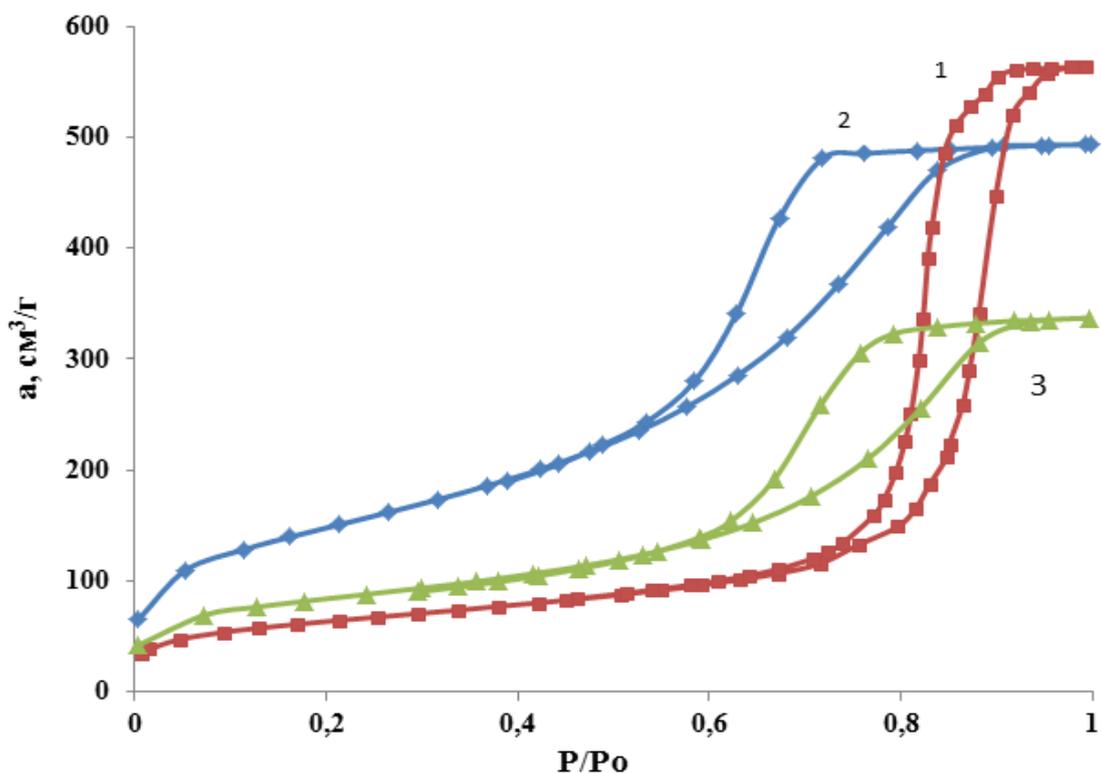
слабощелочной среде концентрация кобальта в растворе не превышала предельно допустимой нормы 0,1 мг/л.

Влияние состава носителя на активность и устойчивость катализаторов в реакционной среде подтверждается также с использованием промышленных гранулированных материалов на примере дескструкции азокрасителя метилового оранжевого. Для сравнения с оксидом алюминия исследовали промышленные гранулированные силикагели марок КСС, КСК и аморфный алюмосиликат (цеокар, активными компонентами выступали кобальт и церий).

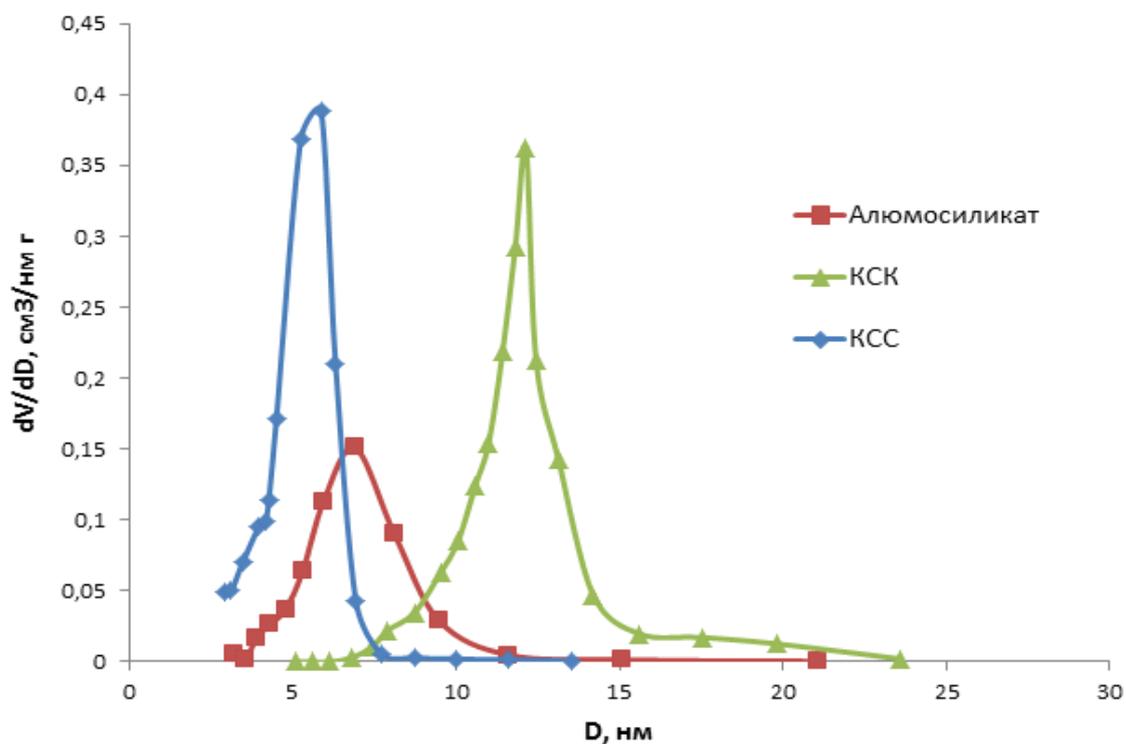
Изотермы адсорбции азота на промышленных образцах силикагелей и аморфного алюмосиликата, а также дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам представлены на рис. 4.11 и 4.12, текстурные параметры носителей и полученных катализаторов в таблице 4.4. Как следует из представленных данных, все носители обладали развитой мезопористой структурой. Изотермы силикагеля КСС и аморфного алюмосиликата практически идентичны по форме, однако при наличии пор почти одного размера удельная поверхность последнего меньше почти в два раза, объем пор в 1,5 раза. Крупнопористый силикагель КСК имеет самый большой диаметр пор из всех образцов. Наименьшими значениями удельной поверхности и среднего диаметра пор среди исследованных носителей обладал оксид алюминия.

У всех образцов носителей, за исключением силикагеля КСС, присутствовало незначительное количество микропор, объем которых составлял менее 5 % от общего объема сорбционных пор.

Импрегнирование активных компонентов и прокаливание привели к изменениям параметров пористой структуры у образцов на основе оксида алюминия и силикагеля КСС. Существенных изменений этих параметров у катализаторов на основе более крупнопористых носителей (КСК и алюмосиликата) не наблюдалось, за исключением общей тенденции к уменьшению среднего диаметра пор у всех представленных образцов.



**Рис. 4.11.** Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для промышленных гранулированных образцов: 1–КСК, 2–КСС, 3–алюмосиликат.



**Рис. 4.12.** Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам

Таблица 4.4

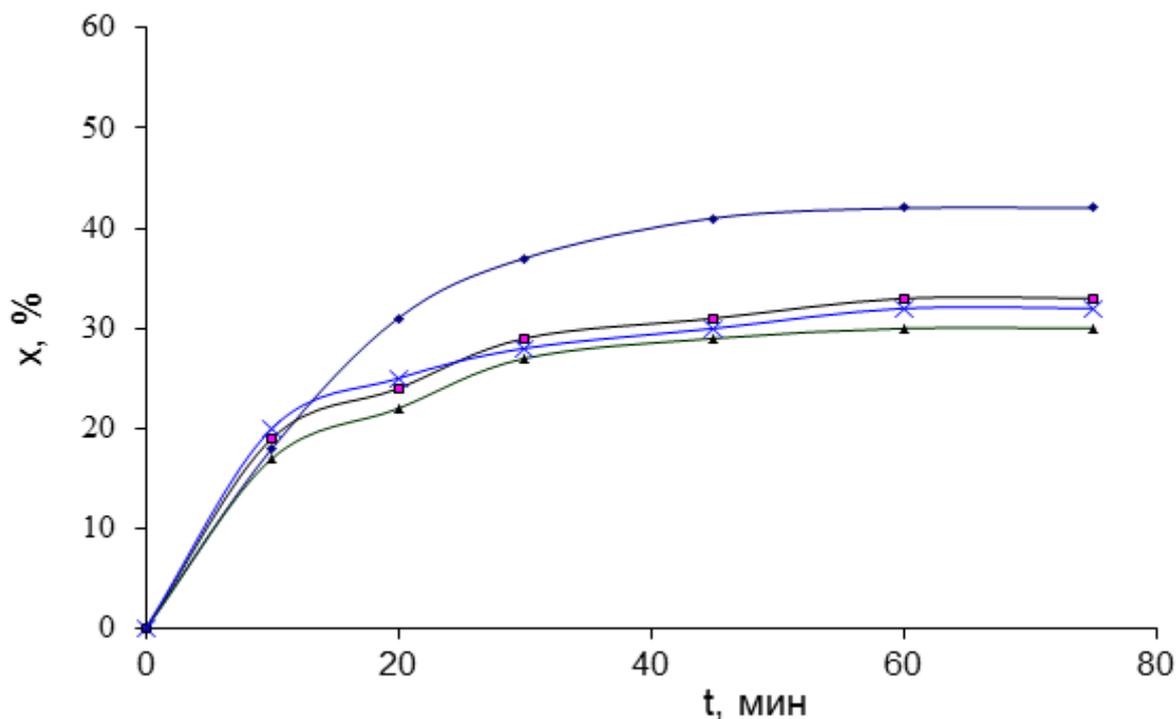
## Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Носители и катализаторы на их основе	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ме}$ , нм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>ш</sup>	258	0,31	0,01	3,7
Co-Ce-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214	0,32	0	3,9 5,3
КСС	544	0,78	0	5,9
Co-Ce-O/КСС	529	0,79	0	5,5
КСК	228	0,87	0,02	12,1
Co-Ce-O/КСК	221	0,84	0,02	11,3
Цеокар	299	0,52	0,03	6,9
Co-Ce-O/Цеокар	293	0,52	0,02	6,8

Экспериментальные данные об активности катализаторов в реакции окисления метилового оранжевого пероксидом водорода представлены на рис. 4.13. Результаты свидетельствуют, что наибольшую активность среди испытанных образцов проявил катализатор на основе оксида алюминия. За час контакта конверсия метилового оранжевого в его присутствии составила 42 %, тогда как на образцах, где в качестве носителей применяли аморфный алюмосиликат и силикагели, она была 30-33 %, несмотря на существенную разницу в значениях удельной поверхности. Таким образом, природа носителя является более значимым фактором, определяющим активность катализатора, нежели параметры пористой структуры [373].

На примере силикагелевых носителей видно, что параметры пористой структуры при размере гранул 1 мм практически не оказывают влияния на активность катализаторов. Согласно данным атомно-абсорбционной спектроскопии концентрация ионов  $Co^{2+}$  в растворе после 1 ч контакта на катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, составила 0,01 мг/л, а в случае

носителя-силикагеля КСК – 0,16 мг/л. Потери активного компонента составили, соответственно 0,05 и 0,8%.

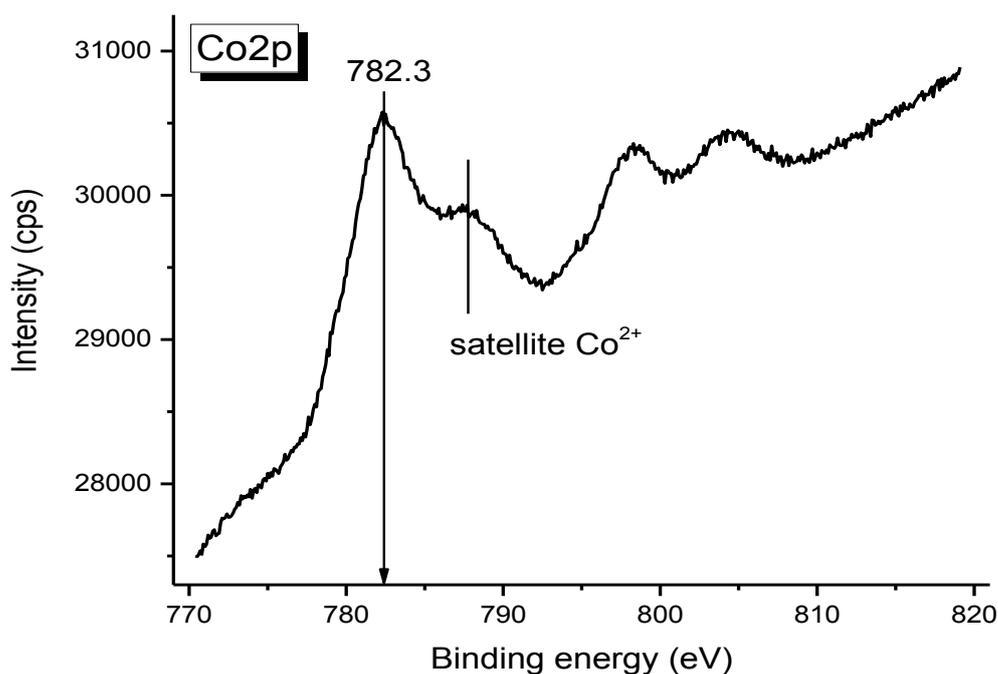


**Рис. 4.13.** Зависимость конверсии метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода от продолжительности контакта и типа носителя катализатора: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, КСС, КСК, цеокар (кривые сверху вниз соответственно). Условия проведения процесса: 60 °С, рН – 6, 2 ч контакта, начальная концентрация метилоранжа – 10 мг/л, содержание катализатора в системе – 3 г/л.

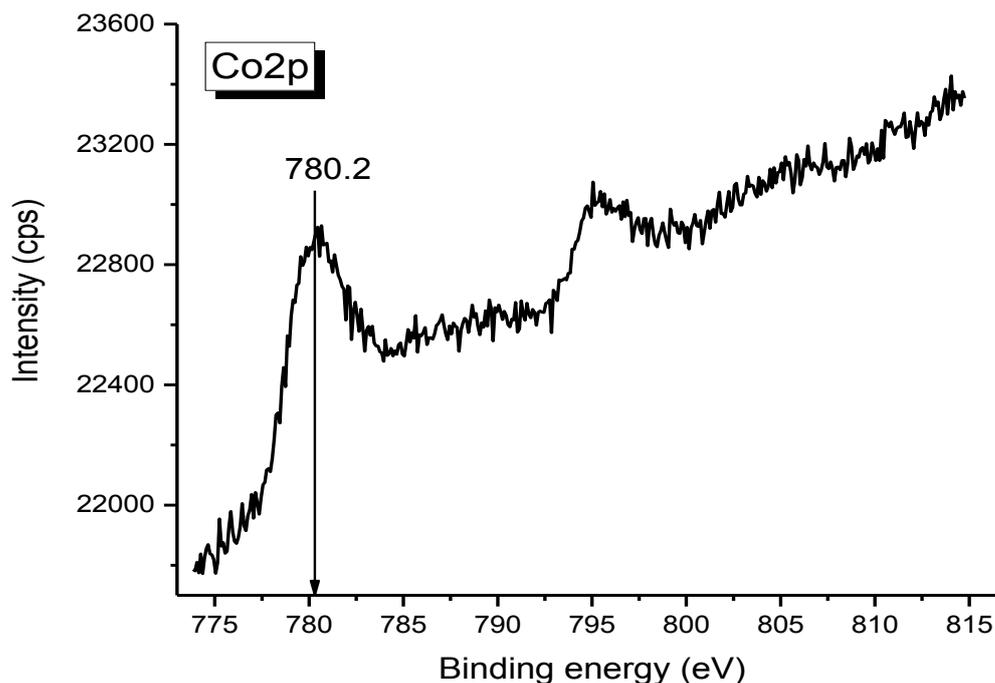
Согласно исследованиям поверхности катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при содержании кобальта в катализаторе не более 1 мас.%, он находится на поверхности оксида кремния в двухвалентном состоянии, на спектре наблюдается сателлит, характерный для Co<sup>2+</sup> и (рис. 4.14). Энергия связи и форма спектра схожа с образцами катализаторов на основе оксида алюминия, где кобальт находился в виде шпинели, а не в кислородном окружении в виде оксида. Кроме того, катализаторы имели голубой цвет. В данном случае, имеет место образование фазы силиката кобальта, которая малоактивна и неустойчива к

вымыванию в раствор. Образование силиката кобальта на поверхности оксида кремния в результате импрегнирования кобальта описано в работах [392, 393].

При увеличении количества нанесенного кобальта больше 1 мас.% и в зависимости от пористой структуры носителя цвет образцов катализаторов на основе силикагелей становился черным аналогично образцам на основе оксида алюминия. Результаты РФЭС свидетельствуют, что в данном случае образуется оксидная фаза кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}$ . По разным источникам энергия связи для этих оксидов находится в интервале 779,3-780,0 и 780,1-780,6 эВ соответственно [389, 390, 392-395]. На рис. 4.15. представлена характерная форма РФЭ-спектра уровня  $\text{Co}2p$ , при этом энергия связи составляет 780,2 эВ.



**Рис. 4.14.** РФЭ-спектр уровня  $\text{Co}2p$  образца катализатора 1 мас.%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$



**Рис. 4.15.** РФЭ-спектр уровня Co2p образца катализатора 2,4 мас.% Co/SiO<sub>2</sub>

Независимо от типа носителя за 30 минут контакта в ходе опыта расходуется основная часть пероксида водорода. Известно, что срок жизни OH<sup>•</sup> радикалов очень короткий, они взаимодействуют с большинством органических молекул со скоростью, константа которой составляет  $10^6$ - $10^9$  М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [179]. Для более рационального использования пероксида водорода необходимо вводить H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в систему не одновременно, а дозированно в течение всего процесса до момента обесцвечивания раствора. В работе [395] при окислении фенолсодержащих соединений пероксидом водорода показано, что при добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в раствор одновременно с катализатором только 25% пероксида водорода реально расходуется на окисление органики, а 67% разлагается до воды и 8% остается в растворе неразложившимся.

Методика дозированного введения пероксида водорода заключалась в добавлении равных порций H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в раствор в начале окисления после введения катализатора и затем через каждые 30 мин процесса, в данном случае стехиометрическое количество пероксида водорода делилось на три

порции. Как показали результаты, за 1,5 ч контакта степень превращения метилового оранжевого при дозированном введении  $H_2O_2$  в раствор составила 70%, в отличие от 42% при одновременном добавлении и том же времени контакта.

Катализатор  $Co-Ce-O/Al_2O_3$  прошел многократное использование в процессе окисления. После достижения максимального значения конверсии метилоранжа (2 ч контакта) раствор был декантирован из реактора практически полностью, затем в реактор была залита свежая порция раствора метилоранжа, после чего дозировался пероксид водорода, как указано выше. После 2 ч контакта и отбора проб для анализов следовал новый цикл работы катализатора и так далее. Всего было проведено 4 подобных цикла. Результаты определения каталитической активности образца в циклической работе, а также его стабильности приведены в таблице 4.5.

**Таблица 4.5**

Активность и стабильность катализатора  $Co-Ce-O/Al_2O_3$  в окислении метилового оранжевого пероксидом водорода

Образец катализатора	х, %	Содержание ионов $Co^{2+}$ в растворе после окисления, мг/л
1 цикл	71	0,02
2 цикл	70	0,02
3 цикл	66	0,03
4 цикл	41	-

Как видно из представленных данных, активность катализатора  $Co/Al_2O_3$  существенно снизилась лишь на четвертом цикле использования. Уменьшение активности не связано с вымыванием активного компонента, поскольку потери кобальта в раствор в течение трех циклов составили менее 1% от его исходного содержания в катализаторе. Снижение обусловлено

потерей активного компонента вследствие истирания катализатора при перемешивании в условиях катализа. Удельная поверхность катализатора была практически постоянной в течение трех циклов и варьировала в интервале 204-219 м<sup>2</sup>/г.

Осуществление процесса в условиях неподвижного слоя с циркулирующей раствором через слой катализатора, истирание катализатора значительно снижается.

**Таблица 4.6**

Активность и стабильность катализатора 0,2 мас.% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>A</sup> при циклической работе в циркуляционном режиме

№ цикла	Степень превращения за 60 мин. контакта, %	Концентрация Co в растворе, мг/л
1	65	0,08
2	68	0,07
3	79	0,08
7	79	0,09
10	77	0,09
14	76	0,07

Концентрация катализатора в системе 65 г/л, в пересчете на кобальт 0,13 г/л.

Потери кобальта в раствор за 14 циклов не превысили 1 мас.%

Данные табл. 4.6 свидетельствуют, что в данном режиме осуществления процесса катализатор активен и стабилен длительное время, концентрация ионов кобальта в растворе не превышает допустимую.

Сравнительное исследование влияния типа носителя, активного компонента и рН среды на активность каталитических Co- и Fe-содержащих систем при окислении кармуазина представлено в табл. 4.7.

**Таблица 4.7**

Сравнительная характеристика активности катализаторов в реакции окисления кармуазина

катализаторы	pH=3		pH=6	
	X, %	Содержание $Me^{n+}$ в р-ре, мг/л	X, %	Содержание $Me^{n+}$ в р-ре, мг/л
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87	0,18	84	0,05
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	0,06	97	<0,01
Co/Al/ KCC	28	11,54	9	0,68
Fe/Al/KCC	98	0,15	0	0,20

Содержание активных компонентов 1,5 мас.% в пересчете на металл. Время контакта 2 часа.

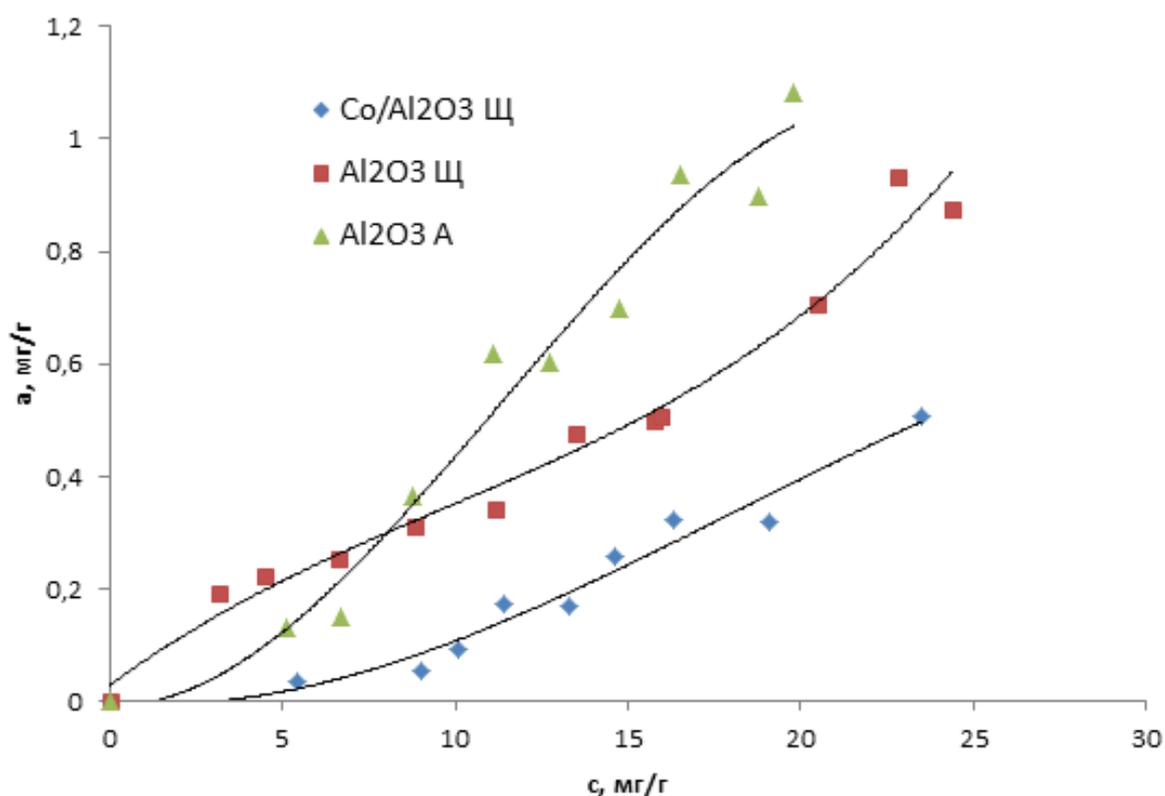
Кобальт на оксиде алюминия высокоактивен и малочувствителен к pH, но в кислой среде концентрация ионов кобальта превышает нормы ПДК. На поверхности силикагеля, даже в присутствии оксида алюминия активность кобальтсодержащих систем резко снижается за счет образования малоактивной фазы силиката кобальта, при одновременном снижении стабильности. Активность железосодержащих катализаторов при работе в кислой среде в меньшей степени зависит от природы носителя, однако алюмосиликатные системы проявляют эффективность преимущественно в кислой среде. Fe-содержащие катализаторы на основе оксида алюминия в меньшей степени чувствительны к кислотности среды.

#### **4.4. Адсорбция красителей материалами, на основе оксида алюминия, ее влияние на процесс окислительной деструкции**

Естественно, поскольку оксид алюминия обладает развитой пористой структурой, аналогично алюмосиликатам он способен сорбировать на своей поверхности различные ионы из водной фазы. Изучение адсорбции анионного красителя кармуазина на чистом носителе и катализаторе в

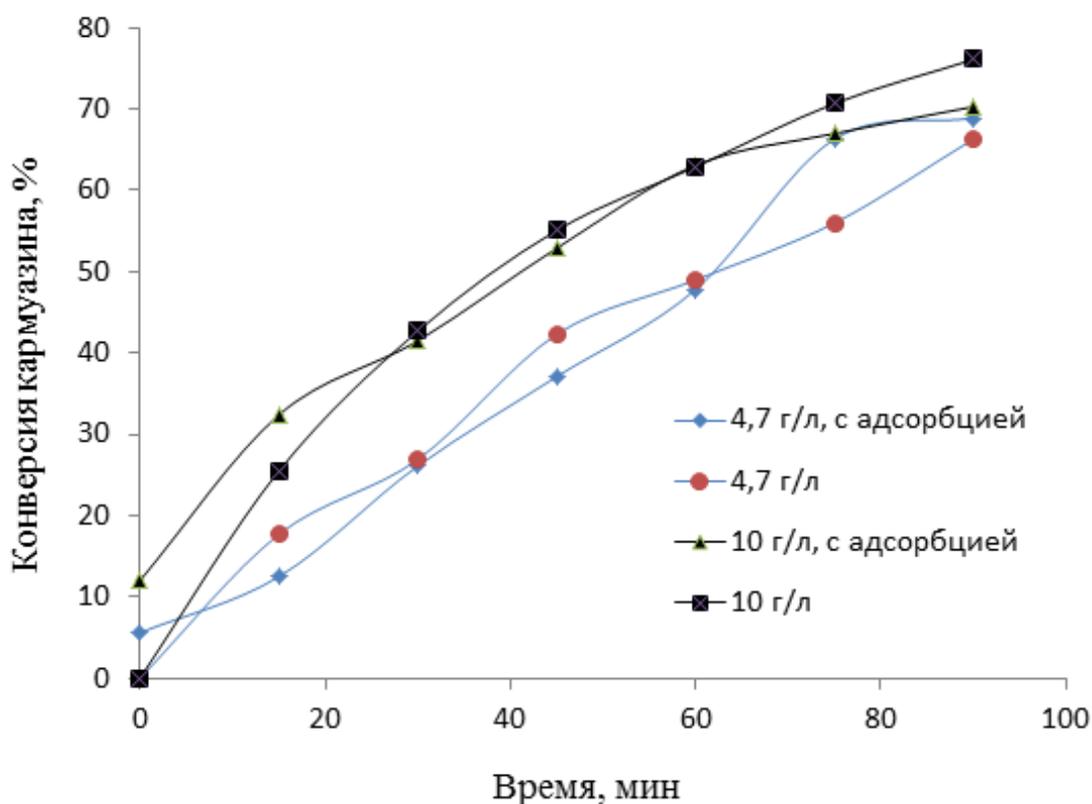
равновесных условиях показало, что величина адсорбции выше, чем на слоистых алюмосиликатах, что обусловлено положительным зарядом поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом очевидно, что с увеличением размера пор оксида алюминия адсорбция красителя возрастает (рис. 4.16).

При импрегнировании кобальта в носитель величина  $\xi$ -потенциала снижается, причем, тем больше, чем больше нанесено активного компонента. Так, например, у образца  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ A}$  с содержанием кобальта 0,2 мас.% заряд поверхности в растворе равен 2,48 мВ, в то время как у образца  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ A}$  с содержанием кобальта 3 мас.% эта величина составляет 0,752 мВ. Как следствие, адсорбция кармуазина на поверхности катализатора несколько ниже по сравнению с чистыми носителями.



**Рис. 4.16.** Изотермы адсорбции кармуазина из водного раствора оксидом алюминия и катализатором на его основе при  $25^\circ\text{C}$

Исследовано влияние адсорбции кармуазина в процессе его каталитической деструкции в водном растворе на примере Со-содержащих катализаторов на основе оксида алюминия Щелковского завода (рис. 4.17). Сравнивали протекание реакции окисления кармуазина при различном проведении процесса. В первом случае осуществляли предварительную адсорбцию красителя на поверхности катализатора в течение 30 мин, а затем вводили окислитель пероксид водорода. Во втором случае одновременно вводили катализатор и пероксид водорода. Адсорбционная составляющая в условиях катализа невелика, снижение концентрации красителя за счет адсорбции не превышает 15%.



**Рис. 4.17.** Кинетические кривые окисления кармуазина с помощью 0,4 мас.% Со /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> щ с предварительной адсорбцией красителя и с одновременным контактом катализатора и пероксида водорода в зависимости от содержания катализатора в системе

Кинетические кривые свидетельствуют, что независимо от содержания катализатора в системе адсорбция не оказывает существенного влияния на окислительную деструкцию красителя. Кинетические кривые конверсии кармуазина от продолжительности контакта при наличии предварительной адсорбции и в ее отсутствии практически идентичны. Для катализаторов на основе крупнопористого оксида алюминия Ангарского завода наблюдается аналогичная картина в характере кинетических кривых.

Следовательно, в условиях катализа блокирования активных центров, в данном случае ионов кобальта, образующих ОН-радикалы, молекулами красителя, адсорбированными на поверхности катализатора не происходит. Также, при осуществлении радикального механизма наличие адсорбции красителя на поверхности катализатора уменьшает реакционный путь гидроксил-радикала к молекуле окисляемого вещества, вследствие чего, эффективность процесса окисления может возрасть.

Кроме того, в литературе приводятся сведения о том, что окисление органических соединений (на примере цеолитов или пилларированных глин) может осуществляться без участия радикалов [200, 396]. В этом случае окисление протекает в результате взаимодействия адсорбированного органического вещества с пероксидным комплексом переходного металла, локализованным на поверхности катализатора. Вероятно, в нашем случае не исключен и нерадикальный механизм деструкции.

Наряду с пищевым азокрасителем кармуaziном, каталитическая ( $X$ , %) и сорбционная активность ( $A$ , мг/г) гетерогенных катализаторов была исследована с использованием ряда органических красителей (табл. 4.8).

На примере  $Co/Al_2O_3$  катализатора видно, что величина адсорбции возрастает с увеличением молекулярной массы и заряда иона. В целом, гетерогенное каталитическое окисление является эффективным методом обезвреживания сточных вод путем окислительной деструкции красителей независимо от строения органического вещества, заряда, а также наличия, либо отсутствия адсорбции красителя на поверхности катализатора.

**Таблица 4.8**

Каталитические и сорбционные свойства  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в отношении органических красителей

Краситель	Формула	М, г/моль	Заряд иона крас-ля	А, мг/г	Х, %
Метилловый оранжевый	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$	327	-1	0,02	57
Chocolate Brown	$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_2\text{Na}_2$	652	-2	0,24	81
Активный яркий голубой	$\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2\text{Cl}_2$	681	-2	0,36	55
Кристаллический фиолетовый	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$	393,5	+1	0,38	97
Кислотный алый 2ж	$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3\text{Na}_3$	882	-3	0,92	71
Ксиленоловый оранжевый	$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}$	672	-4	1,06	60
Synosol Blue	$\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_{11}\text{S}_3\text{Na}_3\text{Cl}$	839,5	-3	1,24	93
Black PN	$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_4\text{Na}_4$	853	-4	1,64	89

Концентрация красителей в растворе составляла 10 мг/л.

#### **4.5. Керамический блочно-ячеистый материал на основе оксида алюминия в качестве носителя катализаторов типа Фентона**

Эффективность в качестве носителя проявил керамический высокопористый блочно-ячеистый материал на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Исследованы катализаторы на основе ВПЯМ, содержащие в качестве активного компонента оксиды железа и кобальта, в процессе Фентона.

У керамического образца ВПЯМ, состоящего в основном из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  сорбционные поры практически отсутствуют. Нанесение пористого слоя в виде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволило увеличить пористость и удельную поверхность носителя (ВПЯН) более чем в 100 раз. При этом, принимая в расчет содержание пористого слоя в образце в количестве 5-8 мас.%, его удельная поверхность составила порядка  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер пор равен 5,9 нм. В результате введения оксидов переходных металлов в количестве до 1 мас.% пористая структура носителя практически полностью сохраняется (табл. 4.9).

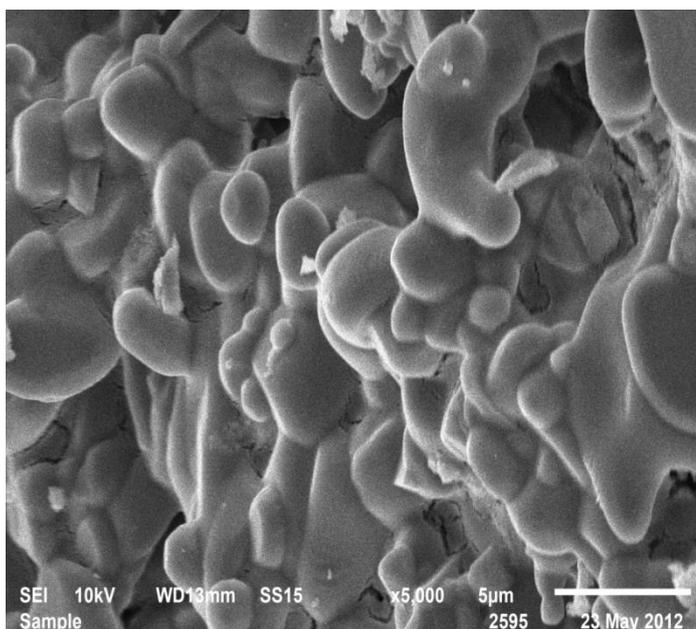
**Таблица 4.9**

Текстурные характеристики носителя и катализаторов на основе ВПЯМ

№	Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{п}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{п}, \text{ нм}$
1	ВПЯМ	0,1	~ 0	8,8
2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$	15,3	0,02	5,9
3	$\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$	16,2	0,03	6,1
4	$\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ВПЯМ}$	15,0	0,03	6,2

Проведенные электронно-микроскопические исследования поверхности катализаторов показали, что в процессе импрегнирования образуется достаточно равномерное покрытие. Частицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеет сферическую форму, характерную для соединений, полученных термолизом нитратов соответствующих солей (рис. 4.18). Средний размер частиц составляет около 2 мкм. Схожая морфология наблюдается для остальных катализаторов.

В таблице 4.10 представлены результаты каталитических испытаний и устойчивости катализаторов в отношении вымывания активного компонента в раствор в процессе окисления органических веществ [371].



**Рис. 4.18.** Электронно-микроскопический снимок Fe/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /ВПЯМ катализатора

Оба катализатора проявили высокую активность в процессе каталитической деструкции органических веществ, соизмеримую друг с другом, однако в нейтральной среде их активности практически равны, а в кислой среде Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ несколько уступает Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ. Несмотря на высокую активность, кобальтсодержащий катализатор не может применяться для очистки сточных вод от органических субстратов, поскольку неустойчив к вымыванию активного компонента в раствор, особенно в кислой среде. Концентрация ионов кобальта в растворе после окислительной деструкции кармуазина составляла 1,3 мг/л при рН, равном 6. При понижении рН до 3,8 в процессе окисления муравьиной кислоты, содержание ионов кобальта в растворе возросло в несколько раз (до 6,28 мг/л), что гораздо выше норм ПДК. Нужно заметить, что кобальт на поверхности ВПЯМ находился в виде оксида, слаборазвитая поверхность носителя не позволяет получить стабильную к вымыванию фазу алюмината.

Таблица 4.10

## Активность и стабильность катализаторов на основе ВПЯМ

Образец	X кармуазин, %	C <sub>ионов Me</sub> в р-ре, мг/л	X мурав.к-та, %	C <sub>ионов Me</sub> в р-ре, мг/л
Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ВПЯМ	99	1,3	63	6,28
Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ВПЯМ	97	<0,01	87	<0,01

X – степень превращения органического вещества через два часа контакта реагентов. Концентрация кобальта в системе 0,7 г/л, потери во время катализа 0,18 мас. % и 0,9 мас.%; железа 0,5 г/л, потери менее 0,002 мас. %.

Железосодержащий катализатор показал свою эффективность и стабильность, как в кислой среде, так и близкой к нейтральной. Например, в течение 6 последовательных циклов работы катализатора (после двух часов контакта водный раствор отделяли от катализатора, затем заливали свежую порцию реагентов) степень превращения кармуазина составляла не менее 95%. Следует заметить, что содержание железа в растворе после катализа во всех случаях не превышала 10 мкг/л, что значительно ниже норм ПДК. Таким образом, представленный железосодержащий катализатор на основе высокопористого ячеистого материала можно рекомендовать для очистки сточных вод от органических веществ путем их окислительной деструкции с помощью пероксида водорода. По прочности и стабильности в водной фазе ВПЯМ превосходит гранулированные алюмооксидные носители.

#### 4.6. Заключение к главе 4

Пористые сформованные материалы на основе оксида алюминия исследованы в качестве носителей катализаторов гетерогенного процесса типа Фентона для окисления органических веществ в водных растворах. На примере Co- и Fe-содержащих систем установлена взаимосвязь между

природой активного компонента его содержанием в катализаторе, пористой структурой носителя, активностью и стабильностью полученных катализаторов в водных растворах.

Кобальтсодержащие гетерогенные катализаторы типа Фентона, обладают высокой активностью и устойчивостью в водной фазе в широком диапазоне рН. Их активность мало зависит от кислотности среды, однако в значительной степени определяется пористой структурой носителя.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что кобальт находится на поверхности носителя в двухвалентном состоянии в виде оксида и алюмината и силиката кобальта. Оксид и алюминат кобальта являются активными фазами в окислении органики, однако образование алюмината кобальта на поверхности оксида алюминия способствует более прочному фиксированию активного компонента на поверхности носителя и, соответственно, меньшему вымыванию его в раствор во время катализа. Формирование алюмината определяется соотношением кобальта и алюминия. Для образования  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержание кобальта не должно превышать  $0,1 \text{ мг/м}^2$  носителя. Оптимальной температурой прокаливания катализатора при его получении с точки зрения активности и стабильности является  $600^\circ\text{C}$ .

В результате импрегнирования оксида железа в носитель независимо от его количества и пористой структуры оксида алюминия чувствительность катализатора к рН раствора снижается, при этом катализатор проявляет высокую активность и стабильность в слабокислой и нейтральной среде.

Независимо от содержания катализатора в системе и характеристик пористой структуры адсорбция красителя на его поверхности не оказывает существенного влияния на последующую реакцию окисления. Блокирования активных центров катализаторов (ионов переходных металлов) молекулами красителя, адсорбированными на поверхности катализатора не происходит.

Для предотвращения механического разрушения сформированных гранул катализатора и вымывания активных компонентов в раствор при окислении

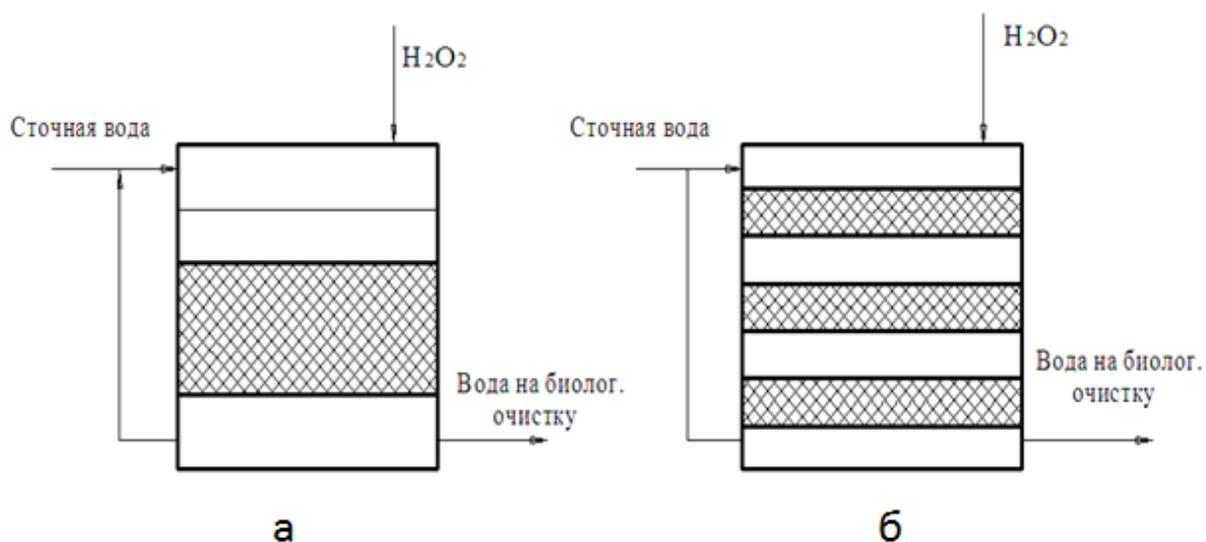
очистку следует проводить пропусканием раствора через слой катализатора. Для эффективного осуществления реакции окислительной деструкции органических примесей применять широкопористые носители с диаметром пор  $> 10$  нм и размером гранул 3-5 мм, либо использовать мелкопористые носители с диаметром пор  $< 5$  нм и размером гранул не более 1-2 мм.

Проведенные циклические испытания позволяют рекомендовать кобальт и железосодержащие катализаторы на основе оксида алюминия для очистки сточных вод от примесей органических веществ.

#### **4.7. Технологические решения процессов обезвреживания сточных вод, содержащих органические вещества в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия**

В результате проведенных исследований были разработаны Fe- и Co-содержащие гетерогенные катализаторы типа Фентона на основе сформованного оксида алюминия для окисления органических веществ в сточных водах в широком интервале pH и технологии обезвреживания сточных вод, содержащих примеси органические вещества (рис. 4.19).

Технология обезвреживания сточных вод содержащих органические красители, предполагает контакт водной фазы с гранулированным катализатором и пероксидом водорода в режиме циркуляции раствора через слой катализатора в интервале pH 3-7 и температуре 50-60°C. Для щелочных сточных вод необходимо предварительно проводить корректировку pH путем добавления кислоты. Время обработки составляет 30-120 мин в зависимости от концентрации загрязняющих веществ. Очищенную воду направляют на биологическую доочистку. Регенерации катализатора не требуется.



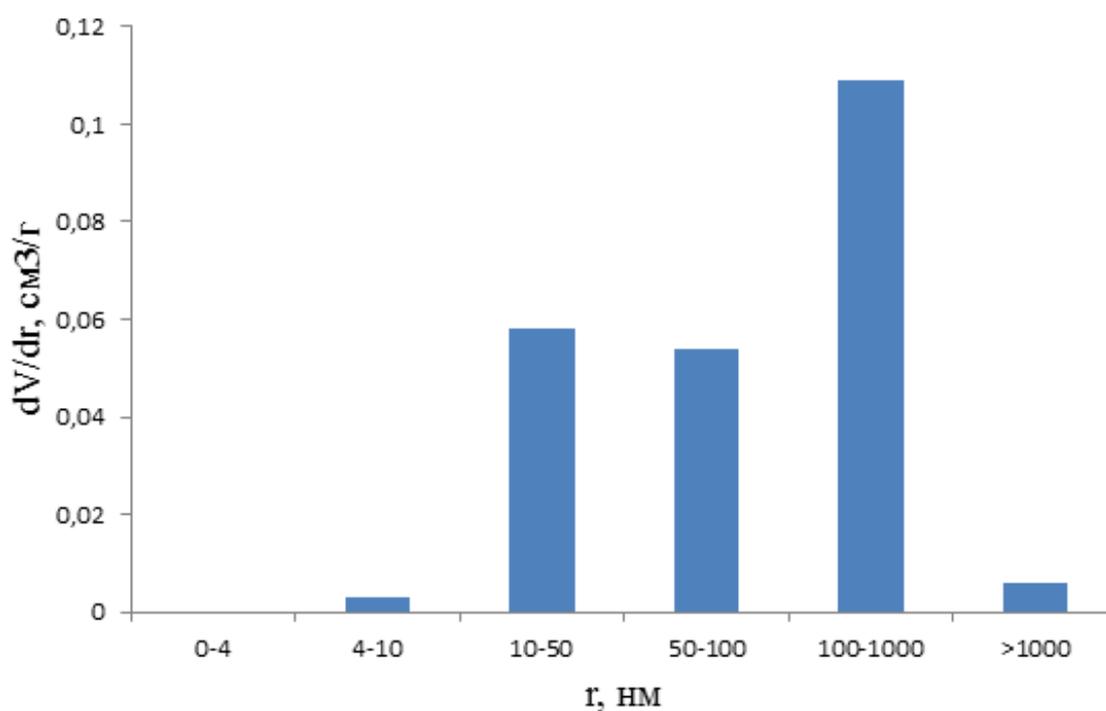
**Рис. 4.19.** Технологическая схема каталитического обезвреживания сточных вод в присутствии сформованных катализаторов на основе оксида алюминия: а – катализатор на основе ВПЯМ, б – оксид алюминия гранулированный методом окатывания или экструзии.

## Глава 5

### Каталитические и адсорбционные свойства функциональных материалов на основе цеолитов

#### 5.1. Исходные цеолиты, методики модифицирования и исследования

Высококремнистые цеолиты типа Y и ZSM-5 сформованные без связующих веществ были предоставлены Институтом нефтехимии и катализа РАН. В работе исследовали гранулированный цеолит NaY без связующих веществ с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4,8. Гранулы цеолита представляют собой черенки диаметром 1,7 мм с высокой механической прочностью, состоящие на 90-95,0 % из сростков кристаллов цеолита Y в Na-форме. Насыпная плотность цеолита после дегидратации при 350°C в токе азота равна 0,61г/см<sup>3</sup>. Для гранул цеолита характерны транспортные поры радиусом от 10 до 1000 нм, которые обеспечивают эффективную диффузию молекул реагирующих веществ к активным центрам цеолита [397].



**Рис. 5.1.** Гистограмма распределения мезопор по радиусам цеолита NaY без связующих веществ по результатам ртутной порометрии

По результатам низкотемпературной адсорбции азота доля транспортных пор не превышает 10% от общего сорбционного объема пор. У декатионированного цеолита HY, сформованного без связующих веществ, где степень обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$  составляла 0,97. Мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в HY 7.1. Для гранул цеолита HY-BC характерны транспортные поры размером от 100 до 1000 нм.

Исходный цеолит NaY-BC дробили и отсеивали фракцию с размером частиц 1-2 мм, после чего ее дегидратировали при 350 °С в токе азота. Модифицирование цеолита NaY-BC проводили путем ионного обмена с использованием 0,1 н растворов солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  при 60-80 °С в реакторе с мешалкой. В реактор загружали дегидратированный цеолит и раствор соли соответствующего металла. Отношение Т:Ж составляло 1:10, время перемешивания 1,5-4 ч. Ионный обмен на  $\text{Fe}^{2+}$  осуществляли при значении pH, равном 1-2 (в систему добавляли 2М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Получение образцов FeHY и CoHY из цеолита HY осуществляли ионным обменом аналогично цеолитам NaY. После ионного обмена цеолиты отделяли от раствора, промывали дистиллированной водой и подвергали термообработке при 350, 400 и 500 °С. Перед снятием изотерм адсорбции азота при 77К цеолиты дегазировали при 400 °С, остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт.ст. в течение 4 ч.

Количество обменных катионов натрия в цеолите NaY определяли ионным обменом катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{NH}_4^+$  по методике, описанной в [398], оно составило 2,50 моль-экв·г<sup>-1</sup>.

Изотермы адсорбции кармуазина на образцах цеолитов определяли при 20°С. Для исследования были приготовлены растворы кармуазина различной концентрации в диапазоне 1-25 мг/л. Навески образцов цеолитов после прокаливания, массой 0,1 г были помещены в пробирки, куда были добавлены растворы кармуазина объемом 10 мл. Далее пробирки закрывали крышками и помещали в шейкер. Встряхивание в шейкере продолжалось в течение 3 ч. Время установления равновесия было определено в

предварительных экспериментах. После встряхивания цеолит отделяли от раствора центрифугированием и подвергали анализу. Величину избыточной адсорбции кармуазина рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{g},$$

где  $\Gamma$  – величина избыточной адсорбции кармуазина, мг/г;  $c_0$  – концентрация исходного раствора, мг/л;  $c_p$  – концентрация равновесного раствора, мг/л;  $V$  – объём раствора, л;  $g$  – масса адсорбента, г.

Исследования по активации (модифицированию) цеолита для селективной сорбции азота были проведены с использованием промышленного, гранулированного со связующим цеолита NaX. Гранулы имели сферическую форму, размер гранул составлял 1,6-2,5 мм. Перед проведением исследований цеолиты дробили и отсеивали фракцию размером 1-2 мм. Насыпная плотность цеолита, определенная после дегидратации цеолита при 350 °С в токе азота, составляла 0,63 г/см<sup>3</sup>.

Перед активацией образцы цеолита были насыщены влагой до состояния равновесия. Активация цеолитов проводилась в токе азота в динамической колонке из кварца, снабженной электрообмоткой и термоизоляцией. Колонка была соединена с терморегулятором и таймером для поддержания заданной скорости нагревания и времени выдержки цеолита при определенной температуре. Продувочный газ (азот) из баллона подавали в колонку с расходом 0,3 л/мин. Условия активации цеолита NaX: температура 400°С, скорость нагрева 3.5 °/мин, удельный объем продувочного азота  $0.59 \times 10^{-3}$  л N<sub>2</sub>/л цеолита, содержание диоксида углерода в азоте,  $x_3$  0-5 об %.

После активации гранулы цеолита в горячем состоянии помещали в стеклянный капилляр и запаивали его, далее эти образцы подвергали спектроскопическим исследованиям. ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре System 200 (Perkin Elmer) с использованием приставки диффузного отражения в диапазоне частот 400-4000 см<sup>-1</sup> в Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина.

Остаточное влагосодержание цеолита определяли как разность в массе тигля с навеской цеолита после активации и после прокаливания при 900 °С, отнесенную к навеске после прокаливания. Равновесные величины адсорбции азота и кислорода образцами цеолита были определены волюмометрическим методом на основе экспериментальных кинетических кривых адсорбции газов. Все измерения были выполнены при 25°С и атмосферном давлении. В качестве адсорбатов были использованы кислород и азот из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий.

Для селективной сорбции аргона в процессе адсорбционного разделения компонентов воздуха использовали цеолиты структурных типов Y и ZSM-5. Модифицирование проводили путем введения наноразмерных частиц (НЧ) металлов, для этого были использованы стабильные наночастицы в жидкой фазе, полученные в обратно-мицеллярных дисперсиях [399].

Перед модифицированием цеолиты с размером частиц 1-2 мм прокаливали при температуре 350 °С. Затем прокаленный цеолит объемом  $V_1$ , в бюксе заливали обратномицеллярной дисперсией наночастиц (ОМД НЧ) серебра, объемом  $V_2$  (причем  $V_1=V_2$ ). Данный образец маркировался, как неразбавленный. Для приготовления разбавленных образцов в бюкс засыпали прокаленный цеолит, объемом  $V_1$ , который заливали ОМД НЧ Ag, объемом  $V_2$ , затем в систему добавляли изооктан, объемом  $V_3$  ( $V_1 = V_3= V_2$ ). Систему выдерживали в течение определенного времени, фильтровали, сушили, прокаливали. Степень сорбции наночастиц серебра измеряли спектрофотометрическим методом. Перед определением значений равновесных величин адсорбции азота, кислорода и аргона образцы цеолитов были активированы при 350 °С в токе азота [400].

## 5.2. Катализаторы на основе цеолитов для окисления органических красителей в водной фазе

Введение ионов переходных металлов в цеолиты – это метод получения изолированных атомов переходных металлов, у которых может совершенно отсутствовать «коллективное» взаимодействие [275]. В дегидратированном цеолите Y двух- и трехвалентные катионы металлов после ионного обмена занимают в первую очередь центры в призмах и кубооктаэдрах [84, 401]. Образование кластеров из ионов переходных металлов вероятно только при больших степенях обмена, превышающих 50 %. Однако в гидратированных цеолитах значительная часть катионов располагается в больших полостях и участвует во взаимодействии с молекулами воды, заполняющими эти полости.

Особенностью электронного строения ионов переходных металлов является наличие незавершенных *d*-подуровней. Вакантные *d*-орбитали и *d*-электроны могут участвовать в образовании связей, как с атомами решетки цеолитов, так и с адсорбирующимися молекулами. Таким образом, катионы переходных металлов могут быть прочнее связаны с решеткой цеолита по сравнению с равнозарядными щелочными и щелочноземельными катионами близких размеров [84].

Сравнивали активность кобальт и серебросодержащих цеолитов в окислительной деструкции кармуазина, при этом изучено влияние условий катализа на эффективность окисления красителя. Характеристики пористой структуры и содержание отдельных элементов приведены в табл. 5.1.

Модифицирование цеолитов методом ионного обмена и последующая термообработка образцов при различных температурах практически не влияет на характеристики пористой структуры за исключением введения ионов серебра, после которого удельная поверхность материала снизилась в среднем на 20%. Также после введения активных компонентов немного уменьшилась величина характеристической энергии адсорбции.

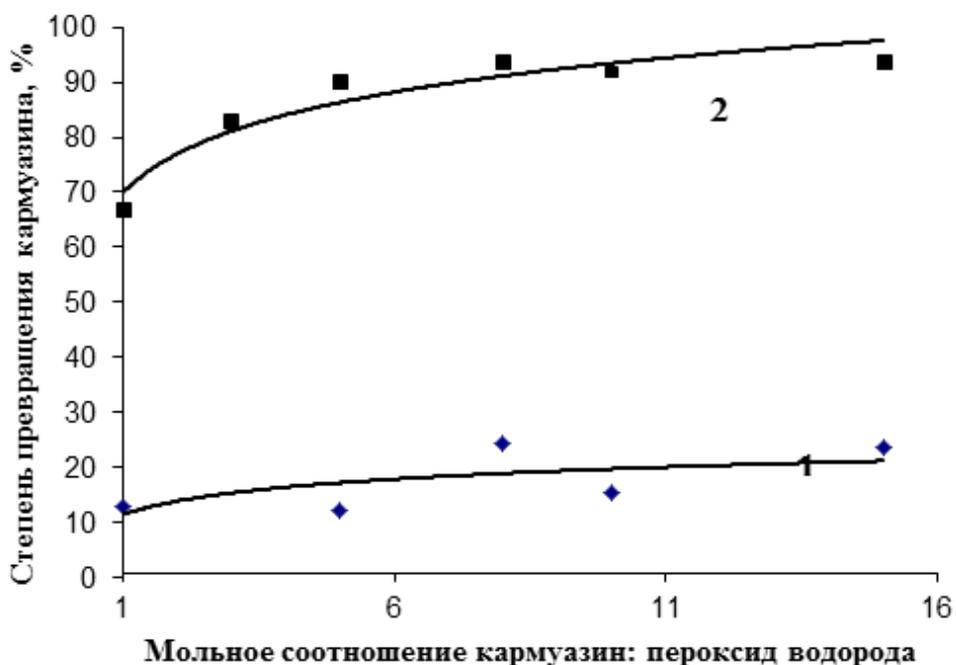
Таблица 5.1

Текстурно-энергетические характеристики и состав цеолитов

Образец	$S_{уд}$ по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г	$E_o$ , кДж/моль	Атомное отношение Si/Al	Содержание металла, мас. %
NaY-BC	550	0,28	33,90	2,0	–
AgNaY-350	440	0,24	27,17	2,3	26,8
AgNaY-400	494	0,27	25,75		
AgNaY-500	453	0,24	24,87		
CoNaY-350	517	0,26	32,91	2,9	4,1
CoNaY-400	529	0,27	32,21		
CoNaY-500	569	0,29	31,31		

При добавлении стехиометрического количества пероксида водорода в процессе исследования каталитической активности степень окисления кармуазина в присутствии наиболее активного из образцов катализаторов не превышала 70 %. Результаты исследований по подбору количества  $H_2O_2$ , которое позволило бы повысить степень превращения красителя представлены на рис. 5.2.

При использовании катализатора AgNaY-350 степень превращения кармуазина при существенном избытке вводимого пероксида водорода не превышает 25 %. Для катализатора CoNaY-400 увеличение количества вводимого в систему пероксида водорода со стехиометрического соотношения до 8-ми кратного избытка приводит к росту степени окисления кармуазина с 67% до 94%. Дальнейшее повышение указанного соотношения не приводит к росту конверсии кармуазина [402].



**Рис. 5.2.** Зависимость степени окисления кармуазина от мольного соотношения кармуазин/ $H_2O_2$  в присутствии образцов: 1 – AgNaY-350 и 2 – CoNaY-400

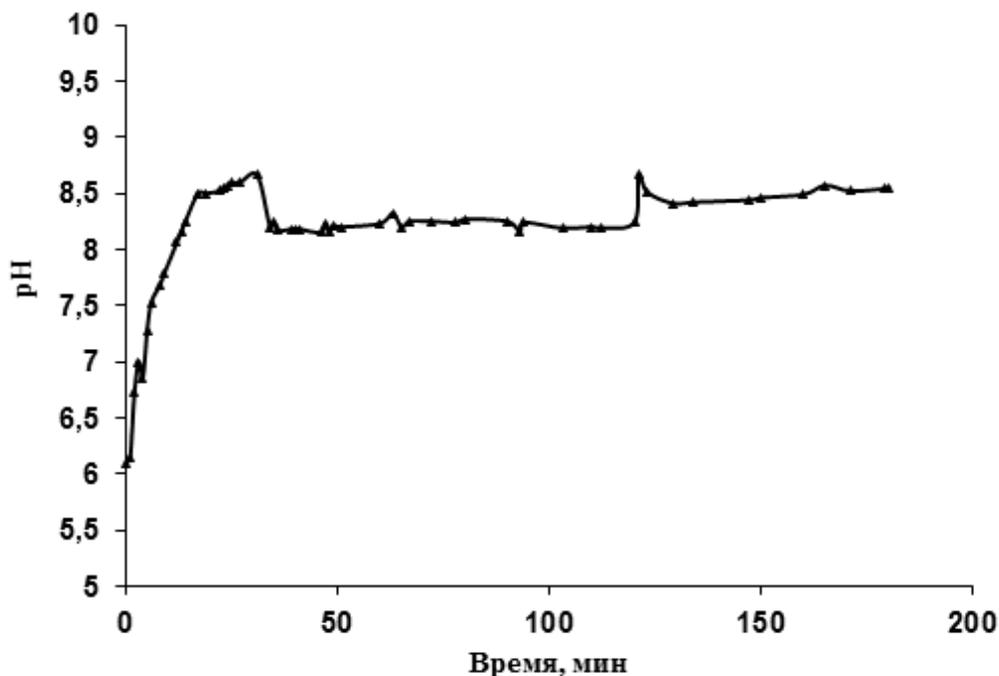
На рис. 5.3 приведено изменение значения pH реакционного раствора на различных этапах окисления кармуазина пероксидом водорода при использовании образца CoNaY-400 (восьмикратный избыток пероксида водорода вводили порциями через каждые 30 мин). Видно, что в результате внесения в реакционный объем цеолитного катализатора до добавления пероксида водорода значение pH увеличивается с 6,1 до 8,6 за счет выхода в раствор ионов щелочных металлов в раствор. При порционном добавлении  $H_2O_2$  в ходе окисления кармуазина значение pH варьирует в интервале от 8,1 до 8,6.

Пероксид водорода в растворе неустойчив и в присутствии ионов переходных металлов распадается на гидроксил-радикалы и на  $O_2$  и  $H_2O$  [177]. В щелочной среде последняя реакция ускоряется. При осуществлении процесса гетерогенного процесса типа Фентона, наряду с каталитическим образованием гидроксил-радикалов, протекает ряд параллельных реакций,

причем в щелочной среде скорости этих реакций возрастают. Кислотно-основная диссоциация ОН-радикала по реакции:

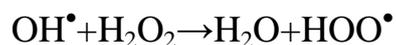


приводит к образованию радикала  $\text{O}^{\bullet-}$ , который устойчив в щелочной среде.



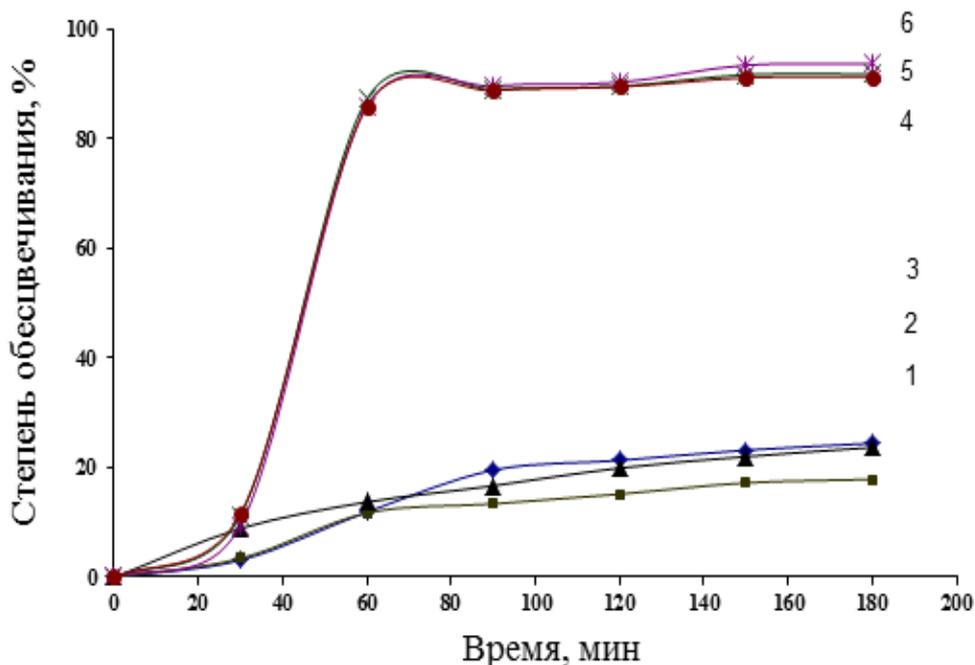
**Рис. 5.3.** Изменение значения pH системы в ходе окисления кармузина пероксидом водорода: катализатор – CoNaY-400

Однако его окислительная способность гораздо ниже, чем гидроксильного радикала. При избытке пероксида водорода меньшем, чем 8-ми кратный, окисление органического красителя неэффективно из-за расхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  на протекание побочных реакций и образование менее активных форм радикалов. Кроме того, в щелочной среде у гидроксил-радикалов величина редокс-потенциала снижается [21]. При большом избытке количества пероксида водорода в системе, преобладают цепные реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  с гидроксильными радикалами и их превращение в неактивные гидропероксил-радикалы, приводящие к обрыву цепи по следующему механизму:



Таким образом, использование большого избытка пероксида водорода неэффективно.

На рис. 5.4 представлены кинетические кривые обесцвечивания раствора кармуазина при использовании прокаленных при различных температурах образцов катионообменных форм цеолита Y-БС.



**Рис. 5.4.** Влияние температуры термообработки образцов на степень окисления кармуазина пероксидом водорода (кривые пронумерованы снизу вверх): 1 – AgNaY-400, 2 – AgNaY-500, 3 – AgNaY-350, 4 – CoNaY-500, 5 – CoNaY-350, 6 – CoNaY-400).

Видно, что в первые 30 мин контакта раствора и цеолита, до ввода пероксида водорода, степень обесцвечивания раствора кармуазина составляет ~ 10 % в случае образцов CoNaY и 3-9 % – в присутствии AgNaY. Снижение концентрации красителя в растворе в этом случае, по-видимому, обусловлено адсорбцией кармуазина на внешней поверхности и в транспортных порах цеолита. После введения в систему пероксида водорода степень обесцвечивания кармуазина возрастала. Следует отметить, что она практически не зависела от температуры прокаливания цеолитов в

исследуемом интервале, как в случае образцов CoNaY, так и в случае AgNaY. При этом высокие значения степени превращения (85-90 %), были достигнуты только на Co-содержащих цеолитах уже через 1 ч после начала опыта.

Вымывание ионов переходных металлов в раствор - существенный недостаток нанесенных катализаторов. Для проверки устойчивости исследованных в данной работе катализаторов к вымыванию ионов  $Co^{2+}$  на образце CoNaY-400 раствор кармуазина окисляли многократно. Для чего после опыта суспензию отфильтровывали, а полученную твердую фазу без промывки загружали обратно в реактор, заливали свежую порцию раствора красителя и добавляли пероксид водорода. Всего было проведено 6 подобных циклов. После каждого опыта определяли конверсию кармуазина, а также анализировали фильтрат на содержание кобальта в нем. Степень вымывания кобальта из цеолита в раствор в каждом цикле рассчитывали как: отношение количества кобальта, вышедшего в раствор, к содержанию кобальта в катализаторе (табл. 5.2).

**Таблица 5.2**

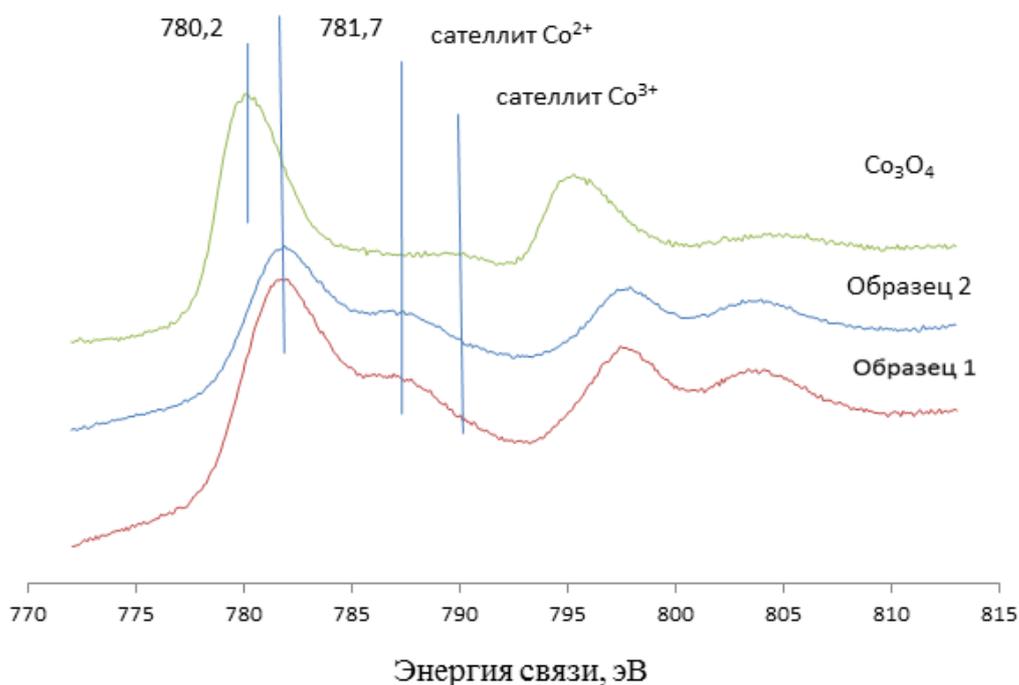
Циклические испытания катализатора CoNaY-400 в процессе окисления кармуазина пероксидом водорода

№ цикла	Степень окисления кармуазина, %	Содержание $Co^{2+}$ в растворе в конце цикла, мг/л	Степень вымывания кобальта, %
1	93	0,302	0,16
2	87	0,349	0,19
3	86	0,337	0,18
4	86	0,237	0,13
5	74	0,372	0,26
6	74	-	-

Конверсия кармуазина в первом цикле составляет 93 %. На протяжении трех последующих циклов она изменяется незначительно. В пятом цикле степень превращения кармуазина снижается до 74 %.

Содержание  $\text{Co}^{2+}$  в растворе после каждого цикла изменялось от 0,237 до 0,372 мг/л, это в несколько раз выше нормы ПДК. Тем не менее, вымывание активного компонента в ходе окисления незначительно. За пять циклов работы уменьшение содержания  $\text{Co}^{2+}$  в катализаторе составляет менее 1 %. Таким образом, снижение активности катализатора обусловлено потерей активного компонента вследствие истирания катализатора при перемешивании системы.

На рис. 5.5 представлены фотоэлектронные спектры региона  $\text{Co}2p$  измеренные для образцов  $\text{Co-NaY}$ , отличавшихся цветом гранул: образец 1 был серого цвета, образец 2 – серо-голубого.



**Рис. 5.5.** РФЭ-спектры уровня  $\text{Co}2p$  катализатора  $\text{Co-NaY}$  и нанопорошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Значение энергии связи пика  $\text{Co}2p$  равно 781,7 и 781,8 эВ, содержание кобальта в поверхностном слое составляет 2,9 и 2,1 ат.% соответственно.

Можно однозначно сказать, что форма спектра в изученных образцах и величина энергии связи характерна для кобальта в состоянии  $\text{Co}^{2+}$  который вводился с помощью ионного обмена на цеолит [393, 403]. Следует отметить, что состояние  $\text{Co}^{2+}$ , главным образом, характеризуется наличием интенсивного сателлита смещенного примерно на 5-5.5 эВ в сторону больших значений энергии связи от основного пика  $\text{Co}2p_{3/2}$ . В свою очередь, для состояния  $\text{Co}^{3+}$ , в спектре  $\text{Co}2p$ , также наблюдается сателлит, но значительно менее интенсивный, и сдвинутый на большее значение энергии связи от основного пика (9-10 эВ). В качестве примера представлен типичный спектр нанопорошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , измеренный при тех же самых спектральных параметрах, что и образцы  $\text{Co-NaY}$ , на данном спектре наблюдается полное отсутствие сателлита характерного для  $\text{Co}^{2+}$ . Значения энергии связи пиков  $\text{Si}2p$  – 102,8 эВ и  $\text{Al}2p$  – 74,6 эВ, характерны для алюминия и кремния в составе цеолита  $\text{NaY}$  [404].

На рис. 5.7-5.9 представлены результаты анализа поверхности цеолитов методом РФЭС. Кобальт и железо вводили методом ионного обмена с последующим прокаливанием образцов. Значения энергии связи элементов, и данные по их содержанию на поверхности образцов, ат. % представлены в табл. 5.3.

**Таблица 5.3**

Значения энергии связи элементов и содержание переходных металлов в поверхностном слое

Образец	Содержание $\text{Me}^{n+}$ ат, %	$\text{Al}2p$ эВ	$\text{Si}2p$ эВ	$\text{C}1s$ эВ	$\text{O}1s$ эВ	$\text{Co}2p$ эВ	$\text{Na}1s$ эВ	$\text{Fe}2p$ эВ
$\text{CoNaY}$ 1	2,9	74,6	102,8	284,8	532,1	781,7	1072,7	-
$\text{CoNaY}$ 2	2,1	74,6	102,8	284,8	532,1	781,8	1072,7	-
$\text{CoHY}$	0,1	74,7	102,9	284,8	532,4	782,6	0	0
$\text{FeHY}$	0,3	74,7	103,2	284,8	532,7	0	0	712,1
$\text{FeNaY}$	0,2	74,8	103,2	284,8	532,7	0	1072,6	711,8

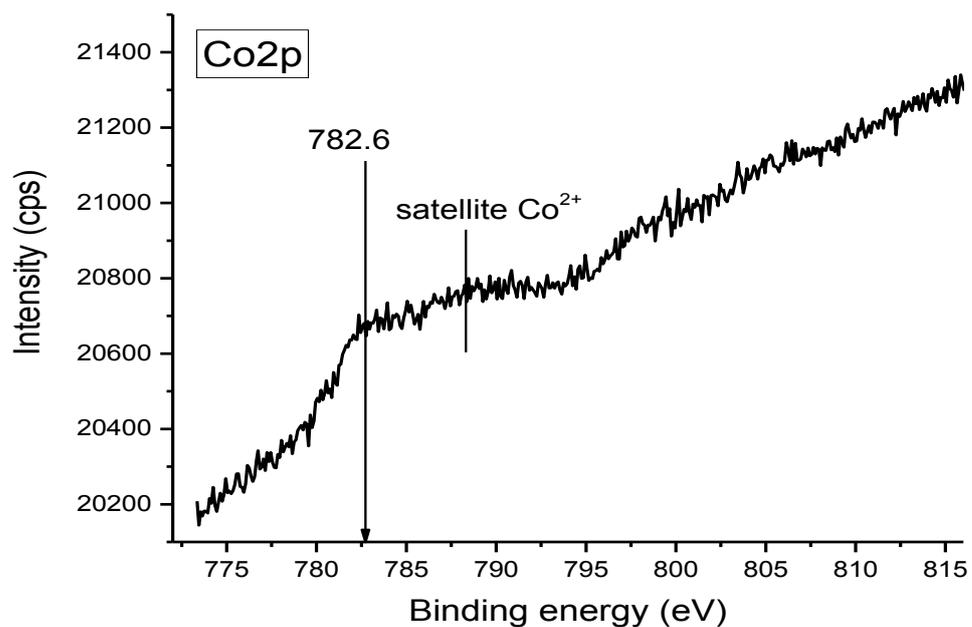


Рис. 5.6. РФЭ-спектр уровня  $\text{Co}2p$  катализатора 0.4 мас.%  $\text{CoH}_2$

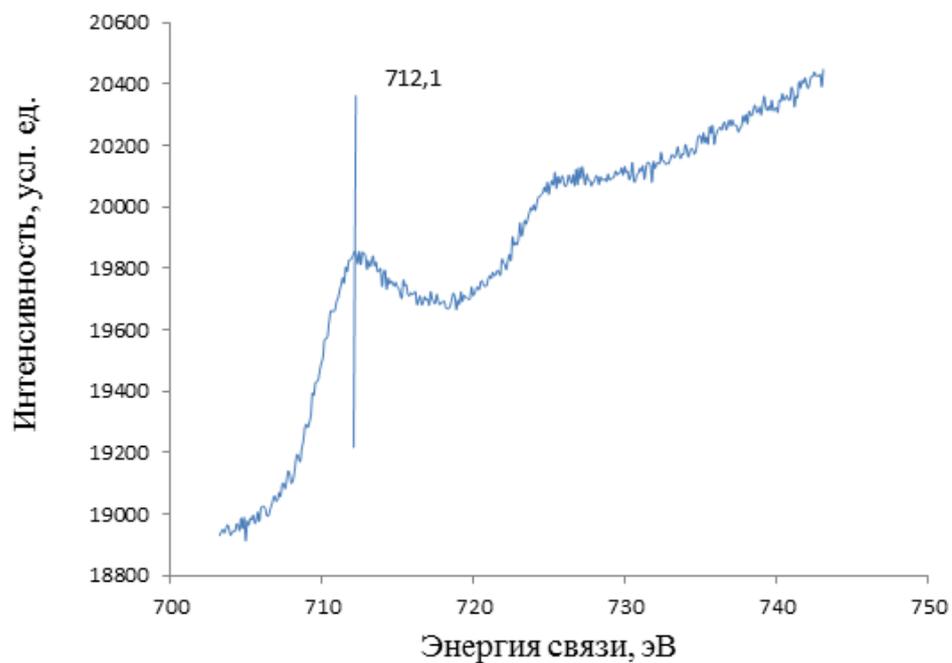
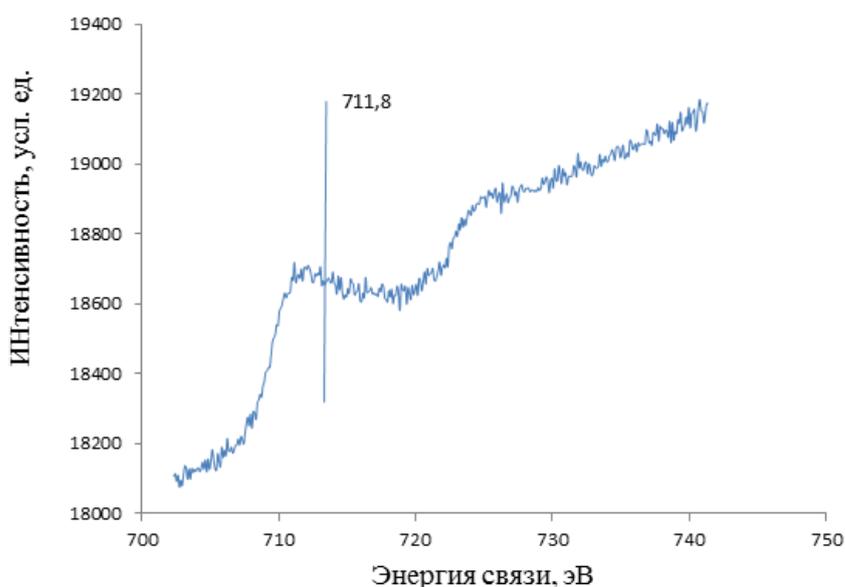


Рис. 5.7. РФЭ-спектр уровня  $\text{Fe}2p$  катализатора  $\text{FeH}_2$



**Рис. 5.8.** РФЭ-спектр уровня Fe2p образца FeNaY

Как и в цеолитах NaY в декатионированном цеолите кобальт присутствует в виде иона  $\text{Co}^{2+}$ , энергия связи по сравнению с предыдущими образцами несколько возросла и составила 782,6. Спектры FeNaY и FeHY практически не отличаются.

Анализ формы фотоэлектронных спектров уровня Fe2p, а именно отсутствие сателлита, расположенного выше по энергии связи от основной линии и характерное значение энергии связи 711,8 и 712,1 эВ позволяет сделать вывод, что железо в обоих образцах находится в состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , что согласуется с литературными данными [99, 200, 202, 217]. Авторы [99] утверждают о присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ , содержание которого в цеолите уменьшается с возрастанием температуры прокаливания материала после ионного обмена.

Характеристики образцов цеолитов HY, NaY, а также полученных на их основе FeHY, CoHY и CoNaY, прокаленных при различных температурах, приведены в табл. 5.4. Здесь же для сравнения представлены данные для образцов, которые использовались для каталитического окисления кармуазина пероксидом водорода. В последней строке таблицы приведены данные для образца CoNaY, который хранили в эксикаторе над прокаленным цеолитом в течение 2-х лет.

Введение ионов переходных металлов в цеолиты H<sub>Y</sub> и NaY приводит к изменению текстурных характеристик, в основном к снижению значений удельной поверхности, объема микропор и характеристической энергии адсорбции азота.

**Таблица 5.4**

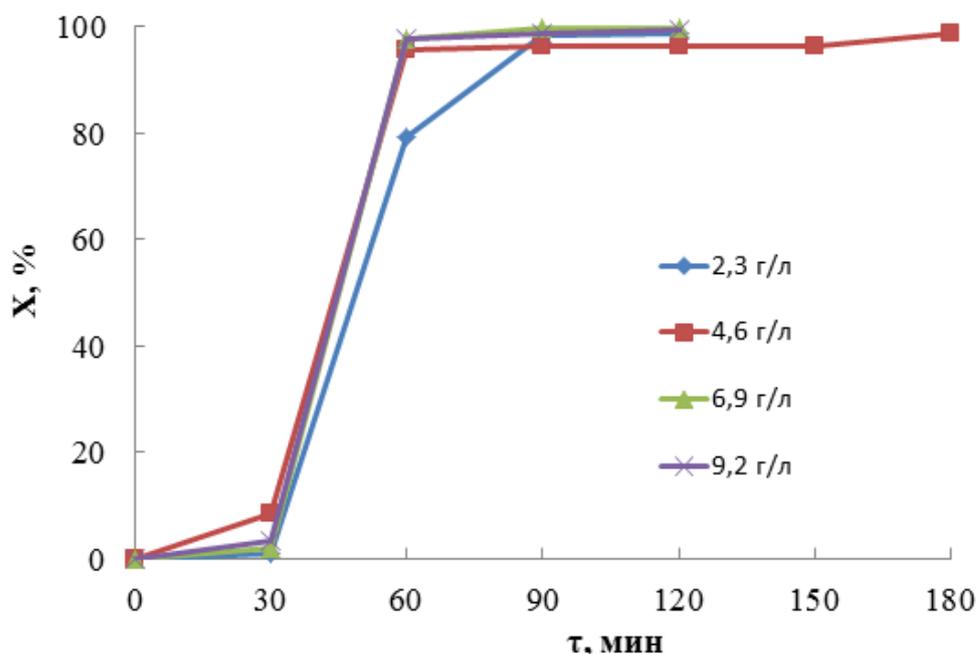
Характеристики цеолитов H<sub>Y</sub>, NaY, FeH<sub>Y</sub>, CoH<sub>Y</sub> и CoNaY в зависимости от условий модифицирования, использования в катализе и хранения

Образец	Содержание Me <sup>n+</sup> , мас. % РФЛА	$S_{уд}$ БЭТ, м <sup>2</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г	$E_o$ , кДж/моль
H <sub>Y</sub> -БС	-	495	0,31	25,2
FeH <sub>Y</sub> -400 до катализа	2,66	318	0,22	18,5
FeH <sub>Y</sub> -400 после катализа	-	394	0,19	18,3
CoH <sub>Y</sub> -400	0,40	466	0,30	20,18
NaY-БС	-	550	0,28	33,9
CoNaY-350	4,1	517	0,262	32,91
CoNaY-400	4,1	528	0,27	32,21
CoNaY-400	3,5	541	0,27	31,48
CoNaY-500	4,1	569	0,29	31,31
CoNaY-600	3,5	548	0,28	32,7
CoNaY после 2-х лет в эксикаторе	4,1	537	0,26	32,4

Однако в результате термообработки цеолитов, содержащих кобальт и железо при 500-600 °С возросли значения структурно-энергетических характеристик до величин, характерных для исходных H<sub>Y</sub> и NaY. Образец цеолита CoNaY, хранившийся в эксикаторе над прокаленным цеолитом, показал практически те же значения, что и исходный NaY. Эти исследования

показали, что катализаторы на основе цеолита Y представляют собой стабильные системы.

На рис. 5.9 представлены данные по подбору концентрации катализатора в системе. Результаты свидетельствуют, что оптимальной является концентрация 4,6 г/л.

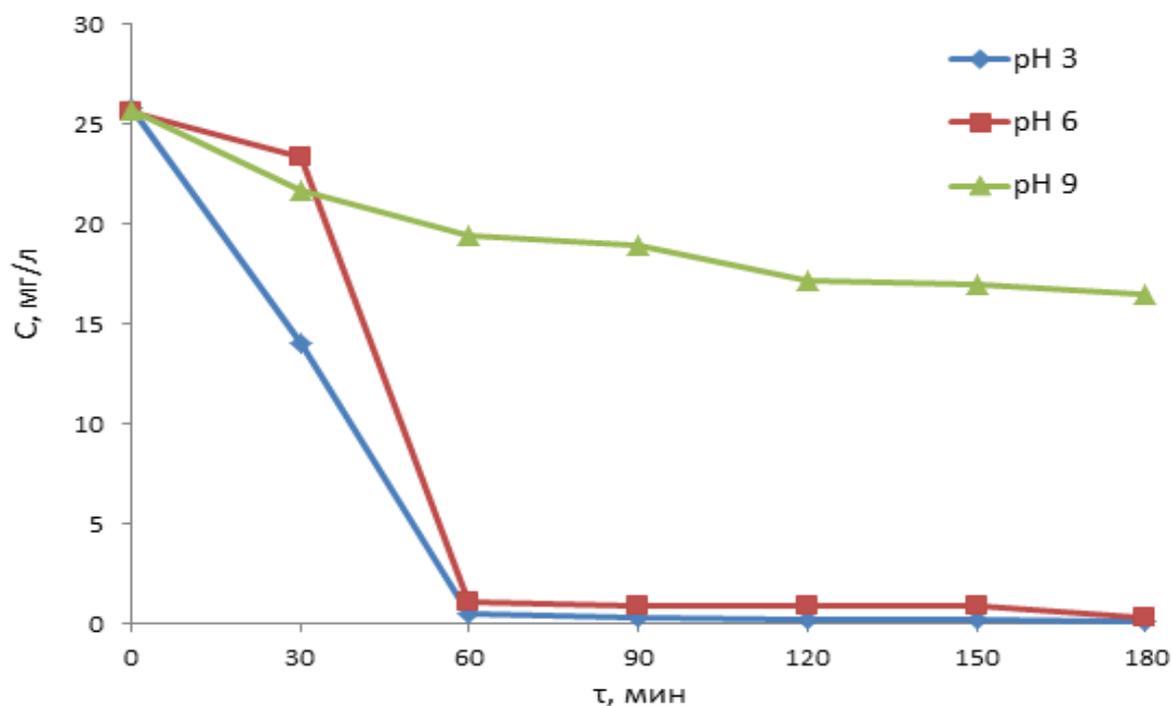


**Рис. 5.9.** Кинетические кривые окисления кармуазина пероксидом водорода на FeHY-400 при различной массе катализатора

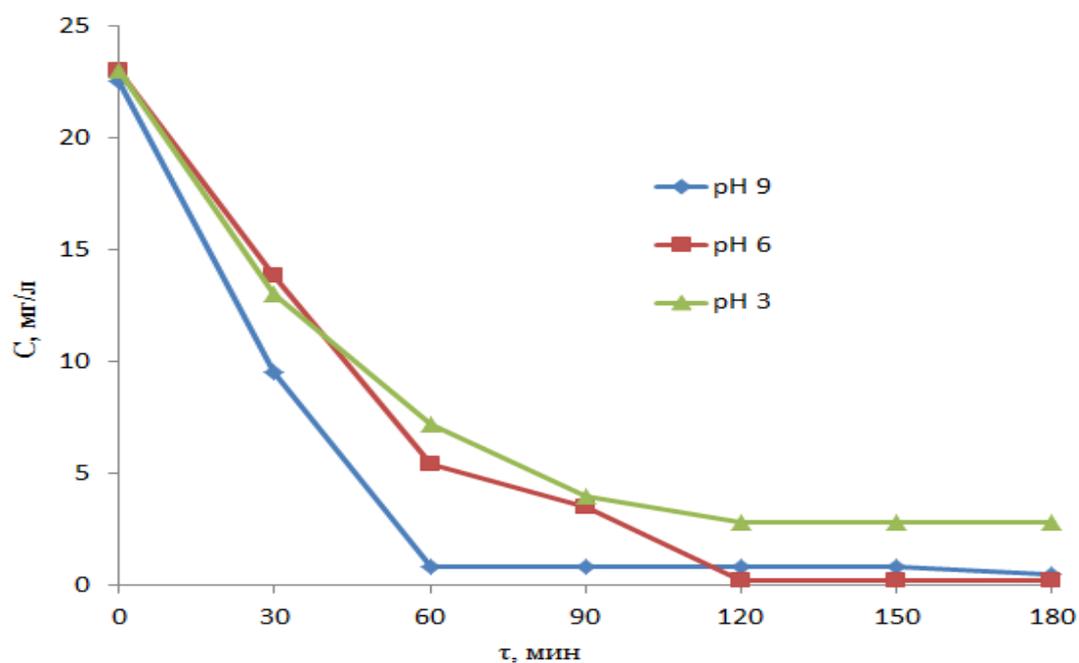
Условия катализа: концентрация кармуазина 25 мг/л, 60°C, 8-ми кратный избыток пероксида водорода в систему добавляли порционно.

Из кинетических кривых зависимости окисления кармуазина от pH среды рис. 5.11 и 5.12, а также данных табл. 5.5 видно, железосодержащие катализаторы на основе цеолитов, также как и на других носителях более чувствительны к кислотности среды в отличие от кобальтсодержащих систем. Что характерно, активность FeNaY более низкая по сравнению с катализаторов на основе декатионированного цеолита, в то время как для кобальтсодержащих катализаторов наблюдается обратная зависимость.

СоHY наряду с худшей активностью в слабокислой среде проявил значительную неустойчивость ионов кобальта и вымывание их в раствор.



**Рис. 5.10.** Изменение концентрации кармуазина в растворе при его окислении пероксидом водорода при различных значениях рН в присутствии FeNY катализатора



**Рис. 5.11.** Изменение концентрации кармуазина в растворе при его окислении пероксидом водорода при различных значениях рН в присутствии CoNaY катализатора

Независимо от типа носителя условия термообработки модифицированного цеолита при получении катализаторов не оказывают большого влияния на активность и стабильность катализаторов.

**Таблица 5.5**

Влияние температуры прокаливания цеолитов и pH раствора во время катализа на активность и стабильность катализаторов при окислении кармуазина

Обра-зец	T <sub>прок</sub> , °C	pH	X <sub>карм</sub> , %	Содержание Me <sup>n+</sup> в растворе, мг/л	Степень выщелачивания, %
FeHY	350	6	97	0,18	0,13
	400	3	100	4,19	3,15
		6	99	0,30	0,23
		9	36	0,18	0,14
	500	3	100	3,05	2,29
		6	99	0,47	0,35
		9	51	0,15	0,11
FeNaY	400	3	75	0,69	1,62
		6	16	0,33	0,76
CoNaY	400	6	81	0,25	0,15
	500	6	82	0,99	0,61
	400	9	93	0,30	0,16
CoHY	400	3	99	16,99	92,34
	400	6	67	7,81	42,45

В результате сравнения катализаторов на основе цеолитов типа Y выявлено, что наибольшую активность и стабильность проявили системы FeHY и CoNaY. Как и для ранее используемых носителей, Fe-содержащие цеолиты более чувствительны к pH в отличие от Co-содержащих.

Температура прокаливания цеолитов после ионного обмена в интервале 350-500°C мало влияет на активность и устойчивость к вымыванию активного компонента. В целом, кобальт и железо в ионнообменной форме в составе цеолитных катализаторов показали меньшую устойчивость к вымыванию в раствор во время катализа по сравнению со шпинельной и оксидной фазами на основе других алюмосиликатных носителей.

### **5.3. Адсорбционные свойства цеолитов типа Y относительно органических красителей из водных растворов**

Основное назначение гетерогенных катализаторов, в том числе цеолитных в окислительно-деструктивных процессах с участием пероксида водорода – генерирование гидроксил-радикалов из  $H_2O_2$ . При этом, по утверждению авторов [405] адсорбция органического вещества на цеолитах должна быть минимальной. Поэтому при использовании цеолитов в качестве катализаторов окислительной деструкции органических красителей важно было исследовать адсорбцию органических красителей на поверхности цеолитов и ее влияние на процесс окисления органических веществ.

В обычных температурных условиях полости цеолитов заполнены молекулами воды, которые, ориентируясь вокруг обменных катионов, за счет водородных связей образуют аквакомплексы, через которые катионы осуществляют ионную связь с отрицательно заряженным каркасом цеолита. Катионы и молекулы воды в полостях цеолита образуют сильно концентрированный «цеолитный раствор». В водных растворах цеолиты проявляют ионообменные свойства и способны обмениваться катионами с раствором. Поглощение анионов органических веществ цеолитами может осуществляться за счет электростатического взаимодействия с катионами, расположенными в полостях цеолитов. Но, так как поверхность гидрофильного адсорбента всегда полностью занята молекулами воды, то растворенное вещество может адсорбироваться в порах адсорбента только вытесняя молекулы растворителя с его поверхности. В литературе имеются

сведения о величинах адсорбции катионных красителей и, в меньшей степени, анионных красителей на монтмориллоните, его модификациях и цеолитах [406-410].

Изотермы адсорбции катионных красителей на цеолитах типа L [408] удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра, на основе экспериментальных изотерм были определены термодинамические параметры адсорбции красителей на цеолитах L и было показано, что адсорбционный процесс эндотермичен. Молекулы анионных красителей, имеющие отрицательные заряды, отталкиваются отрицательно заряженной поверхностью цеолитов и глин. В этом случае величина адсорбции невелика и поэтому, чтобы увеличить адсорбцию анионных красителей алюмосиликатными сорбентами, проводят модифицирование их поверхности катионными ПАВ-ами или кислотами [356, 357].

Изучена адсорбция кармуазина на цеолитах NaY, HY и их катионных формах, проявляющих каталитические свойства в процессе окисления кармуазина пероксидом водорода. Измеренные характеристики исходных цеолитов и модифицированных ионами переходных металлов приведены в табл. 5.6.

**Таблица 5.6**

Характеристики исходных и модифицированных цеолитов

Образец	Содержание переходного металла, мас. %.	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Параметры уравнения Дубинина-Астахова		ζ-потенциал поверхности, mV
			E <sub>0</sub> , кДж/моль	W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	
NaY	-	550	33,9	0,28	-13,9
HY	-	495	25,2	0,31	-1,17
FeHY	2,66	318	18,5	0,22	+4,77
FeNaY	0,92	216	20,3	0,17	-32,1
CoNaY	3,50	533	29,8	0,28	-15,2
CoHY	0,40	466	20,2	0,30	-6,69

Для оценки точности экспериментального определения значений концентраций кармуазина в растворе был использован метод статистического анализа [331].

Независимо от типа вводимого катиона переходного металла и типа цеолита, после ионного обмена в цеолитах NaY и HY произошло снижение значений удельной поверхности, объема микропор и характеристической энергии адсорбции азота, причем для железосодержащих цеолитов это снижение более существенно.

В табл. 5.7 и 5.8 приведены результаты статистической обработки спектрофотометрического определения начальной и равновесной концентраций кармуазина в водных растворах ( $n$  – число измерений).

**Таблица 5.7**

Определение ошибки спектрофотометрического определения значений начальной концентрации кармуазина в водных растворах

$n$	Значения начальной концентрации в параллельных опытах, $c_{oi}$ , мг/л				$\bar{c}_o$ , мг/л	$s_{c_o}^2$
1	0,528	0,889	1,389	0,950	0,939	0,1247
2	2,278	2,056	1,722	2,300	2,089	0,0720
3	3,528	2,889	2,694	3,037	3,037	0,1268
4	5,555	4,694	4,833	4,300	4,847	0,2746
5	8,917	7,917	7,111	7,982	7,982	0,5456
6	10,083	8,028	7,667	9,200	8,744	1,2248
7	11,889	10,806	8,833	11,200	10,682	1,7192
8	13,250	12,694	11,028	12,324	12,324	0,8916
9	15,556	15,361	15,222	13,000	14,785	1,4343
10	17,056	15,778	16,694	15,400	16,232	0,5969
11	18,333	19,250	18,861	17,600	18,511	0,5101
12	23,556	22,910	22,778	22,400	22,911	0,2314

По результатам параллельных опытов были вычислены средние значения начальной концентрации кармуазина для каждого раствора:

$$\bar{c}_o = \sum_{i=1}^m c_{oi} / m,$$

где  $c_{oi}$  – значения концентрации в строке ( $i = 1, 2, \dots, m$ ),  $m$  – число параллельных опытов; а также выборочные дисперсии:

$$s_{Co}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (c_{oi} - \bar{c}_o)^2}{m-1}.$$

Однородность выборочных дисперсий проверяли по критерию Кохрена

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n s_i^2}, \text{ где } n = 1, 2, \dots, 12.$$

Для начальной концентрации растворов кармуазина сумма дисперсий составила  $\sum_{i=1}^n s_i^2 = 7.7522$ . Критерий Кохрена, рассчитанный для значений табл. 5.4,

$$G = 1,7192/7,7522 = 0,2218.$$

$G_{1-p}(n, f)$  – значение критерия Кохрена для уровня значимости  $p = 0,05$ , где  $n$  – число суммируемых дисперсий;  $f = m - 1$ . Табличное значение критерия

Кохрена для

$$1-p = 0,95; n = 12, f = 3 \quad G_{0,95}(12;3) = 0,3264.$$

Так как значение  $G < 0,3264$ , то выборочные дисперсии однородны и в качестве дисперсии воспроизводимости, оценивающей точность эксперимента, можно взять среднюю арифметическую дисперсию, равную 0,6460.

Аналогичные расчеты были проведены для экспериментальных значений равновесной концентрации растворов кармуазина после встряхивания суспензий в шейкере и разделения фаз. Дисперсия воспроизводимости для равновесной концентрации равна 0,0239.

Таблица 5.8

Определение ошибки спектрофотометрического определения значений равновесной концентрации кармуазина в водных растворах

$n$	Значения равновесной концентрации в параллельных опытах, $c_{pi}$ , мг/л				$\bar{c}_p$ , мг/л	$s_{c_p}^2$
1	0,667	1,972	0	1,550	1,047	0,783
2	1,750	3,083	1,944	2,700	2,369	0,394
3	3,333	3,361	2,528	3,074	3,074	0,149
4	4,583	5,472	4,667	4,500	4,806	0,202
5	7,528	7,361	7,806	7,565	7,565	0,034
6	8,667	9,028	9,111	8,500	8,826	0,085
7	9,889	10,083	9,444	10,200	9,904	0,110
8	11,417	11,389	11,500	11,435	11,435	0,002
9	12,889	13,167	12,528	12,000	12,646	0,254
10	14,333	14,917	15,028	13,800	14,519	0,323
11	15,750	16,722	15,957	15,400	15,957	0,313
12	19,556	19,868	20,250	19,800	19,868	0,083

Таким образом, критерий Кохрена позволяет считать, что точность анализа не зависит от значений концентрации в диапазоне исследований.

Точность измерения значений величины избыточной адсорбции  $\Gamma$  определили по закону накопления ошибок. Дисперсию воспроизводимости величины избыточной адсорбции определяли по формуле:

$$s_{\Gamma}^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial c_{нач}} \right)^2 s_{нач}^2 + \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial c_{равн}} \right)^2 s_{равн}^2$$

Ошибка воспроизводимости при этом равна:

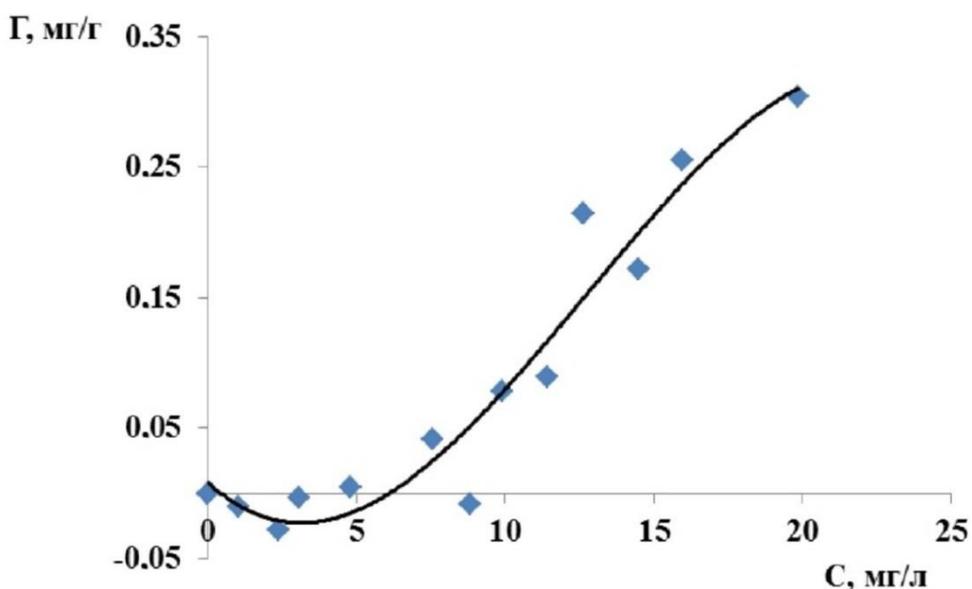
$$s_{\Gamma} = 0.1 \sqrt{s_{c_o}^2 + s_{c_p}^2} = 0.1 \sqrt{0.646 + 0.0239} = 0.082.$$

На рис. 5.12 представлена изотерма избыточной адсорбции кармуазина из водных растворов на цеолите NaY при 20°C. Символы –

экспериментальные данные, линия – аппроксимационная кривая. Изотермы адсорбции кармуазина на других катионных формах цеолита Y при 20°C приведены в табл. 5.9.

Как видно из рисунка, изотерма адсорбции имеет S-образную форму и относится к S-группе по классификации Джайлса [411]. Вогнутый характер начального участка изотермы связан с наличием отрицательной избыточной адсорбции кармуазина при малых концентрациях в растворе. Явление объясняется тем, что энергия дисперсионного взаимодействия органических молекул с гидрофильным адсорбентом существенно меньше энергии водородной связи адсорбента с молекулами воды [412-414].

Соответственно, на поверхности раздела гидрофильный адсорбент – водный раствор преимущественно концентрируются молекулы воды, а количество молекул органического компонента в равновесном растворе после адсорбции возрастает.



**Рис. 5.12.** Изотерма избыточной адсорбции кармуазина из водных растворов на цеолите NaY при 20 °C

Имея в виду точность определения избыточной адсорбции, этот участок изотермы находится в области ошибки эксперимента.

**Таблица 5.9**

Изотермы адсорбции кармуазина на цеолитах Y при 20 °С

CoNaY		HY		FeHY	
$\bar{c}_p$ , мг/л	$\Gamma$ , мг/г	$\bar{c}_p$ , мг/л	$\Gamma$ , мг/г	$\bar{c}_p$ , мг/л	$\Gamma$ , мг/г
0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
1,0	-0,01	2,5	0,00	2,1	0,04
2,2	0,01	4,8	0,02	4,6	0,04
4,4	-0,01	7,5	0,04	6,7	0,12
8,6	0,06	9,7	0,05	9,2	0,10
10,9	0,03	12,5	0,07	12,4	0,08
12,9	0,01	14,5	0,13	14,0	0,18
14,4	0,10	17,1	0,08	17,0	0,09
17,1	0,05	18,5	0,16	18,2	0,19
21,8	0,06	22,2	0,05	20,9	0,18
-	-	24,5	0,07	22,7	0,24

При  $C_p > 7$  мг/л происходит вытеснение воды молекулами красителя и адсорбция кармуазина постепенно возрастает. По-видимому, адсорбция кармуазина осуществляется как за счет образования водородных связей с кислородом поверхности цеолита, так и за счет дисперсионного взаимодействия. Вытеснив с адсорбционных центров молекулы воды, молекулы красителя могут затем образовать между собой агрегаты в объеме мезопор [415].

Величины избыточной адсорбции рассчитывались с использованием средних равновесных концентраций. Равновесная величина адсорбции кармуазина при его концентрации в растворе 20 мг/л на NaY составила 0,3 мг/г, на HY – 0,16 мг/г, а на образцах CoNaY и FeHY, – 0,05 и 0,18 мг/г,

соответственно. На катионных формах цеолита Y наблюдается снижение адсорбции кармуазина по сравнению с NaY. Значение  $\zeta$ -потенциала для образца CoNaY ниже, чем у исходного NaY. По-видимому, силы отталкивания, возникающие между поверхностью CoNaY и анионными центрами красителя, в данном случае сильнее подавляют адсорбцию. На цеолите HY и полученном на его основе CoHY снижение адсорбции красителя, по-видимому, объясняется снижением количества центров образования водородных связей.

В присутствии цеолита FeHY проводили обесцвечивание кармуазина и метиленового голубого, при этом на 30-й минуте контакта красителя и катализатора вводили пероксид водорода (табл. 5.10).

**Таблица 5.10**

Обесцвечивание кармуазина и метиленового голубого в водных растворах в присутствии FeHY

Время от начала контакта, мин	0	30	60	90
Концентрация кармуазина в растворе, мг/л	10	9,1	0,2	0,1
Концентрация метиленового голубого в растворе, мг/л	10	5,7	0,8	0,2

Концентрация катионного красителя метиленового голубого в присутствии образца FeHY в результате адсорбции снизилась практически в 2 раза, в то время как концентрация кармуазина – на 9 %, что соответствует величине избыточной адсорбции 0,2 мг/г. Величина адсорбции красителей согласуется с зарядом поверхности цеолита, однако в целом адсорбция не оказывает существенного влияния на процесс окисления.

#### **5.4. Модифицирование цеолитов для селективной сорбции азота**

Цеолиты типа X являются лучшими адсорбентами для азота при получении кислорода методом короткоциклового адсорбции [261, 286, 287]. Как следует из публикаций, повышения адсорбционной емкости цеолитов типа X по азоту добиваются путем достижения значения соотношения Si/Al в

цеолите, близкого к единице (это - цеолиты типа LSX), увеличения количества катионов в цеолите, варьирования катионного состава.

Гидрофильность цеолитов является причиной того, что практически в каждом случае их применения, цеолиты подвергают предварительной термической дегидратации (активации). Перед использованием цеолитов для разделения воздуха цеолиты также необходимо подвергнуть активации. Исследования показали, что равновесная емкость цеолитов по азоту является метастабильным свойством: она непостоянна и определяется условиями предварительной подготовки, хранения и применения адсорбентов. Процесс активации – сложный многофакторный процесс. В литературе практически не представлены сведения об условиях проведения предварительной активации цеолитов перед их использованием. При оптимизации процесса активации цеолитов, которую проводили с использованием методов планирования эксперимента [416-418] были определены условия предварительной обработки адсорбентов, обеспечивающих во время адсорбционного разделения воздуха наибольшие значения коэффициента разделения азота и кислорода.

Рассматривалось влияние четырех факторов: температуры процесса –  $x_1$ , скорости нагрева цеолита –  $x_2$ , количества диоксида углерода в продувочном газе (азоте) –  $x_3$ , удельного объема продувочного газа –  $x_4$  на технологические показатели процесса активации: остаточное содержание воды в цеолите после активации –  $y_1$ , г/100 г, равновесную емкость по азоту –  $y_2$ , см<sup>3</sup>/г, равновесную емкость по кислороду –  $y_3$ , см<sup>3</sup>/г, и коэффициент разделения смеси азот–кислород –  $y_4 = y_2/y_3$ .

Четыре фактора ( $x_1, x_2, x_3, x_4$ ) варьировались в эксперименте на двух уровнях. Для оценки влияния на процесс разделения смеси азот-кислород условий проведения процесса активации цеолитов был использован план – полуреплика от полного факторного эксперимента  $2^4$  с генерирующим соотношением  $x_4 = x_1 x_2 x_3$ . Активацию образцов цеолита проводили в токе азота с добавлением диоксида углерода. Заданные значения температуры

(300–400 °С), скорости нагревания (2–3,5 град/мин), количества диоксида углерода в продувочном газе (1–2 об. %), удельного объема продувочного газа ( $0,19 \cdot 10^{-3}$ – $0,59 \cdot 10^{-3}$  л N<sub>2</sub>/л). План эксперимента с результатами представлен в табл. 5.11. Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на выбранные критерии был проведен регрессионный анализ результатов. Коэффициенты уравнения регрессии были определены по формулам для линейных ортогональных планов. Уравнения регрессии адекватно описывают эксперименты и после исключения незначимых коэффициентов имеют вид:

$$\hat{y}_1 = 3,03 - 0,305 x_1 + 0,235 x_2 + 0,665 x_3 - 0,145 x_4$$

$$\hat{y}_2 = 9,729 + 1,364 x_1 + 2,684 x_3 + 2,435 x_4$$

$$\hat{y}_3 = 4,101 + 0,166 x_1 - 0,371 x_2 + 0,189 x_3$$

$$\hat{y}_4 = 2,341 + 0,184 x_1 + 0,164 x_2 + 0,528 x_3 + 0,096 x_4;$$

где  $x_1 = \frac{Z_1 - 350}{50}$ ,  $x_2 = \frac{Z_2 - 2,75}{0,75}$ ,  $x_3 = \frac{Z_3 - 1,5}{0,5}$ ,  $x_4 = \frac{Z_4 - 0,39}{0,2}$ ,  $Z_i$  – независимые факторы в натуральном масштабе.

Как следует из результатов регрессионного анализа, увеличение скорости нагрева и содержания CO<sub>2</sub> в продувочном газе приводят к росту остаточного влагосодержания в цеолите после активации,  $y_1$ . При этом наибольшее влияние оказывает повышение содержания диоксида углерода в продувочном газе. Изменение температуры в выбранном диапазоне (300–400 °С) также значительно влияет на остаточное влагосодержание: с увеличением фактора  $x_1$  происходит уменьшение величины остаточного влагосодержания. С ростом удельного объема пропущенного через слой цеолита продувочного газа величина  $y_1$  также снижается.

Таблица 5.11.

План эксперимента – полуреплика от полного факторного эксперимента  $2^4$  и результаты опытов

№	Условия проведения эксперимента				Остат. влагосод. г/100 г $y_1$	Равновесная емкость при 25 °С и 1 ата, см <sup>3</sup> /г		Коэффициент разделения, $y_4$
	Температура, °С, $Z_1$	Скорость нагрева, град/мин, $Z_2$	Количество CO <sub>2</sub> в продувочном газе (азоте), об. % $Z_3$	Объем азота, пропущенного через единицу объема цеолита при заданной температуре, л N <sub>2</sub> /л цеолита $Z_4$		по азоту, $y_2$	по кислороду, $y_3$	
1	400	3,5	2,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	3,21	15,94	4,62	3,45
2	300	3,5	2,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	4,87	9,08	3,32	2,73
3	400	2,0	2,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	3,34	14,77	4,96	2,98
4	300	2,0	2,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	3,58	9,86	4,26	2,31
5	400	3,5	1,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	2,40	6,45	3,32	1,94
6	300	3,5	1,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	2,58	6,93	3,66	1,89
7	400	2,0	1,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	2,12	7,21	4,17	1,73
8	300	2,0	1,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	2,31	7,59	4,50	1,69

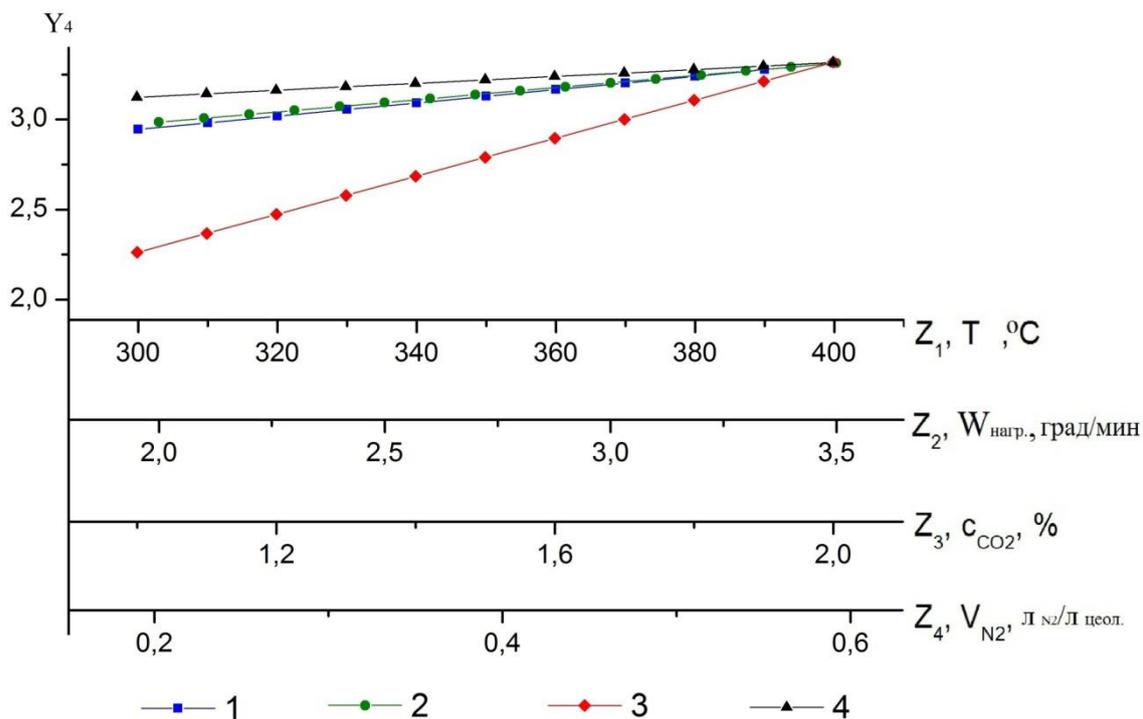
Возрастание скорости нагрева несколько снижает равновесную величину адсорбции азота. Рост температуры нагрева, содержания  $\text{CO}_2$  в продувочном газе, а также удельного объема продувочного газа при активации цеолита положительно влияют на его емкость по азоту. При этом изменение количества  $\text{CO}_2$  в продувочном газе оказывает наибольшее влияние на адсорбционную емкость по азоту.

На равновесную емкость цеолита по кислороду значительное влияние оказывает изменение скорости нагрева, и это влияние носит положительный характер: с увеличением скорости нагрева равновесная емкость по кислороду уменьшается. На значение критерия  $y_3$  отрицательно влияет увеличение содержания  $\text{CO}_2$  в продувочном газе и температуры активации: они повышают адсорбционную емкость цеолита по кислороду. Изменение удельного объема продувочного газа на адсорбционную емкость цеолита по  $\text{O}_2$  влияет незначительно.

Графическая интерпретация результатов регрессионного анализа приведена на рис. 5.13, на котором показано влияние всех факторов (температуры активации, скорости нагрева, концентрации  $\text{CO}_2$  в продувочном газе и удельного объема продувочного газа) на коэффициент разделения смеси азот–кислород. Величина коэффициента разделения наиболее чувствительна к изменению количества  $\text{CO}_2$  в продувочном газе. Увеличение содержания диоксида углерода в продувочном газе от 1 до 2 об. % приводит к резкому повышению коэффициента разделения. Скорость нагрева и температура активации практически одинаково влияют на коэффициент разделения: при увеличении данных факторов коэффициент разделения плавно увеличивается. Увеличение температуры процесса в выбранном диапазоне (300–400 °С) положительно влияет на равновесную емкость по азоту, а темп роста значений  $y_2$  выше, чем  $y_3$ . Изменение удельного объема продувочного газа незначительно влияет на коэффициент разделения.

Как следует из результатов, четкой корреляции между остаточным

влажностисодержанием цеолита NaX после активации и коэффициентом разделения смеси азот–кислород нет.



**Рис. 5.13.** Индивидуальное влияние факторов на величину коэффициента разделения смеси азот-кислород на цеолите NaX

Таким образом, в результате исследования определена параметрическая чувствительность выбранных критериев к изменению четырех факторов и определена комбинация значений факторов, обеспечивающих оптимальные условия активации в исследованном диапазоне, таковыми являются: температура 400°C, скорость нагрева 3,5 °/мин, содержание CO<sub>2</sub> – 2 об.%, удельный объем продувочного азота 0,59x10<sup>-3</sup> л/л.

Факторный анализ показал, что значимыми в диапазоне исследования являются только количество CO<sub>2</sub> в азоте и скорость нагрева адсорбента, причем именно содержание углекислого газа оказывает существенное влияние на критерий оптимизации. Отмечено положительное влияние наличия небольшого количества диоксида углерода в продувочном газе во время активации цеолитов NaX на

последующую адсорбцию азота активированным цеолитом при комнатной температуре и величину коэффициента разделения смеси азот-кислород.

В литературе [419-425] имеются указания на то, что примерно в тех же условиях, которые отвечают активации, диоксид углерода хемосорбируется на цеолитах. Согласно литературным данным по ИК-спектроскопии, молекулы хемосорбированного диоксида углерода могут находиться в виде карбонат/бикарбонатных ионов вблизи катионов натрия, расположенных в окнах, ведущих в малые полости цеолита X [83]. Однако, следует отметить, что спектр таких структур в случае адсорбции  $\text{CO}_2$  цеолитами отличен от спектра подобных структур при хемосорбции  $\text{CO}_2$  оксидами [426, 427].

Следовательно, образование таких структур происходит за счет возникновения связи между атомом углерода  $\text{CO}_2$  и поверхностным атомом кислорода каркаса цеолита. Считается, что реакция происходит в непосредственной близости с обменным катионом, в результате чего образующийся карбонатный ион стабилизируется положительным зарядом катиона. Предварительная адсорбция цеолитом небольшого количества воды благоприятствует адсорбции  $\text{CO}_2$  и образованию поверхностных карбонатных структур. Авторы [421, 422] описывали карбонатные соединения, образующиеся при адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолите NaX при 25 °С. Эти соединения соответствуют молекуле диоксида углерода в изогнутой конфигурации, поляризованной слабоэкранированным катионом и взаимодействующей с кислородом, входящим в кристаллическую решетку цеолита. Катион натрия, способный к образованию карбонатных соединений это ион  $\text{Na}^+$ , расположенный в большой полости цеолита X, вблизи четырехчленного окна. В образование химической связи включаются только атомы кислорода отрицательно заряженного тетраэдра  $[\text{AlO}_4]^-$  кристаллической решетки цеолита.

Результаты исследований по влиянию содержания  $\text{CO}_2$  в азоте при активации цеолита NaX на остаточное содержание воды в цеолите и его

адсорбционные свойства по азоту и кислороду приведены в табл. 5.12 [328].

**Таблица 5.12**

Влияние содержания CO<sub>2</sub> в азоте при активации цеолита NaX на остаточное содержание воды в цеолите и его адсорбционные свойства по азоту и кислороду

$x_3$ , об. %	$y_1$ , г/100 г	$y_2$ , см <sup>3</sup> /г	$y_3$ , см <sup>3</sup> /г	$y_4$
0	2.87	8.33	3.89	2.14
1.0	2.14	7.58	3.77	2.01
2.0	3.21	15.94	4.62	3.45
3.0	2.28	7.00	4.17	1.68
4.0	2.42	6.88	4.10	1.68
5.0	2.62	6.22	4.39	1.42

Из табл. 5.12 следует, что наибольшее значение коэффициента разделения смеси азот-кислород достигается на образце, активированном при содержании CO<sub>2</sub> в продувочном газе 2 об. %. Этот образец характеризуется наибольшим значением остаточного влагосодержания, а также наибольшими значениями равновесных емкостей по азоту и кислороду среди всех активированных образцов цеолита.

На рис. 5.14 представлены ИК-спектры образцов цеолита NaX после термической активации в токе азота, содержащем 0-5 об. % (кривые 5-1). Здесь же для сравнения приведен спектр исходного образца цеолита, не подвергнутого активации (кривая 6). Общий вид спектра для образца, активированного с добавлением 2 об. % CO<sub>2</sub> отличается от других кривых наличием полосы поглощения при 2516 см<sup>-1</sup> и формой сдвоенных максимумов в области 1550-1300 см<sup>-1</sup>.

Известно [329], что полосы поглощения в ИК-спектрах газообразного CO<sub>2</sub> присутствуют при 2350 см<sup>-1</sup> и 667 см<sup>-1</sup>. В табл. 4 приведены данные по отнесению полос поглощения в ИК-спектрах

цеолита NaX к колебаниям физически адсорбированных на цеолите молекул диоксида углерода и воды, OH-групп на поверхности цеолита и хемосорбированного диоксида углерода.

В спектрах активированных образцов присутствуют как физически адсорбированные молекулы H<sub>2</sub>O, так и гидроксильные группы (табл. 5.12). В спектрах всех исходных и модифицированных цеолитов присутствуют полосы поглощения малой интенсивности при 2352-2373 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют недиссоциированному молекулярному поверхностному соединению, физически сорбированному CO<sub>2</sub>. Эти полосы появляются в области 2350-2370 см<sup>-1</sup> и представляют собой антисимметричное колебание физически адсорбированной молекулы CO<sub>2</sub>

В [419] изучены ИК-спектры CO<sub>2</sub>, адсорбированного цеолитами LiX, NaX, KX. В этих спектрах наблюдается появление ПП антисимметричного линейного колебания физически адсорбированной молекулы CO<sub>2</sub> у 2368 см<sup>-1</sup> для LiX, 2355 см<sup>-1</sup> – NaX и 2348 см<sup>-1</sup> – KX. Зависимость частоты этого рефлекса от типа катиона указывает на взаимодействия адсорбированной молекулы CO<sub>2</sub> с катионом цеолита и на сохранение линейного строения молекул в адсорбированном состоянии.

Полосы поглощения 667 см<sup>-1</sup>, характерные для деформационных колебаний газообразного CO<sub>2</sub>, присутствуют только в спектрах для исходных образцов. Авторы работ [419, 420] наблюдали в цеолитах для молекул воды три основные полосы поглощения, они включали узкий рефлекс колебаний изолированных OH-групп в области 3690-3700 см<sup>-1</sup>, широкую полосу, характерную для связанных водородной связью OH-групп в области 3250-3400 см<sup>-1</sup> и колебания Н-О-Н при 1645-1660 см<sup>-1</sup>. В спектрах исследованных образцов, имеют место полосы поглощения при 3740 см<sup>-1</sup>, 3650 см<sup>-1</sup> и 1640-1645 см<sup>-1</sup>, характерные для гидроксильных групп и физически адсорбированных молекул воды. Широкие рефлексы в области 3540 см<sup>-1</sup>, характерные для низкочастотных OH-групп, имели

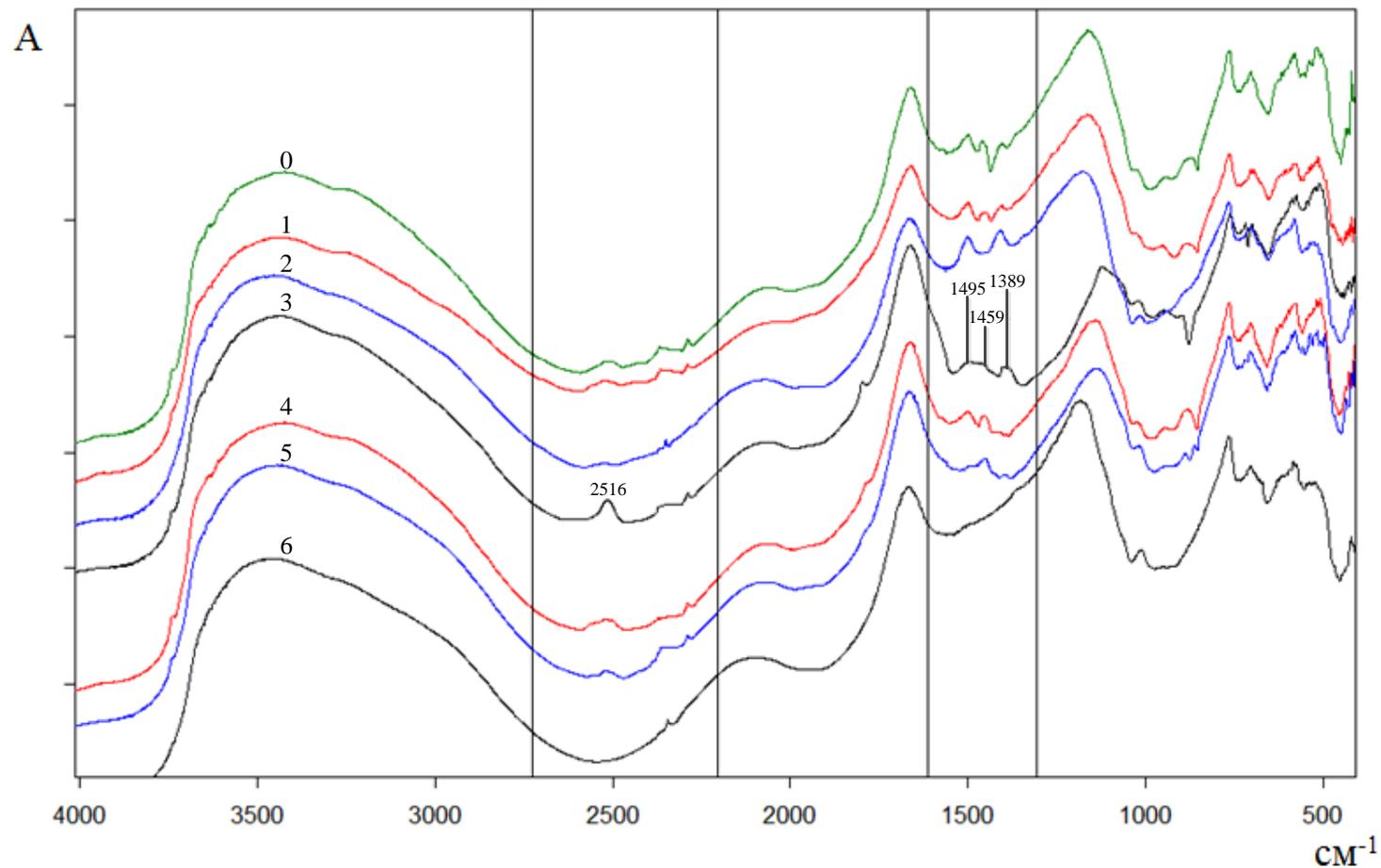
место у всех исследованных образцов и рефлексы изолированных ОН-групп при  $3690\text{ см}^{-1}$  отсутствовали у всех исследованных цеолитов.

Широкая полоса, характерная для колебаний связанных водородной связью ОН-групп в области  $3250\text{-}3400\text{ см}^{-1}$  присутствует у всех образцов. Полосы поглощения в области  $1200\text{-}1700\text{ см}^{-1}$  соответствуют хемосорбированному  $\text{CO}_2$ .

Основные частоты спектров колебаний карбонатов, активных в инфракрасном спектре: ион  $\text{CO}_3^{2-}$  в виде пирамиды в области  $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ , ион  $\text{CO}_3^{2-}$  в виде треугольника и пирамиды в области  $830\text{-}900\text{ см}^{-1}$ ; а также в области  $1400\text{-}1460\text{ см}^{-1}$  и  $670\text{-}730\text{ см}^{-1}$ . Практически во всех спектрах образцов цеолита NaX, подвергнутых исследованию, наблюдали эти рефлексы. Слабые полосы поглощения в области  $1452\text{ см}^{-1}$  характерны для карбонатных соединений, которые образуются на цеолитах X при взаимодействии с молекулами диоксида углерода. Эти соединения соответствуют молекулам  $\text{CO}_2$ , адсорбированным либо в линейной конфигурации на катионах, либо в нелинейной конфигурации в виде карбонатных или бикарбонатных ионов.

Аналогичные полосы поглощения описаны в работах [419, 422] они были получены при адсорбции  $\text{CO}_2$  на NaCa-фожазитах при  $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ . Похожие полосы были зарегистрированы для цеолитов типов X и Y с  $\text{Mg}^{2+}$ -катионами [427]. Интенсивный дублет при  $1665$  и  $1325\text{ см}^{-1}$ , который сохранялся в спектре вплоть до  $500^\circ\text{C}$ , был приписан авторами карбонатному соединению, аналогичному соединению на поверхности MgO.

Продукты реакции  $\text{CO}_2$  с гидроксильными группами на поверхности цеолита – это бикарбонаты, которые характеризуются рефлексами при  $3605$ ,  $1640$ ,  $1480$  и  $1235\text{ см}^{-1}$  [420]. В монографии [426] бикарбонатам приписываются полосы сложной структуры в области  $3300\text{-}2500$ ,  $1670\text{-}1250$ ,  $1000$ ,  $835$  и  $720\text{ см}^{-1}$ , при этом радикальное преобразование спектра вызвано перестройкой анионного комплекса от  $\text{CO}_3^{2-}$  до  $\text{HCO}_3^-$ .



**Рис. 5.14.** ИК-спектры цеолита NaX после активации: кривые 0-5 - содержание диоксида углерода в продувочном азоте 5, 4, 3, 2, 1, 0 об. %, соответственно; кривая 6 – спектр исходного образца, не подвергнутого активации

**Таблица 5.13.** Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов цеолита NaX, активированных и после хранения в различных условиях

Условия обработки	Полосы поглощения в ИК-спектрах, см <sup>-1</sup>					
	Физически адсорбированный CO <sub>2</sub>		Гидроксильные группы			Физически адсорбированные молекулы H <sub>2</sub> O
	Антисимметричное колебание физ. адсорб. молекулы CO <sub>2</sub> , 2349	Деформационное колебание молекулы CO <sub>2</sub> , 667	Поверхностные OH-группы, ~ 3740	Высокочастотные OH-группы, 3650	Низкочастотные OH-группы, 3540	Деформационные колебания молекул H <sub>2</sub> O, 1645
Исходный	2359, 2346	670	нет	3653	нет	1643
Исходный после насыщения парами воды в эксикаторе	2353, 2350	667	3745	3654	3539	1645
Исход. после выдержки на возд.	2364, 2346	680	нет	3653	3533	1646
Исход, хран. в закрытом бюксе	2363, 2352	669	3740,3745	3654	3536	1641
Акт. об. % CO <sub>2</sub> 0	2365	нет	3740	3653	3542	1657
1	2373	нет -	3739	нет	3527	1661
2	2367	нет	3740	3654	3452	1659
3	2352	нет	3739	3654	3542	1645
4	2366, 2364	нет	нет	3654	3542	1658
5	2370	нет	3740	3654	3544	1650



Полосы ИК-спектров исследованных образцов цеолита NaX в области при  $2520 \text{ см}^{-1}$  характерны для бикарбонатных ионов. Рефлексы наибольшей интенсивности наблюдается при  $2516 \text{ см}^{-1}$  для цеолита, активированного при добавлении в азот 2 об. %  $\text{CO}_2$ .

В области волновых чисел  $1670\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$ , присутствуют как карбонатные, так и бикарбонатные ионы. С увеличением содержания диоксида углерода в азоте в спектрах цеолита наблюдается образование двоянных и, далее, строенных полос поглощения. Рефлексы малой интенсивности, характерные для бикарбонатов, присутствуют в спектрах всех образцов в области  $1007\text{-}1020 \text{ см}^{-1}$ . Оптимальные условия для образования бикарбонатных ионов в цеолите реализовались во время его активации при добавлении в азот 2 об. %  $\text{CO}_2$ , о чем свидетельствуют полосы поглощения при  $2516 \text{ см}^{-1}$  и в области  $1450\text{-}1380 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие значительного количества карбонизованных катионов в больших полостях, видимо, препятствуют миграции части ионообменных катионов в малые полости и шестигранные призмы и, таким образом, обеспечивает высокую катионную плотность в больших полостях и высокую активность образцов в отношении азота.

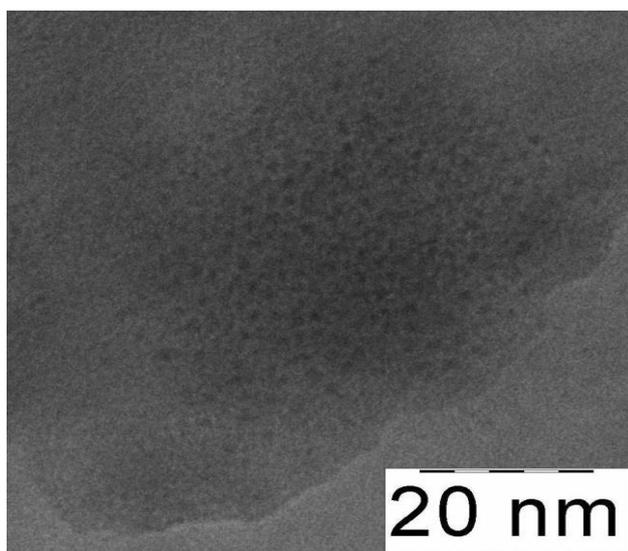
До сих пор проблемой для дискуссий является источник третьего атома кислорода в  $\text{CO}_3^{2-}$  группах. В гидратированных формах цеолита, очевидно, что кислород воды может быть вовлечен в образование иона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для дегидратированных цеолитов в литературе были рассмотрены две возможности: это – либо атомы кислорода каркаса, либо оксо-соединения. В работе [424, 425] утверждается, что преимущественно оксо-соединения служат источником кислорода для образования карбонатов. Именно бикарбонатная структура наиболее реальна для хемосорбированного  $\text{CO}_2$  в цеолите NaX.

Таким образом, термическая активация цеолитов типа X в токе азота в присутствии диоксида углерода является эффективным методом их модифицирования, приводящим к увеличению селективной сорбции азота.

## 5.5. Модифицированных цеолитов для селективной сорбции аргона

Модифицирование пористых материалов с помощью введения наночастиц металлов - одно из перспективных направлений для изменения их адсорбционных свойств по благородным газам [430-431].

Исследованы адсорбционные свойства и селективность к аргону цеолитов типа Y и ZSM, содержащих наночастицы переходных металлов, в частности серебра и кобальта [432, 433]. Согласно просвечивающей электронной микроскопии (на примере Ag/NaY, рис. 5.15) при введении наночастиц серебра в цеолит из обратно-мицеллярной дисперсии наблюдается их равномерное распределение на поверхности адсорбента, при этом средний размер частиц составляет 1-3 нм.



**Рис. 5.15** ПЭМ снимок Ag/NaY

Во всех цеолитах, модифицированных наночастицами, содержание введенных металлов зависело о концентрации наночастиц в исходной мицеллярной дисперсии и не превышало 5 мас.%, нанесение осуществляли из концентрированных и разбавленных дисперсий.

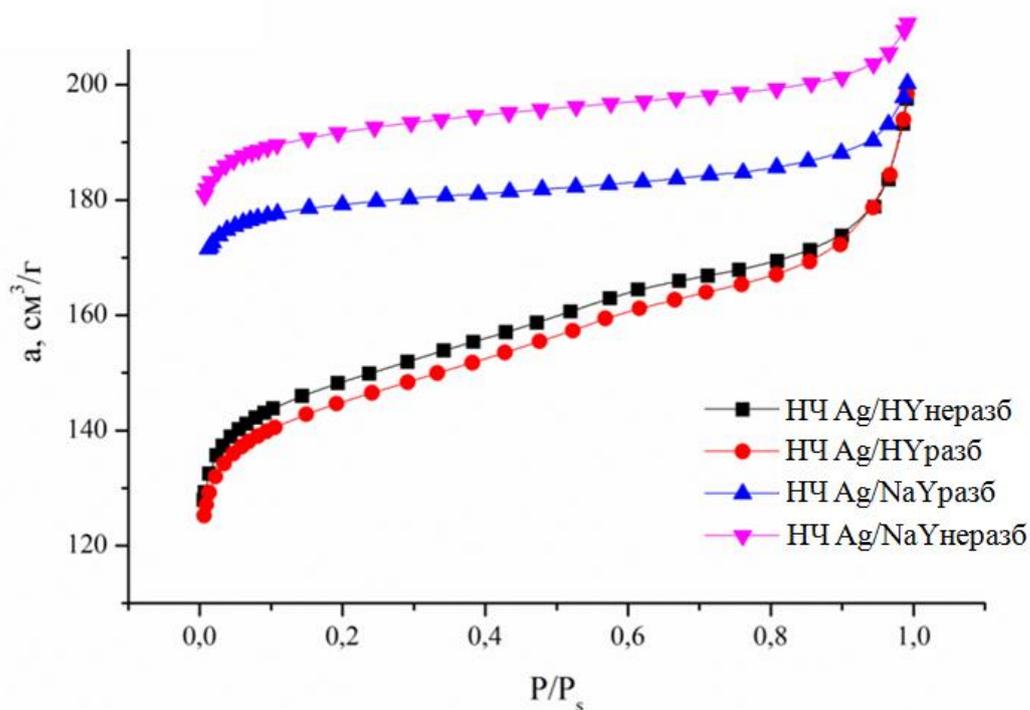
Изотермы адсорбции азота на модифицированных НЧ серебра и характеристики пористой структуры представлены на рис. 5.16. и в табл. 5.15. В целом, в результате модифицирования цеолитов наночастицами

серебра изменения пористой структуры незначительны независимо от исходной пористой структуры цеолита, однако происходит некоторое снижение характеристической энергии адсорбции по сравнению с немодифицированным цеолитом (33,9 и 25,2 кДж/моль для цеолитов NaY и HY соответственно).

**Таблица 5.14.**

Элементный состав модифицированных цеолитов (мас.%)

Образец	O	Al	Si	Na	Me
НЧ Ag/NaY неразб	56,84	9,99	21,22	7,80	4,15
НЧ Ag/NaY разб	54,76	9,43	26,90	8,61	0,30
НЧ Ag/ZSM-5	55,97	14,36	29,23	-	0,44
НЧ 1Co/ZSM-5	55,81	14,39	29,09	-	0,71
НЧ 2Co/ZSM-5	55,58	14,78	28,66	-	0,98



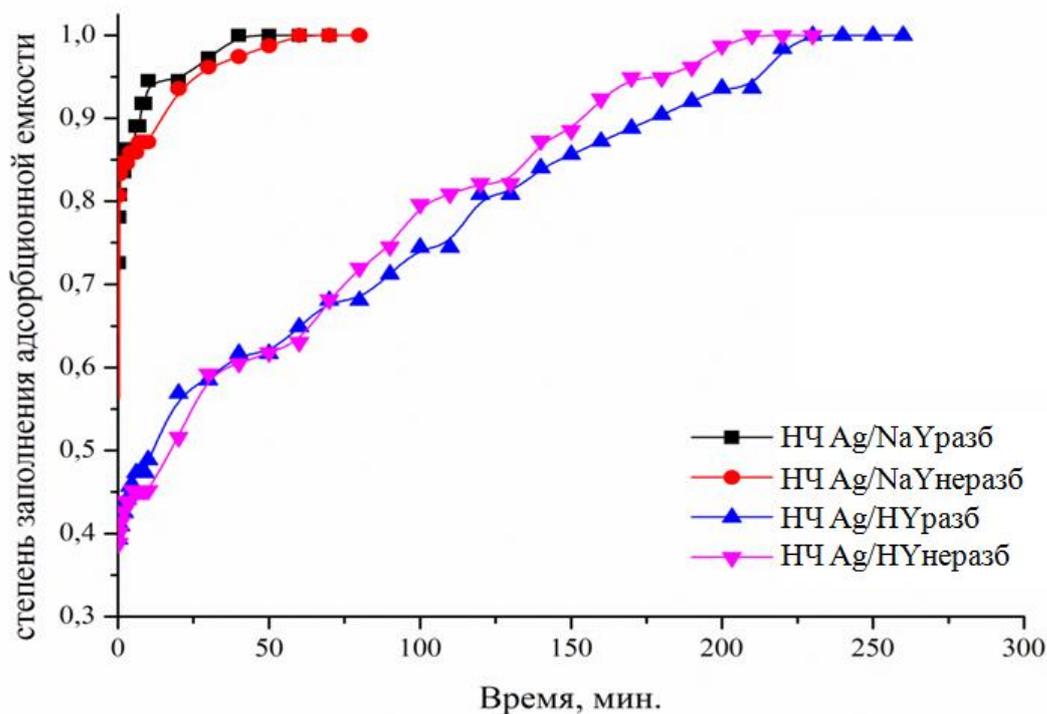
**Рис. 5.16.** Изотермы адсорбции азота при 77 К на цеолита типа Y, модифицированных наночастицами серебра

На основании кинетических кривых адсорбции кислорода и аргона, представленных для примера на рис. 5.17 и 5.18 рассчитаны коэффициенты разделения смеси аргон/кислород.

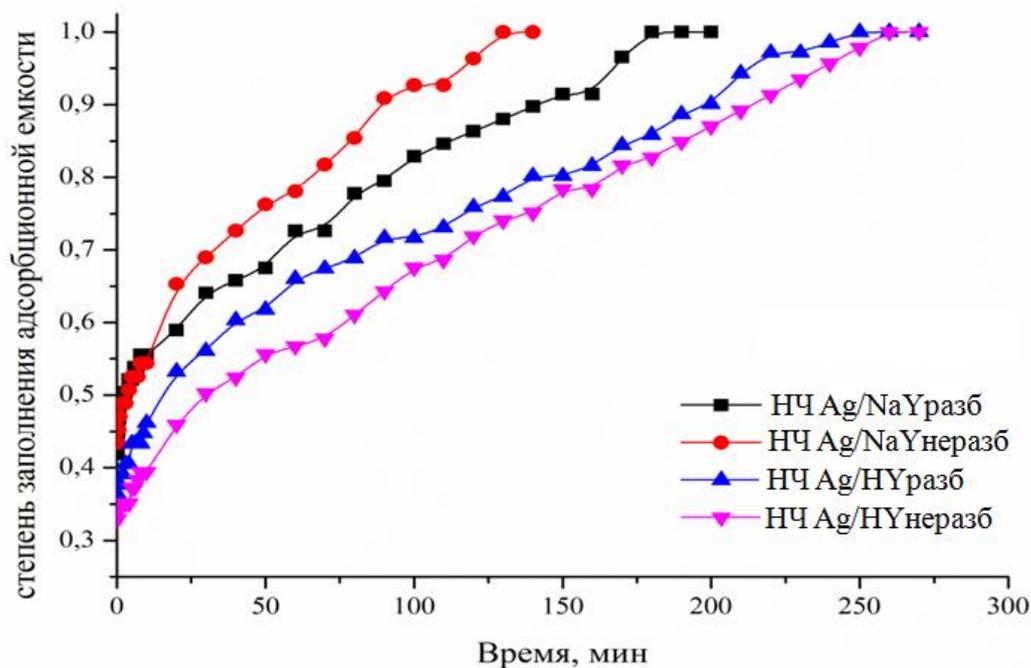
**Таблица 5.15**

Текстурно-энергетические характеристики цеолитов типа Y, модифицированных наночастицами серебра.

Образец	$S_{уд}^2$ , м <sup>2</sup> /Г	$E_0$ , кДж/моль	$W_0^3$ , см <sup>3</sup> /Г
НЧ Ag/NaY неразб	581	32,56	0,30
НЧ Ag/NaY разб	571	31,45	0,28
НЧ Ag/HY неразб	473	20,98	0,22
НЧ Ag/HY разб	464	21,29	0,23



**Рис. 5.17.** Кинетические кривые адсорбции кислорода, полученные на образцах цеолита Y, модифицированных наночастицами серебра.



**Рис. 5.18.** Кинетические кривые адсорбции аргона, полученные на образцах цеолита Y, модифицированных наночастицами серебра

Для сравнения в таблице 5.16 представлены значения равновесной адсорбции азота на модифицированных цеолитах.

**Таблица 5.16**

Адсорбция азота, кислорода, аргона на цеолитах типа Y, модифицированных наночастицами серебра

№ п/п	Адсорбент	Равновесная адсорбция при 25 °C и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г			Коэффициент разделения смеси Ar/O <sub>2</sub>
		азот	кислород	аргон	
1	NaY	4,74	3,79	3,51	0,9
2	Ag/NaY неразб.	1,00	1,85	2,12	1,2
3	Ag/NaY разб.	1,67	1,64	2,63	1,6
4	Ag/HY неразб.	1,13	3,49	3,33	1,0
5	AgHY разб.	1,43	2,53	2,98	1,2

Из результатов следует, что цеолиты типа Y, модифицированные НЧ серебра, проявляют селективность в отношении аргона по величине сравнимую с селективностью пилларированных алюмосиликатов. При этом адсорбция азота протекает в основном несколько хуже по сравнению с аргоном и кислородом за некоторым исключением. Повышенная сорбция аргона высококремнистыми цеолитами, модифицированными наночастицами переходных металлов обусловлена экранированием активных центров адсорбции кислорода.

Высококремнистые цеолиты типа ZSM-5, модифицированные наночастицами серебра и кобальта, проявили несколько меньшую селективность в отношении аргона, по сравнению с цеолитами типа Y, результаты представлены в табл. 5.17

**Таблица 5.17**

Текстурно-энергетические характеристики, равновесные емкости и коэффициенты разделения Ar/O<sub>2</sub> цеолитах ZSM-5, модифицированных наночастицами Ag

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	E <sub>0</sub> , кДж/ моль	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г		Коэф-т разд-я Ar/O <sub>2</sub>
				O <sub>2</sub>	Ar	
ZSM-5	284	0,126	20,69	4,3	3,8	0,9
НЧ Ag/ZSM-5	273	0,127	18,85	2,9	3,1	1,1
НЧ 1Co/ZSM-5	262	0,121	18,28	3,1	6,6	1,3
НЧ 2Co/ZSM-5	274	0,126	17,40	2,1	2,4	1,1

Проведенные исследования свидетельствуют, что модифицирование высококремнистых цеолитов наночастицами переходных металлов позволяет получить сорбенты, обладающие повышенной селективностью к аргону.

## 5.6. Заключение к главе 5

На основе промышленного гранулированного цеолита типа Y без связующих получены гетерогенные катализаторы типа Фентона обладающие активностью в окисления органических красителей пероксидом водорода в широком диапазоне pH. Температура прокаливания цеолитов после ионного обмена в интервале 350-500°C при синтезе катализаторов практически не влияет на активность и устойчивость к вымыванию активного компонента.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии переходные элементы кобальт и железо, введенные в цеолиты типа Y путем ионного обмена находятся в образцах преимущественно в виде ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

В результате сравнительного исследования активности железо- и кобальтсодержащих катализаторов на основе цеолитов типа Y выявлено, что FeHY и CoNaY системы наиболее активны и стабильны в окислении красителей в водных растворах. Однако в целом, кобальт и железо в ионообменной форме в составе цеолитных катализаторов менее устойчивы к вымыванию в раствор во время катализа, по сравнению со шпинельной и оксидной фазами на основе других носителей.

Величина адсорбции органических красителей согласуется с зарядом поверхности цеолита, однако в целом адсорбция не оказывает существенного влияния на процесс окислительной деструкции.

По результатам оптимизации режимных параметров активации цеолитов установлено, что цеолит NaX, модифицированный (активированный) в присутствии 2 об. %  $\text{CO}_2$  в азоте, обладает наибольшей емкостью по азоту. Согласно ИК-спектроскопии, именно в этих условиях имеет место максимальная интенсивность полосы поглощения при  $2516 \text{ см}^{-1}$ , 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. 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 ПП в ИК-спектрах в области  $1500-1380\text{ см}^{-1}$ . Значение коэффициента разделения, рассчитанное как соотношение равновесных емкостей адсорбентов по азоту и кислороду, составило 3,5, в отличие от 2,2 для не модифицированного образца.

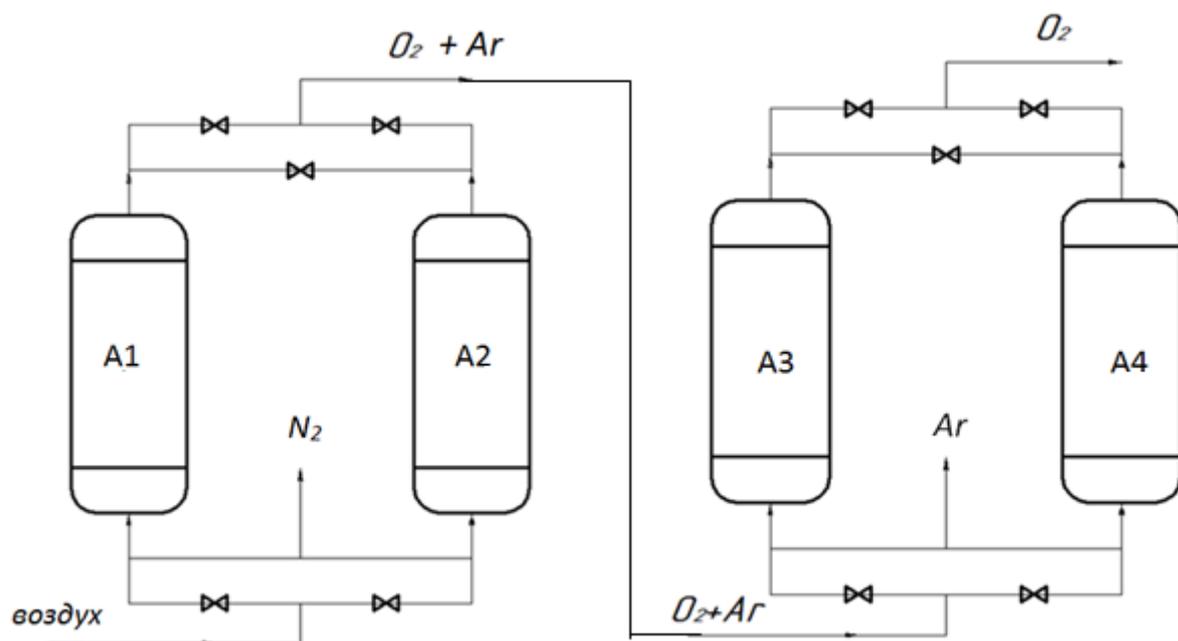
Модифицирование высококремнистых цеолитов наночастицами переходных металлов приводит к увеличению коэффициента разделения смеси аргон-кислород за счет экранирования активных центров сорбции молекул  $\text{O}_2$  и является перспективным методом для получения адсорбентов, селективных к аргону.

### **5.7. Технологические решения процесса получения чистого кислорода сорбционным методом с использованием модифицированных цеолитов**

На основании полученных экспериментальных результатов и оптимизации условий модифицирования цеолитов была разработана принципиальная технологическая схема получения чистого кислорода сорбционным методом, которая заключается в следующем.

Цеолит типа X, предназначенный для селективной сорбции азота предварительно модифицируют в токе азоте, содержащем 2 об.% диоксида углерода при температуре  $400^\circ\text{C}$  и загружают в адсорберы А1 и А2. Разделение воздуха осуществляют методом короткоциклового адсорбции по схеме Скарстрома. Далее кислородо-аргоновая газовая смесь, поступает на разделение поочередно в адсорберы А3 и А4 заполненные 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. 5.19).



**Рис. 5.19.** Схема двухстадийного процесса получения чистого кислорода методом короткоцикловой 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 пористых материалов из природных слоистых алюмосиликатов и их текстурными характеристиками, наиболее значимыми факторами являются: состав исходного сырья, тип гидролизующего агента, температура прокаливания модифицированного 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 пилларирования за счет улучшения характеристик пористой структуры и доступности активного компонента и не зависит от типа вводимого дополнительно катиона переходного металла. Оксидные нанокластеры переходных металлов слабо фиксируются в межслоевом пространстве алюмосиликатов в процессе пилларирования, что приводит к их вымыванию в раствор во время катализа.
4. Установлено, что наиболее существенное влияние на пористую структуру аморфных алюмосиликатных материалов в процессе золь-гель синтеза оказывают тип и структура прекурсоров и темплатов, соотношение алюминия и кремния и условия 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. В результате систематического исследования 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 OH-радикалов не происходит.

8. Разработаны Fe- и Co-содержащие катализаторы на основе нанопористых оксидов алюминия и кремния для гетерогенного процесса типа Фентона и технологии обезвреживания сточных вод, содержащих примеси органические вещества в широком интервале pH.

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.

## Литература

1. Розенгард М.И., Вьюнова Г.В., Исагулянц Г.М. и др. Слоистые алюмосиликаты как катализаторы // Успехи химии. 1988. Т. LVII. Вып. 2. С. 204-227.
2. Тарасевич, Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наука. 1988. 248 с.
3. Геологический словарь: в 2-х томах // Под ред. К.Н.Паффенгольца и др. М.: Недра. 1978. Т.1(А-М). 486 с.
4. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука. 1986. 168 с.
5. Robert A. Smectite-type clay minerals as nanomaterials // Clays and Clay Minerals. 2007. V.50. № 4. P. 411.
6. Klopogge, J.T., Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalyst. // J. of Porous Materials. 1998. V.5. P. 5-41.
7. Clearfield A. Preparation of pillared clays and their catalytic properties in Advanced Catalysts and Nanostructured Materials // Academic Press. 1996. P. 345-394.
8. Арипов Э.А., Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: Фан. 1983. 164 с.
9. Карнаухов, А.П., Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. 1999. 470 с.
10. Мухленов И. П. Технология катализаторов. Л.: Химия. 1989. 272 с.
11. Кормош Е.В. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2009. 177 с.
12. Воловичева Н.А. Сорбционные свойства литиевых форм монтмориллонитсодержащих глин: дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2009. 142 с.

13. Сапронова Ж.А., Гомес М.Ж., Свергузова С.В. Ультрафиолетовая активация природных глин Ангольских месторождений для повышения их сорбционной активности в процессах водоочистки. Белгород: БГТУ. 2015. 158 с.
14. Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М., Интеркалирование атомами и молекулами двумерной графитовой плёнки на металлах. // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. №. 9. с. 72-75.
15. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 302-332.
16. Юрченко В.В., Свиридов А.В., Свиридов В.В, Никифоров А.Ф., Пряничников С.В. Адсорбция стронция на модифицированных слоистых алюмосиликатах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 506-512.
17. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г. и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303-322.
18. Шконда С.Э., Зарождение частиц гидроксида алюминия из кислых растворов его солей. Л.: 1983, 113 с.
19. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2002. 414 с.
20. Горобинский Л.В., Фирсова А.А., Ефимова Н.Н. Pt-содержащие катализаторы окисления СО на основе столбчатых глин // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 402-407.
21. Navalon S., Alvaro M., Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 99. P. 1-26.

22. Herney-Ramirez J., Visente M. A., Madeira L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review // *Applied catalysis B: Environmental*. 2010. V. 98. P. 10-26.
23. Centi G., Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 107. P. 3-15.
24. Gamba O., Moreno S., Molina R. Catalytic performance of Ni-Pr supported on delaminated clay in the dry reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. P. 1540-1550.
25. Tatibouet J. B., Papayannakos N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. // *Comptes Rendus De l'Academie des Scinces – Series IIC – Chemistry*. 2000. V. 3. I. 10. P. 777-783.
26. Katrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. // *Water Research*. 2003. V. 37. I. 5. P. 1154-1160.
27. Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц. Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 1. С. 63-71.
28. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Дашинамжилова Э.Ц. Влияние модифицирования на структурные, кислотные и каталитические свойства слоистого алюмосиликата // *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45. № 4. С. 748-753.
29. Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. V. 59. P. 243–248.
30. Achma R.B., Ghorbel A., Dafinov A. Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 349. P. 20-28.
31. Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A. Strategies for immobilization of manganese on natural clays: catalytic activity in the CWPO of methyl orange // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 104. P. 252-260.

32. Ramirez J.H., Costa C.A., Madeira L.M. Fenton-like oxidation of orange II solution using heterogeneous catalysts based on saponite clay // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 71. P. 44-56.
33. Ramirez J.H., Silva A.M., Vicente M.A. Degradation of Acid 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 101. P. 197-205.
34. Carriazo J., Guelou E., Barrault J. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Fe-Ce from a bentonite: Characterization and catalytic activity. // *Catalysis Today*. 2005. V. 107-108. P. 126-132.
35. Molina C.B., Casas J.A., Zazo J.A. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. // *Chemical Engineering Journal*. 2006. V. 118. P. 29-35.
36. Urrichurto C.M., Carriazo J.G., Osorio C. Spray-drying for the preparation of Al-Co-Cu pillared clays: A comparison with the conventional hot-drying method // *Powder Technology*. 2013. V. 239. P. 451-457.
37. Molina C.B., Pizarro A.N., Gilarrans M.A. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Rh-Al pillared clays // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 160. P. 578-585.
38. Carriazo J.G., Molina R., Moreno S. A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potencial as they are supported on a bentonite // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 334. P. 168-172.
39. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Нуралыев Б., Арбузников В.В. Синтез материала с Na<sup>+</sup> суперионной проводимостью на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пилларированного монтмориллонита // *Письма о материалах*. 2013. Т.3 С. 176-179.
40. Волкова Л. Д., Закарина Н. А., Акурпекова А. К. Крекинг утяжеленных вакуумных газойлей на цеолитсодержащих (НСеУ) пилларированных алюминием монтмориллонитовых и активированных каолиновых глинах // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54, № 1. С. 38-42

41. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Дашинамжилова Э.С. Fe-пиллар глина для очистки сточных вод от органических красителей. // Экология и промышленность России. 2003. №12. С.37-39
42. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., Шапова М.А., Рязанцев А.А., Батоева А.А. Получение, текстурные параметры и адсорбционные свойства Fe-монтмориллонита. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 375-382.
43. Li Y., Lu Y., Zhu X. Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. 132. P.196-201.
44. Tomul F. Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 185-186. P. 380-390.
45. Chen Q. Wu P., Dang Z. Iron pillared vermiculite as heterogeneous photo-Fenton catalysts for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN // Separation and Purification Technology. 2010. V. 71. P. 315-323.
46. Zhou J., Wu P., Dang Z. Polimeric Fe-Zr pillared montmorillonite of Cr(VI) from aqueous solution // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 162. P. 1035-1044.
47. Chen Q., Wu P., Yuayuan L. Heterogeneous photo-Fenton photo degradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 168. P.901-908.
48. Горобинский Л.В., Фирсова А.А., Ефимова Н.Н. Pt-содержащие катализаторы окисления СО на основе столбчатых глин // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 402-407.
49. Горобинский Л.В., Ефимова Н.Н. Фаттахова З.Т. Получение глины со столбцами из оксида и карбоната кальция // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 2. С. 254-256.
50. Carvalho A.P., Martins A., Silva J.M., Pires J.O. Characterization of the acidity of Al- and Zr-pillared clays // Clays and Clay Minerals. 2000. V. 48. №. 5. P. 528-536. 2003. V. 51. N. 3. P. 340-349.

51. Sun Cou M.R., Menduoroz S., Munoz V. Avaluation of the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption // *Clays and Clay Minerals*. 2000. V. 48. N. 5. P. 528-536.
52. Sigunan S., Nisha K., Rekha R., Rahna K.S. Acidity and catalytic activity of rare earth modified Al/Zr pillared clays // *Indian journal of chemistry* // 2000. V. 39. P. 765-768.
53. Ooka C., Yoshida H., Horio M. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 41. P. 313-321.
54. Mei J.G., Yu S.M., Cheng J. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol over delaminated Fe-Ti-PILC employing microwave irradiation // *Catalysis Communication*. 2004. V. 5. P. 437-440.
55. Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Далелханулы О. Стабильность Pt-катализаторов, нанесенных на титановый столбчатый монтмориллонит в изомеризации н-гексана // *Материалы II Всерос. научн. конфер. «Актуальн. проблемы адсорбции и катализа»*. Плѣс: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2017. С. 208-209.
56. Najjar W., Asabou S., Sayadi S. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe) PILC // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 74. P. 11-18.
57. Asabou S., Najjar W., Gargoubi A. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 77. P. 166-174.
58. Asabou S., Najjar W., Bouaziz M. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 183. P.62-69.

59. Giordano G., Perathone S., Centi G. Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts // *Catalysis Today*. 2007. V. 124. P. 240-246.
60. Carriazo J.G., Centeno M.A., Odrizola J.A. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 317. P. 120-128.
61. Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with Al<sub>13</sub>-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 370. P. 7-15.
62. Galeano L. A. Gil A., Vicente M. A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al(Fe-Cu)-intercalating solution on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange // *Applied catalysis B: Environmental*. 2010. V. 100. P. 271-281.
63. Yan L., Xu Y., Yu H. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxyl-aluminum, hydroxyl-iron and hydroxyl-iron-aluminum pillared bentonites // *Journal Hazardous Materials*. 2010. V. 179. P. 244-250.
64. Catrinescu C., Arsene D., Teodosiu C. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays // *Applied catalysis B: Environmental*. 2011. V. 101. P. 451-460.
65. Mojovic Z., Bankovic P. Milutinovic-Nicolic A. Al, Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection // *Chemical Engineering Journal*. 2009. V. 154. P. 149-155.
66. Timofeeva M.N., Khanhasaeva S. Ts., Chesalov Yu. A. Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe-polimeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties // *Applied catalysis B: Environmental*. 2009. V. 88. P. 127-134.
67. Zuo S., Zhou R., Qi C. Synthesis and characterization of aluminum and Al/REE pillared clays and supported palladium catalysts for benzene oxidation // *Journal of Rere Earths*. 2011. V. 29. №. 1. P. 52-57.

68. Акурпекова А.К.1, Джумабаева Л.С.2, Жумадуллаев Д.А.1, Закарина Н.А. Влияние морденита на изомеризующие свойства Pt-катализаторов, нанесенных на Al-Zr-столбчатый монтмориллонит // Материалы II Всерос. научн. конфер. «Актуальн. проблемы адсорбции и катализа». Плѣс: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2017. С. 206-207.
69. Ким О. К., Волкова Л. Д., Закарина Н. А. Пилларированные алюминием и железом слоистые алюмосиликаты в процессах очистки водных растворов от хрома(III) // Башкирский химический журнал. 2011. Том 18. № 3. С. 62-65.
70. Sanabria N.R., Centeno M. A., Molina R. Pillared clays with Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 356. P. 243-249.
71. Carriazo J., Gielou E., Barrault J. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity // Catalysis Today. 2008. 107-108. P. 126-132.
72. Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Talsi E.P. The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe, Cu, Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation // Applied catalysis B: Environmental. 2009. V. 90. P. 618-627.
73. Bankovic P., Milutinovic-Nicolic A. Mojovic Z. Synthesis and characterization of bentonites rich beidellite with incorporated Al or Al-Fe oxide pillars // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 165. P. 247-256.
74. Chevalier S., Franck R., Lambert J.F. Characterization of the porous structure and caching activity of Al-pillared saponites // Applied Catalysis A: General. 1994. V. 110. I. 2. P. 153-165.
75. Belver C., Banares\_Munoz M.A., Vicente M.A. Fe-saponite and impregnated catalysts. I. Preparation and characterization // Applied catalysis B: Environmental. 2004. V. 50. P. 101-112.
76. Rey-Perez-Caballero F.J., Poncelet G. Al-pillared vermiculites: preparation and characterization // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 37. I. 3. P. 313-327.

77. Kojima M., Hartford R., O'Connor C.T. The effect of pillaring montmorillonite and beidellite on the conversion of trimethyl benzenes // *Journal of Catalysis*. 1991. V. 128. I. 2. P. 487-498.
78. Bodu M., Yediler A., Siminiceanu I. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalysts // *Applied catalysis B: Environmental*. 2008. V. 83. P. 15-23.
79. Lurascu B., Siminiceanu I., Vione D. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite // *Water Research*. 2009. V. 43. I. 5. P. 1313-1322.
80. Sum O.S., Feng J., Hu X. Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1 // *Chemical Engineering Science*. 2004. V. 59. P. 5269-5275.
81. Virkutyte J., Varma R. S. Photoinduced catalytic adsorption of model contaminants on Bi/Cu pillared montmorillonite in the visible light range // *Separation and Purification Technology*. 2011. V. 78. P. 201-207.
82. Копылов М.Н., Кириллов А.М., Баев А.К. Образование гидроксокомплексов в системе  $Al^{3+}$ - $Cu^{2+}$ - $NO_3^-$ - $H_2O$  // *Журнал неорганической химии*. 2000. Т. 45. № 5. С.888-891.
83. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
84. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия. 1981. 264 с.
85. Алехина М.Б. Промышленные адсорбенты: учеб. пособие М.:РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 110 с.
86. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А. Практикум по физической химии. Химическая термодинамика и кинетика каталитического диспропорционирования  $H_2O_2$  на цеолите FeZSM-5. Новосибирск. НГУ. 2015. 12 с.
- FeZSM-5 в реакции окислительной деструкции красителей и природой их активных центров // *Журнал прикладной химии*. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 767-774.

87. Кутепов Б.И., Травкина О.С. Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства // Катализ в промышленности. 2011. № 4. С. 42-51.
88. Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Хазипова А.Н. Синтез высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолита Y из каолина // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 406-410.
89. Valkaj K. M., Katovic A., Zrncevic S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 144. P. 663–667.
90. Столярова И.В., Ковбань И.Б., Приходько Р.В., Кушко А.О., Сычев М.В., Гончарук В.В. Взаимосвязь между каталитическим поведением цеолитов FeZSM-5 в реакции окислительной деструкции красителей и природой их активных центров // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 767-774.
91. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А. Нанотехнологии и наноматериалы. Минск: Изд. центр БГУ. 2008. 375 с.
92. Серых А.И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнистых цеолитов. дис... докт. хим. наук. Москва. 2014. 347 с.
93. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Кондратьев Д.А., Бондаренко Т.Н., Рубинштейн А.М., Миначев Х.М. О координации и реакционной способности катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в мордените и ZSM-5 // Кинетика и катализ. 1985. Т. XXVI. № 2. С 409-415.
94. Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C. Fe-exchanged Y zeolite as catalysts for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. V. 48. I. 4. P. 287-294.
95. Neamtu M., Catrinescu C., Kettrup A. Effect of dealumination of iron(III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. V. 51. P. 149–157.

96. Aravindham R., Fathima N.N., Rao J.R., Nair B.U. Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: A potential catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V.138. P.152-159.
97. Taran O.P., Yashnik S. A., Ayusheev A. B., Piskun A. S., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V., Parmon V. N. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 140– 141. P. 506– 515.
98. Sashkina K.A., Labko V.S., Rudina N.A., Parmon V.N., Parkhomchuk E.V. Hierarchical zeolite FeZSM-5 as a heterogeneous Fenton-type catalyst // *Journal of Catalysis*. 2013. V. 299. P. 44–52.
99. Chen A., Ma X., Sun H. Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V.156. I. 1-3. P.568 - 575.
100. Аглиуллин М.Р. Золь-гель синтез мезопористых алюмосиликатов, их применение в олигомеразации олефинов и нитровании фенилиндана. дис... канд. хим. наук. Уфа. 2015. 121 с.
101. Okada K., Yoshizaki H., Kameshima Y., Nakajima A. Porous properties of mesoporous silicas from two silica sources (acid-leached kaolinite and Si-alkoxide) // *Journal of porous materials*. 2010. V. 17. P. 19-25.
102. Witoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Effect of bimodal porous silica on particle size and reducibility of cobalt oxide // *Journal of porous materials*. 2013. V. 20. P. 481-488.
103. Trewyn B.G., Slowing I.I., Giri S., Chen H.T. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and controlled release // *Accounts of chemical research*. 2007. V. 40. № 9. P. 846-853.
104. Ogawa M. Preparation of mesostructured materials from tetramethoxysilane and alkyltrimethylammonium salts and their conversion to porous silica // *Journal of porous materials*. 1999. V. 6. P. 19-24.
105. Santamaria E., Maestro A., Porras M., Gutierrez J.M., Gonzales C. Preparation of structured meso-macroporous silica materials: influence of

- composition variables on material characteristics // Journal of porous materials. 2014. V. 21. P. 263-274.
106. Cantfort O.V., Abid A., Michaux B., Heinrichs B. Synthesis and characterization of porous silica-alumina xerogels // Journal of sol-gel science and technology. 1997. V. 8. P. 125-130.
107. Hernandez C., Pierre A.C. Evolution of the texture and structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels and aerogels as a function of the Si to Al molar ratio // Journal of sol-gel science and technology. 2001. V. 20. P. 227-243.
108. Wang F., Li Z., Liu D., Wang G. Synthesis of magnetic mesoporous silica composites via a modified Stober approach // Journal of porous materials. 2014. V. 21. P. 513-519.
109. Sinko K. Influence of chemical conditions on the nanoporous structure of silicate aerogels // Materials. 2010. V. 3. P. 704-740.
110. Gesser H.D., Goswami P.C. Aerogels and related porous materials // Chemical reviews. 1989. V. 89. P. 765-788.
111. Eng-Poh Ng., Mintova S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity // Microporous and Mesoporous Materials 2008. V. 114. P. 1-26.
112. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка. 1982. 216 с.
113. Nair B.N., Yamaguchi T., Okubo T., Suematsu H. Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes // Journal of Membrane Science. 1997. V. 135. P. 237-243.
114. Moscofian A.S.O., Pires C.T., Vieira A.P., Airoidi C. Removal of reactive dyes using organofunctionalized mesoporous silicas // Journal of porous materials. 2013. V. 20. P. 1179-1188.
115. Rao A.V., Kulkarni M.M. Synthesis and characterization of hydrophobic silica aerogels using trimethylethoxysilane as a co-precursor // Journal of sol-gel science and technology. 2003. V. 27. P. 103-109.

116. Wang J., Klabunde K.J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 48. № 1. P. 151-154.
117. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications// *Chemical Review*. 2002. V. 102. P. 4243-4265.
118. Sarawade P. B., Kim J.-K., Kim H.-K., Kim H.-K. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure // *Applied Surface Science* 2007. V. 254. № 2. P. 574-579.
119. Caputo G., De Marco I., Reverchon E. Silica aerogel-metal composites produced by supercritical adsorption // *Journal of Supercritical Fluids*. 2010. V. 54. № 2. P. 243-249.
120. Olalekan A.P., Dada A.O., Adesina O.A. Review: Silica Aerogel as a Viable Absorbent for Oil Spill Remediation // *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*. 2014. V. 4. P. 122-131/
121. Aguado J., Escoda J.M., Castro M. C., Paredes B. Sol-gel synthesis of mesostructured  $\gamma$ -alumina template by cationic surfactants // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. V. 83. P. 181-192.
122. Naik B., Ghosh N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials // *Recent Patents on Nanotechnology*. 2009. V. 3. P. 213-224.
123. Виноградов В. В. Синтез мезопористых каталитически активных наноархитектур на основе оксида алюминия. Дисс. канд. хим. наук, 2010. Иваново. 117 С.
124. Hartmann S., Sachse A., Galarneau A. Challenges and Strategies in the Synthesis of Mesoporous Alumina Powders and Hierarchical Alumina Monoliths // *Materials*. 2012. V. 5. P. 336-349.
125. Иванова А. С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение // *Канетика и катализ*. 201. Т. 53, № 4. С. 446–460.
126. Dalai A., Davis B. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 348. P. 1–15.

127. Cabrera B., Haskouri J., Alamo J., Beltrun A. Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes // *Advanced materials*. 1999. V. 11. No. 5. P. 379-381.
128. Aguado J., Escola J.M., Castro M.C. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 128. P. 48-55.
129. Wang J., Bokhimi X., Morales A. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalysts // *Journal of Physical Chemistry B*. 1999. V. 103. P. 299-303.
130. Yuan Q., Yin A., Luo C. Facile synthesis of ordered mesoporous  $\gamma$ -aluminas with high thermal stability // *Journal of Amer. Chemical Soc.* 2008. V. 130. P. 3465–3472.
131. Li J., Li W., Bian S. Synthesis and formation of alumina whiskers from hydrothermal solution // *Journal of Mater. Science*. 2010. V. 45. P. 177-181.
132. Xiaoqin S., Chen Y., Liang Z., Zhongding L. Mesoporous Alumina Microfibers In Situ Transformation from AACH Fibers and the Adsorption Performance // *Journal of Nanomaterials*. 2014. V. 2014. P. 1-6.
133. Zhang Z., Hicks R., Paul T., Pinnavaia T. Mesostructured Forms of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Journal of Amer. Chemical Soc.* 2002. V. 124. No.8. P. 1592–1593.
134. Niesz K., Peidong Yang P., Somorjai G. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina // *Chemical Communications*. 2005. P. 1986–1987.
135. Бутман М.Ф., Кочкина Н.Е., Михайлова А.Е., Овчинников Н.Л., Кнотько А.В. Получение волокон оксида алюминия биотемплатным методом при контролируемом гидролизе солевого прекурсора // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. №. 5. С. 47-53.
136. Zhang Z., Bai P., Xu B. Synthesis of mesoporous alumina TUD-1 with high thermostability // *Journal of porous materials*. 2006. V. 13. P. 345-250.

137. Zhang W., Pinnavaia, T.J. Rare earth stabilization of mesoporous alumina molecular sieves assembled through an NI pathway // *Chemical Communications*. 1998, V. 5. P. 1185–1186.
138. Nampi P. P., Moothetty P., Berry F. J., Mortimer M., Dalton K. G. W. Aluminosilicates with varying alumina–silica ratios: synthesis via a hybrid sol–gel route and structural characterization // *Dalton Transactions*. 2010. V.39. P.5101–5107.
139. Okada K., Tomita T., Yasumori A. Gas adsorption properties of mesoporous  $\gamma$ -Alumina prepared by a selective leaching method // *Journal of Materials Chemistry*. 1998. V.8. P.2863–2867.
140. Hietala S. L. Hietala S. L., Smith D. M., Brinker C. J., Hurd A. J., Carim A. H. Structural studies of anomalous behavior in the silica-alumina gel system // Dando N. J. // *Journal of American Ceramic Society*. 1990. V.73. P.2815–2821.
141. Pramanik P., Saha S.K. A novel technique for the preparation of gels and powders of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system by the sol-gel method // *Journal of Materials Science Letters*. 1992. V.11. P.311–312.
142. De Witte B.M., Uytterhoeven J.B. Acid and alkaline sol-gel synthesis of amorphous aluminosilicates, dry gel properties, and their use in probing sol phase reactions // *Journal of Colloid Interface Science*. 1996. V.181. P.200–207.
143. De Witte B.B., Aemouts K., Uytterhoeven J.B. Aging of aluminosilicate and silica gels in aqueous solutions of various pH and Al content, a textural and structural evaluation // *Microporous Materials*. 1996. V.7. P.97–108.
144. Okada K., Tomita T., Kameshima Y., Yasumori A., MacKenzie J.D. Effect of preparation conditions on the porous properties of coprecipitated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  xerogels synthesized from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethyl-orthosilicate // *Microporous Mesoporous Materials*. 2000. V.37. P.355–364.
145. La Parola V., Deganello G., Scire S., Veneziab A.M. Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates // *Journal Solid State Chemistry*. 2003. V.174. P.482–488.

146. Bandoz T.J., Lin C., Ritter J.A. Porosity and surface acidity of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  xerogels // *Journal Colloid Interface Science*. 1998. V.198. P. 347–353.
147. Okada K., Tomita T., Kameshima Y., Yasumori A., MacKenzie J. D. Porous properties of coprecipitated  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  xerogels prepared from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate // *Journal Materials Chemistry*. 1999. V. 135. P. 1307–1312.
148. Vit Z., Solcova O. Synthesis and properties of mesoporous silica–alumina with narrow pore size distribution obtained without use of pore-regulating agents // *Microporous Mesoporous Materials*. 2006. V.96. P.197–204.
149. Snel R. Control of the porous structure of amorphous silica-alumina // *Applied Catalysis*. 1984. V.12. I. 2. P.189–200.
13. Rizzo C.C., Carati A., Barabino C., Perego C., Bellussi G. Influence of pH in mesoporous silica aluminas (MSA) synthesis / // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2002. V.144. P.625–632.
150. Hsi C.S., Yen F.S., Chang Y.H. Characterization of co-precipitated  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  gels / // *Journal of Materials Science*. 1989. V.24. I.6. P.2041–2046.
151. Okada K., Tomita T., Kameshima Y., Yasumori A. Thermal stability of coprecipitated  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  xerogels prepared from aluminium nitrate nonahydrate and tetraethylorthosilicate // *Journal Ceramic Society of Japan*. 2000. V.108. P.122–127.
152. Okada K., Tomita T., Kameshima Y., Yasumori A., MacKenzie J. D. Surface acidity and hydrophilicity of coprecipitated  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  xerogels prepared from aluminium nitrate monohydrate and tetraethylorthosilicate // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. V.219. P.195–200.
153. Matsumoto Y., Matsumoto Y., Mita K., Hashimoto K., Tokoroyama T. Preparation of silica-alumina catalyst by the sol-gel method and its activity for the Diels-Alder reaction of isoprene and acrylaldehyde // *Applied Catalysis A: General*. 1995. V.131. I.1. P.1–6.

154. Ishihara A. Reactivity of amorphous silica-alumina prepared by the sol-gel method as a matrix in catalytic cracking catalysis // *Surveys from Asia*. 2012. V.16. I.1. P.36–47.
155. Yoldas B.E. Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1993. V.1. I.1. P.65–77.
156. Colomban P., Vendange V. Sintering of alumina and mullites prepared by slow hydrolysis of alkoxides: the role of the protonic species and pore topology // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992. V.147-148. P.245–250.
157. Miller J.B., Ko E.I. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method // *Catalysis Today*. 1997. V.35 P.269–292.
158. Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F. Chemical modification of alkoxide precursors // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. V.100. P.65–76.
159. Li D.X., Thomson W.J. Mullite formation kinetics of a single-phase gel // *Journal American Ceramic Society*. 1990. V.73. P. 964–969.
160. Colomban Ph., Vendange V. Sintering of alumina and mullites prepared by slow hydrolysis of alkoxides: the role of the protonic species and pore topology // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992. V.147. P.245–250.
161. Yoldas B.E., Partlow D.P. Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoxides and resultant ultra- and microstructural effects // *Journal Materials Science*. 1988. V.23. P.1895–1900.
162. Irwin A.D., Holmgren J.S., Jonas J.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR study of sol-gel derived aluminosilicates and sodium aluminosilicates // *Journal Materials Science*. 1988. V.23. P.2908–2912.
163. Шалбак А. Сравнительное исследование процессов обесцвечивания и деструкции красителей. Диссер. канд. хим. наук. Иваново. 2010. 149 с.
164. Лихачев Н.И., Ларин И.И., Хаскин С.А. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика. М.: Стройиздат, 1981. 639 с.

165. Скопинцев В.Д. Оксидирования алюминия и его сплавов. М.: РХТУ. 2015. 120 с.
166. Мухин В.М., Клушин В.Н., Тарасов А.В. Активные угли России М.: Металлургия. 2000. 352 с.
167. Милютин В.В., Алехина М.Б., Рябчиков Б.Е. Современные методы очистки техногенных сточных вод от токсичных примесей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. 132 с.
168. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Издательство Н.Ф. Бочкаревой. 2007. 800 с.
169. Poyatos J. M., Munio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art // *Water, Air, and Soil Pollutions*. 2010. V. 205. № 1-4. P. 187-204.
170. Andreozzi R. Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery // *Catalysis Today*. 1999. V 53. P. 51-59.
171. Патент РФ 2480424 С2. Способ глубокой очистки сточных вод от красителей. Панов В.П., Сизов А.В. Заявл. 10.06.2011. Оpubл. 20.12.2012. Бюл. № 12. 7 с.
172. Патент РФ 2348585 С1. Способ очистки воды от органических веществ. Ремез В.П. Заявл. 6.11.2007. Оpubл. 10.03.2009. Бюл. № 7. 5 с.
173. Патент РФ 2394777 С1. Способ очистки воды от органических загрязнителей озоном в присутствии катализатора. Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Шабалина А.В. Заявл. 23.03.2009. Оpubл. 20.07.2010. Бюл. № 20.6 с.
174. Патент РФ 2404930 С1. Способ очистки сточных вод от красителей. Исаев А.Б., Алиев З.М., Закаргаева Н.А. Заявл. 27.11.2010. Оpubл. 27.11.2010. Бюл. № 33. 5 с.
175. Патент РФ 2502682С1. Способ очистки воды. Хангильдин Р.И., Фаттахова А.М., Шарафутдинова Г.М. Заявл. 10.05.2012. Оpubл. 27.12.2013. Бюл. № 36. 7 с.

176. Hofmann J., Freier U., Wecks M., Hohmann S. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with  $H_2O_2$  // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 70. P. 447-451.
177. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинев: Штинца. 1983. 272 с.
178. Sotelo J. L., Ovejero G., Martinez F. Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solution over a  $LaTi_{1-x}Cu_xO_3$  perovskite catalysts. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 47. I. 4. P. 281-294.
179. Sanino D., Variano V., Ciambelli P. Structured catalysts for photo-Fenton oxidation of acetic acid // *Catalysis Today*. 2011. V. 161. P. 255-259.
180. Costa R., Lelis M., Oliveira L. Novel active heterogeneous Fenton system, based on  $Fe_{3-x}M_xO_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $M^+$  species on the reactivity toward  $H_2O_2$  reaction // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. v. 129. i. 1-3. p. 171-178.
181. Martins R., Amaral-Silva N., Quinta-Ferreira R. Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. P. 135-144.
182. Phadfi T., Piquemal J., Sigard L. Polyol-made  $Mn_3O_4$  nanocrystals as efficient Fenton-like catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 386. P. 132–139.
183. Chen F., Shen X., Wang Y.  $CeO_2/H_2O_2$  system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7 // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 121–122. P. 223–229.
184. Zhao B., Shi B., Zhang H. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of H-acid in aqueous solution with  $TiO_2-CeO_2$  and  $Fe/TiO_2-CeO_2$  catalysts // *Desalination*. 2011. V. 268. P. 55–59.
185. Deshpande P., Jain D., Madras G. Kinetics and mechanism for dye degradation with ionic Pd-substituted ceria // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 395. P. 39–48.

186. Shi P., Su R., Zhu S. Supported cobalt oxide on grafpene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 229-230. P. 331-339.
187. Таран О.П., Аюшеев А.Б., Огородникова О.Л., Просвирин И.П., Исупова Л.А. Перовскитоподобные катализаторы типа  $\text{LaBO}_3$  (B=Cu, Fe, Mn, Co, Ni) для глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода // *Журнал Сибирского федерального ун-та. Серия: Химия*. 2013. Т. 6. № 3. С. 266.
188. Dukkanci M., Gunduz G., Yilmaz S. et al. Characterization of catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 95. P. 270.
189. Kurian M., Nair D. On the efficiency of cobalt zinc ferrite nanoparticles for catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. V. 2. P. 63-69.
190. Патент РФ 2347611 С1. Катализатор и гетерогенный фотокаталитический процесс Фентона для очистки сточных вод. Саннино Д., Чиамбелли П., Ричарди М., Исупова Л.А. Заявл. 5.07.2007. Оpubл. 27.02.2009. Бюл. № 6. 12 с.
191. Taran O. P., Ayusheev A. B., Ogorodnikova O. L., Prosvirin I. P., Isupova L. A. Parmon V. N. Perovskite-like catalysts  $\text{LaBO}_3$  (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 180. N. P. 86-93.
192. Патент РФ 2366617 С1. Способ очистки сточных вод от тиоцианатов. Цибилова Б.А., Батоева А.А. Заявл. 16.05.2008. Оpubл. 10.09.2009. Бюл. № 25. 5 с.
193. Prucek R., Hermanek M., Zbolil R. An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation—A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 366. P. 325–332.

194. Caudo S., Genovese C., Perathoner S. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with  $H_2O_2$  // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 107. P. 46-57.
195. Liu Y., Sun D. Effect of  $CeO_2$  doping on catalytic activity of  $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of azo dyes // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V. 143. P. 448-454.
196. Bautista P., Mohedano A., Medendez N., Casas J.A., Rodriguez J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts // *Catalysis Today*. 2010. V. 151. P. 148-152.
197. Li Z., Sheng J., Wang Y., Xi Y. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension // *Journal of Hazardous Materials* 2013. V. 254-255. P. 18-25.
198. Muthukumari B., Selvam K., Muthuvel I., Swaminathan M. Photoassisted hetero-Fenton mineralization of azo dyes by Fe(II)- $Al_2O_3$  catalysts // *Chemical Engineering Journal*. 2009. V. 153. P. 9-15.
199. Alvarez P.M., Bertran F.J., Pocosteles J.P., Masa F.J. Preparation and structural characterization of Co/ $Al_2O_3$  catalysts for the ozonation of pyruvic acid // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 72. P. 322-330.
200. Munoz M., Pedroa Z., Menendez N., Casasa J., Rodriguez J. J. A ferromagnetic  $\gamma$ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 136–137. P. 218–224.
201. Panda N., Sahoo H., Mohaparta S. Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous  $Fe_2O_3-SiO_2$  composite // *Journal of Hazardous Materials* 2011. V. 185. P. 359-365.
202. Liu T., You H., Chen Q. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)- $SiO_2$  catalyst // *Journal of Hazardous Materials*, 2009, № 162, p. 860-5-865.

203. Martinez F., Calleja G., Melero J.A. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 70. P. 452-460.
204. Melero J.A., Calleja G., Martinez F. Nanocomposite of crystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet peroxide oxidation processes // *Catalysis Communication*. 2006. V. 7. P. 478-483.
205. Martinez F., Melero J. A., Botas J. A., Pariente M. I., Molina R. Treatment of Phenolic Effluents by Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 Extruded Catalyst in a Fixed-Bed Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 2007. i. 46. P. 4396-4405.
206. Zhong X., Barbier J., Duprez D., Zhang H., Royer S. Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: Effect on the activity for the CWPO of phenol reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 121– 122. P. 123– 134.
207. Adam F., Andas J., Rahman I.A. A study on the oxidation of phenol by heterogeneous iron silica catalyst // *Chemical Engineering Journal* 2010. V. 165. P. 658-667.
208. Соловьева А.А., Лебедева О.Е. Использование гетерогенных систем для окислительно-деструктивной очистки сточных вод, содержащих нитропроизводные фенола // *Вода: Химия и экология*. 2011. №12. С. 63-66.
209. Timofeeva M.N., Malyshev M.E., Panchenko V.N. FeAl<sub>12</sub>-Keggin type cation as an active site source for Fe,Al-silica mesoporous catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 95. P. 110-119.
210. Melero J.A., Calleja G., Martinez F. Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton-like processes // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004. V. 74. P. 11-16.
211. Hia M., Chen C., Long M. Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 145. P. 217-223.

212. Xiang L., Royer S., Zhang H. Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: A comparison between impregnation and co-condensation routes // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 172. P. 1075-1084.
213. Lee B.S., Huang L.C., Hong C.Y. Synthesis of metal ion–histidine complex functionalized mesoporous silica nanocatalysts for enhanced light-free tooth bleaching // *Acta Biomaterials*. 2011. V. 7. P. 2276-2284.
214. Hanna K., Kone T., Medjahdi G. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation // *Catalysis Communication*. 2008. V. 9. P. 955-959.
215. Shukla P., Sun H., Wang S. Nanosized  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  for heterogeneous oxidation of phenolic contaminants in waste water // *Separation And Purification Technology*. 2011. V. 77. P. 230-236.
216. Chalina S., Bhattacharya K. Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 150. P. 728-736.
217. Xia M., Long M., Yang Y. A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 110. P. 118-125.
218. Crowther N., Larachi F. Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 46. P. 293-305.
219. Lim H., Lee J., Kim J., Yoon J., Hyeon T. Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles in alumina coated mesoporous silica // *Chemical Communications*. 2006. P. 463-465.
220. Kasiri M.B., Aleboye H., Aleboye A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. V. 84. I. 1-2. P. 9-15.
221. Kondru A.K., Kumar P., Chand S. Catalytic wet peroxide oxidation azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst // *Journal of Hazardous Materials*, 2009. V. 51. I. 1. P.149-157.

222. Hassan H., Hameed B.H. Oxidative decolorization of Acid Red 1 solution by Fe-zeolite Y type catalysts // *Desalination*. 2011. V. 276. P 45-52.
223. Kasjic H., Loncaric B. A., Koprivanac N., Papic S. Fenton type processes for minimization of organic content in colored wastewaters. Part II: Combination with zeolites // *Dyes and Pigments*. 2007. V. 74. P. 388-395.
224. Ratnasamy P., Srinivas D. Selective oxidations over zeolite- and mesoporous silica-based catalysts: selected examples // *Catalysis today*. 2009. V. 141. P. 3-11.
225. Atheel H.A., Ahmad Z.A., Norli I. Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO<sub>2</sub> for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V.233-234. P. 184-193.
226. Maryin L, Rachea, Garciaa A. R., Zea H. R., Adrian M.T., Madeirac L. M. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 192-200.
227. Melian – Cabrera I., Kapteijn F., Moulijn J.A. Innovations in the synthesis of Fe-exchanged-zeolites // *Catalysis Today*. 2005. V.110. P.255-263.
228. Gonzalez-Olmos R., Holzer F., Kopinke F.-D., Georgi A. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V.398. P.44-53.
229. Najjar W., Azabou S., Sayadi S., Gourbal A. Screening of Fe-BEA catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of crude olive mill wastewater under mild conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. V.88. P.299-304.
230. O'Brien J., O'Dwyer T.F., Curtin T. A novel process for the removal of aniline from wastewaters // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V.159. I. 2-3. P.476-782.
231. Martins M.D.R.S., Martins A., Alegria E.C.B.A., Carvalho A.P., Pombeiro A.J.L. Efficient cyclohexane oxidation with hydrogen peroxide catalysed by a C-scorpionate iron(II) complex immobilized on desilicated MOR zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 464– 465. P. 43– 50.

232. Adam F., Wong J.T., Ng E.P. Fast catalytic oxidation of phenol over iron modified zeolite L nanocrystals // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 214. P 63–67.
233. Tekbas M., Yatmaz H.C., Bektas N. Heterogeneous photo – Fenton oxidation of reactive azo dye solution using iron exchange zeolite as a catalyst // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V.115. I.3. P.594-602.
234. Gligora D., Maicaneanub A., Walcariusc A. Iron-enriched natural zeolite modified carbon paste electrode for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection // *Electrochimica Acta* . 2010. V. 55. P. 4050–4056.
235. Nezamzadeh-Ejhih A., Amiri M. CuO supported clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol // *Powder Technology*. 2013. V. 235. P. 279–288.
236. El-Behy Z.M., Mohamed M.M., Zidan F.I. Photo-degradation of acid green dye over Co-ZSM-5 technique // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V.153. P. 364-371.
237. Shukla P., Wanga S., Singh K., Anga H.M., Tade M. O. Cobalt exchanged zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxymonosulphate // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. P.163–169.
238. Dukkancı M., Guduz G., Yılmaz S., Yaman Y.C., Prihod'ko R.V., Stolyarova I.V. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 95. P. 270–278.
239. Chen Y., Li G., Yang F., Zhang S.M. Mn/ZSM-5 participation in the degradation of cellulose under phosphoric acid media // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96. P. 863-869.
240. Alwash A. H., Abdullah A. Z., Ismail N. Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO<sub>2</sub> for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 233– 234. P. 184– 193.

241. Pierella L. B., Saux C., Caglieri S. C., Bertorello H. R., Bercoff P. G. Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 347. P. 55–61.
242. Prihod'ko R., I. Stolyarova, Gunduz G., Taran O., Yashnik S., Parmon V., Goncharuk V. Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide oxidation. Degradation of Rodamine G dye // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 104. P. 201–210.
243. Aleksic M., Kusic H., Koprivanac N., Leszczynska D., LoncaricBozic A. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs // *Desalination*. 2010. V. 257. P. 22–29.
244. Valkaj K. M., Katovic A., Zrncevic S. Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V. 144. P. 663–667.
245. Dukkancı M., Gunduz G., Yilmaz S., Prihod'ko R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis // *Journal of Hazardous Materials* 2010. V. 181. P. 343–350.
246. Gonzales-Olmos R., Roland U., Toufar H., Kopinke F.D., Georgi A. Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. V. 89. P. 356–364.
247. Santos V.P., Pereira M.F., Faria P.C., Orfao J.J. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons // *Journal of Hazardous Materials* 2009. V. 162. P. 736-742.
248. Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A. F. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 65. P. 261-268.
249. Duarte F., Maldonado-Hodar F.J., Perez-Cadenas A.F. Madeira L.M. Fenton-like degradation of azo-dye orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. V. 85. P. 139-147.

250. Dhaouadi A., Adhoum N. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 97. P. 227-235.
251. Zazo J.A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A. Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO // *Catalysis Today*. 2009. V. 143. i. 3-4. P 341-346.
252. Quintanilla A., Fraile A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J. Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst // *Journal of Hazardous Materials* 2007. V. 146. P. 582-588.
253. Ramirez J.H., Maldonado-Hodar F.J., Perez-Cadenas A.F. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. V. 75. P. 312-323.
254. Ray A., Faraldos M., Casas J.A., Zazo J.A. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. V. 86. P. 69-77.
255. Subbaramiah V., Srivastava V.C., Mall I.D. Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15 // *Journal Hazardous Materials*. 2013. V. 248-249. P. 244-250
256. Taran O. P., Zagoruiko A. N., Ayusheev A. B., Yashnik S. A., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V. Parmon V. N. Cu and Fe-containing ZSM-5 zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants: reaction kinetics // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. V. 41. N. 12. P. 9521-9537.
257. Pestunova O. P., Elizarova G. L., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Parmon V. N. Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts // *Catalysis Today*. 2002. V. 75. N. 1-4. P. 219-225.
258. Taran O. P., Zagoruiko A. N., Ayusheev A. B., Yashnik S. A., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V. Parmon V. N. Cu and Fe-containing ZSM-5 zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants: reaction

- kinetics // *Research on Chemical Intermediates*. 2015. V. 41. N. 12. P. 9521-9537.
259. Патент РФ 2256498 С1. Катализатор, способ его приготовления и способ полного окисления фенола. Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц., Рязанцев А.А., Бадмаева С.В. А. Заявл. 09.06.2004. Оpubл. 20.07.2005. Бюл. № 20. 7 с.
260. Патент RU 2430890 С1. Способ очистки сточных вод от азокрасителей. Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц. Заявл. 26.01.2010. Оpubл. 10.10.2011. Бюл. № 28. 6 с.
261. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: Колос С. 2009. 183 с.
262. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption: пат. 2944627 США. МКИ<sup>3</sup> B01D 53/04.
263. Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Process. Boston: Butterworths. 1987. 353 p.
264. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: Wiley. 1984. 433 p.
265. Castle W.F. Procèdes commerciaux de separation des gaz de l'air // *Bull. Instr. Int. froid*. 1999. V. 79. № 5. P. 4-20.
266. Acharya D.R., Jain R. Recent advances in molecular sieve unit design for air separation plants // *Separation Science And Technology*. 1995. V. 30. № 18. P. 3489-3507.
267. Шумяцкий Ю.И. Типы и принципы организации безнагревных адсорбционных процессов очистки и разделения газовых смесей // *Химическая промышленность сегодня*. 1989. №8. С. 586-590.
268. Apparatus for preparing oxygen from air. Bancroft George H. патент 3687634 США. МКИ COI B 13/02.
269. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционный процесс как единое целое. *Химическая промышленность*. 1988. №8. С. 490-493.

270. Алехина М.Б., Конькова Т.В. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. 2011. №2. С. 67-74.
271. Kington J.L., Maclead A.C. Heats of sorption of gases in chabasites energetic heterogeneity and the role of quadrupoles in sorption // Transaction Faraday Society. 1959. V. 55. № 10. P. 1799-1814.
272. Tyagi B., Chuclasama C.D., Jasra R. V. Separation of oxygen and nitrogen from air by molecular sieve adsorbents // Journal of Indian Chemical Society 2001. V. 78. P. 551-563.
273. Kumar R. Vacuum Swing Adsorption Process for Oxygen Production – A Historical Perspective // Separ. Sci. and Technol. 1996. V. 31. № 7. P. 877-893.
245. Получение газа, богатого кислородом: заявка 54-54989. Япония. МКИ С 01В 13/02.
274. Oxygen enrichment system for medical use: патент 4222750 США. МКИ В01D 53/04.
275. Acharya D.R., Jain R. Recent advances in molecular sieve unit design for air separation plants // Separation Science and Technology. 1995. V. 30. № 18. P. 3489-3507.
276. Jasra R.V., Choudary N.V., Bhat S.G.T. Separation of gases by pressure swing adsorption // Separation Science and Technology. 1991. V. 26. № 70. P. 885-930.
277. Алехина М.Б. Адсорбция азота и кислорода на ионообменных формах синтетического морденита // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 9. С. 37-40.
278. Process for Separating Nitrogen from Mixtures Thereof with Less Polar Substances: Патент 4.859.217 США, МКИ В01D 053/04.
279. Baksh M.S.A., Kikkinides E.S. and Yang R.T. Lithium Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation // Separation Science and Technology. 1992. V. 27. № 3. P. 277-294.

280. Nitrogen Adsorption With a Divalent Cation Exchanged Lithium X-Zeolite: пат. 5.258.058. США, МКИ B01D 53/04.
281. Adsorptive separation of nitrogen from other gases: патент 5.464.467. США, МКИ B 01 D 53/047.
282. Nitrogen adsorption with highly lithium-exchanged X-zeolites with low silicon/aluminum ratio: патент 5.268.023. США. МКИ B01D 53/04.
283. Adsorbant zeolitique amelioré pour la separation des gaz de l'air et son procede d'obtention: заявка 2.766.476 Франция. МПК 6 C 01 B 39/22, B 01 J 20/18.
284. Mixed ion-exchanged zeolites and processes for the use thereof in gas separation: патент 5.174.979 США, МКИ C01B033/34, B01D053/04.
285. Coe C.G. Structural Effects of the Adsorptive Properties of Molecular Sieves for Air Separation // Access in Nanoporous Materials. N.Y.: Plenum Press. 1995. P. 213–229.
286. Rege U.S., Yang R.T. Limits for Air Separation by Adsorption with LiX Zeolite // Industrial Engineering Chemistry Research. 1997. V. 36. № 12. P. 5358–5365.
287. Kazansky V.B., Bülow M., Tichomirova E. Specific Sorption Sites for Nitrogen in Zeolites NaLSX and LiLSX // Adsorption. 2001. № 7. P. 291–299.
288. Алехина М.Б., Шумяцкий Ю.И. Адсорбция макрокомпонентов воздуха на ионообменных формах цеолитов типа X // Технология неорганических веществ: сб науч. тр. Вып. 180 / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2002. С. 84-96.
289. Костина М.Н., Алехина М.Б. Влияние условий предварительной подготовки и хранения цеолитов NaX и LiX на их равновесную адсорбционную емкость по азоту и кислороду // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. Т. XXII. № 9. / РХТУ им. Д. И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2008. С. 79-82.
290. Алехина М.Б., Шумяцкий Ю.И. Метастабильное состояние низкокремнистых цеолитов типов А и X и его проявления при адсорбции

- азота и CO<sub>2</sub> // Тезисы докладов 5-ой Всерос. цеолитной конф. 2008 С. 133-134.
291. Алехина М.Б., Семенов Г.М. Цеолитная вода и ее влияние на адсорбцию азота и кислорода цеолитами типа X // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 2. С. 12-17.
292. Ссори́на Ю.Г. Адсорбция азота и кислорода на цеолитах типа X, содержащих катионы элементов I и II групп периодической системы: применительно к процессам адсорбционного разделения воздуха: дис. ... канд. хим. наук. Москва. 2001. 307 с.
293. Алёхина М.Б. Свойства и особенности поведения микропористых адсорбентов (цеолитов и активных углей), предназначенных для новых процессов очистки и разделения газов: дис. ... докт. хим. наук. Москва. 2006. 115 с.
294. Степанова М.А. Выбор газа для лазерной резки металла // Специализированный журнал РИТМ. 2012. Т. 72. № 4. С. 102-104.
295. Verma S.K., Nakayama Y., Walker P.L. Effect of temperature on oxygen-argon separation on carbon molecular sieves // Carbon. 1993. № 3. P. 533-534.
296. Rege S.U., Yang R.T. Kinetic separation of oxygen and argon using molecular sieve carbon // Adsorption. 2000. № 6. P. 15-22.
297. Xu Jin, Malek A., Farooq S. Production of argon from an oxygen-argon mixture by pressure swing adsorption // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. № 16. P. 5775-5787.
298. Sunil A.P., Jince S., Raksh V.J. Adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in mono-, di-, and trivalent cation-exchanged zeolite mordenite // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44. № 17. P. 6856-6864.
299. Pressure swing adsorption system to purify oxygen: патент. 5.226.993 США, МКИ B01D 53/04.
300. Григорян Ф. А. Изучение адсорбции кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60. № 3. С. 446-451.

301. Григорян Ф. А. Изучение адсорбционных свойств смеси  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $CH_4$  на природных и модифицированных морденитах Ширака хроматографическим методом // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60. № 5. С. 934-938.
302. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов // Ионный обмен. М.: Наука.1981. С. 45-63.
303. Мишин И.В., Клячко-Гурвич А.Л., Бруева Т.Р., Рубинштейн А.М. О методе увеличения адсорбционной емкости натриевой формы морденита. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1972. № 10. С. 2370.
304. Sebastian J., Jastr R.V. Anomalous adsorption of nitrogen and argon in silver exchanged zeolite A // The Royal Society of Chemistry. Chemical Communication. 2003. P. 268-269.
305. Sebastian J., Jastr R.V. Sorption of nitrogen, oxygen, and argon in silver-exchanged zeolites // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44. № 21. P. 8014.
306. Argon/oxygen selective X-zeolite. US6432170 B1 патент. США, МКИ B01D53/047.
307. Anson A., Kuznicki S. M., Kuznicki T., Haastrup T., Wang Y., Lin Christopher C. H., Sawada J. A., Eyring E. M., Hunter D. Adsorption of argon, oxygen and nitrogen on silver exchanged ETS-10 molecular sieve // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V. 109. № 1-3. P. 577-580.
308. Shi M., Kim J., Sawada J. A., Lam J., Sarabandan S., Kuznicki T. M., Kuznicki S. M. Production of argon free oxygen by adsorptive air separation on Ag-ETS-10 // AIChE Journal. 2013. 59. № 3. P. 982-987.
309. Ranjeet Kaur Singh, Paul Webley. Adsorption of  $N_2$ ,  $O_2$ , and Ar in potassium chabazite // Adsorption. 2005. 11. № 11. P. 173-177.
310. Yang R.T., Baksh M.S.A. Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation // AIChE Journal. 1991. V.37. i. 5. P. 679-686.

311. Molinard A., Vansant E. F. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays // *Adsorption*. 1995. № 1. P. 49-59.
312. Zhu H.Y., Lu G.Q. Pore structure tailoring of pillared clays with cation doping techniques // *Journal of Porous Materials*. 1998. 5. № 5. P. 227–239.
313. Zhang J., Singh R., Webley P. Alkali and alkali-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO<sub>2</sub> capture // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 111. P. 478-487.
314. Zakal A., Mayerova J., Kubu M. Adsorption of carbon dioxide on high-silica zeolites with different framework topology // *Topics in Catalysis*. 2010. V. 53. P. 1361-1366.
315. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO<sub>2</sub> on zeolites at moderate temperatures // *Energy and fuels*. 2005. V. 19. P. 1153-1159.
316. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.
317. Li G., Xiao P., Webley P., Zhang J. Capture of CO<sub>2</sub> from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X // *Adsorption*. 2008. V. 14. P. 415-422.
318. Loganathan S., Tikmani M., Edubilli S., Mishra A., Ghoshal A. CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 256. P. 1–8.
319. Kamarudin K.S.N., Alias N. Adsorption performance of MCM-41 impregnated with amine for CO<sub>2</sub> removal // *Fuel Processing Technology*. 2013. V. 106. P. 332–337.
320. Heydari-Gorji A., Sayari A. CO<sub>2</sub> capture on polyethylenimine-impregnated hydrophobic mesoporous silica: Experimental and kinetic modeling // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 173. № 1. P. 72–79.
- 321 Wang L. Amine-modified ordered mesoporous silica: The effect of pore size on CO<sub>2</sub> capture performance // *Applied Surface Science*. 2015. T. 324. P. 286–292.

322. Yan X., Zhang L, Zhang Y., Yang G, Zifeng Yan Z. Amine-modified SBA-15: effect of pore structure on the performance for CO<sub>2</sub> capture // Industrial engineering chemistry research. 2011. V. 50. i. 6. P. 3220–3226.
323. Linneen N., Pfeffer R., Lin Y.S. CO<sub>2</sub> capture using particulate silica aerogel immobilized with tetraethylenepentamine // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. V. 176. P. 123–131.
324. Tahari M Hakim A., Hisham M., Ambar M. Modification of Porous Materials by Saturated Fatty Amine as CO<sub>2</sub> Capturer // International Journal of Chemical Engineering and Applications. 2015.V. 6. i. 6. P. 395-400.
325. Chen Y.-H., Lu D.-L. Amine modification on kaolinites to enhance CO<sub>2</sub> adsorption // Journal of Colloid and Interface Science. 2014. V. 436. P. 47–51.
326. Vilarrasa-García E. Cecilia S.M., Santos L., Cavalcante C.L. CO<sub>2</sub> adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 187.P. 125–134.
327. Kishor R., Ghoshal A.K. APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO<sub>2</sub> adsorption // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 262. P. 882–890.
328. Linneen N.N., Pfeffer R., Lin Y.S. CO<sub>2</sub> adsorption performance for amine grafted particulate silica aerogels // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 254. P. 190–197.
329. Wei Y., Wang J., Zhang Y., Wang L. Autocatalytic synthesis of molecular-bridged silica aerogels with excellent absorption and super elasticity // RSC Advances. 2015. V. 5. i 111. P. 91407–91413.
330. Ахназарова С.А., Гордеев Л.С., Глебов М.Б. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов с неполной информацией о механизме. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. 100 с.
331. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа. 1985. 327 с.
332. Конькова Т.В., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Михайличенко А.И. Оптимизация условий пилларирования монтмориллонитовых глин // Химическая технология. 2014. № 6. С. 333-337.

333. Алехина М. Б., Конькова Т.В., Либерман Е. Ю., Кошкин А.Г. Экспериментальные методы исследования адсорбции. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012. 88 с.
334. Копылович М.Н., Кириллов А.М., Баев А.К. Термолиз совместно осажденных гидроксидов алюминия-меди(II) // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 7. С. 1066-1072.
335. 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.
336. 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.
337. 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.
338. Голубева О. Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа дис. ... докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2016. 438 с.
339. Брызгалова Л.В. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств. Дис...канд. техн. наук. Томск. 2009. 137 с.
340. Тимофеева М.Н. Кислотность и каталитические свойства гомогенных и гетерогенных систем на основе гетерополисоединений: Дис...докт. хим. наук. Новосибирск. 2010. 302 с.
341. Ханхасаева С.Ц. Синтез и физико-химические свойства интеркалированных систем на основе полиоксосоединений металлов и монтмориллонита: Дис...докт. хим. наук. Улан-Удэ. 2010. 342 с.

342. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В. Синтез и свойства Al-пилларированного монтмориллонита природного происхождения // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 8. С. 73-77.
343. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В., Нуралыев Б. Синтез Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пилларированного монтмориллонита интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия // Письма о материалах. 2013. Т. 3. № 4 (12). С. 284-287.
344. Беликов Д.В., Овчинников Н.Л., Кочкина Н.Е., Бутман М.Ф. Получение TiO<sub>2</sub>-пилларного монтмориллонита и его применение для адсорбции метиленового голубого // Материалы II Всерос. научн. конфер. «Актуальн. проблемы адсорбции и катализа». Плёт: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2017. С. 51-53.
345. 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.
346. Алехина М.Б. Ионообменные формы цеолита типа X для процессов безнагревного разделения воздуха с получением кислорода // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 7. С. 9-14.
347. Ханхасаева С. Ц., Бадмаева С. В., Дашинамжилова Э. Ц., Брызгалова Л.В. Адсорбция красителя метиленового голубого на интеркалированных монтмориллонитах // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. 2005. Вып. 2. С.80-86.
348. Ханхасаева С. Ц., Дашинамжилова Э. Ц. Адсорбция анионогенных поверхностно-активных веществ на Fe, Al-модифицированных глинах // Вестник Бурятского государственного университета. 2009. Вып. 3. С. 57-60.
349. Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С. В., Дашинамжилова Э. Ц., Брызгалова Л. В., Рязанцев А. А. Адсорбция анионных красителей на монтмориллоните,

модифицированном полигидроксикомплексами алюминия и железа // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №3. С.311-318.

350. Карасев Н.С., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Кочкина Н.Е., Соколов А.Д. Адсорбция и фотокаталитическая деградация анионных и катионных красителей на  $TiO_2$ -пилларном монтмориллоните, полученном гидротермально активированной интеркаляцией полигидроксикомплексов титана // Материалы II Всерос. научн. конфер. «Актуальн. проблемы адсорбции и катализа». Плѣс: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2017. С. 286-287.

351. 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.

352. 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.

353. 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.

354. Вахрушева Е.М., Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурина В.И. Адсорбция макрокомпонентов воздуха на цеолитах и минеральных адсорбентах // Успехи в химии и хим. технол. Сб. научн. тр., Т. XXVII. № 7 М.: РХТУ. 2013. С. 80-84.

355. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Дудолов А.О., Конькова Т.В. Модифицирование монтмориллонитовой глины для адсорбционного разделения воздуха // Успехи в химии и хим. технол. Сб. научн. тр., Т. XXVIII. № 6 М.: РХТУ. 2014. С. 18-21.

356. Бурмистрова Н. Н., Алехина М. Б., Иванова Е. Н., Конькова Т.В. Синтез и исследование свойств модифицированного нанoadсорбента для разделения воздуха на основе монтмориллонитовых глин // Хим. технология функцион. наномат-в Сб. тр. всерос. молод. конф. М.: РХТУ. 2015. С. 46-47.
357. Иванова Е. Н., Бурмистрова Н. Н., Алехина М. Б., Конькова Т.В. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород-аргон на основе пилларированных монтмориллонитовых глин // Успехи в химии и хим. технол. Сб. научн. тр., М.: РХТУ. 2015. Т. 29. № 3(162). С. 74-76.
358. 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 .
359. 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.
360. 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.
361. Меньшутина Н.В., Каталевич А.М., Смирнова И. Получение аэрогелей диоксида кремния методом сверхкритической сушки // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2013. Т.8. № 3. С. 49-55.
362. Kirik S.D., Parfenov V.A., Zharkov S.M. Monitoring MCM-41 synthesis by X-ray mesostructure analysis // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 195. P. 21–30.
363. 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.

364. Актянова А.В., Галузина А., Минаева А.Д., Гордиенко М.Г., Конькова Т.В. Исследование структуры силикагелей, полученных гелированием силиката натрия в эмульсионных средах // Химическая технология функциональных наноматериалов. Сб. тр. всерос. мол. конф. М.: РХТУ. 2015. С. 24-25.
365. 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.
366. 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.
367. 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.
368. Конькова Т.В., Гордиенко М.Г., Просвирин И.П., Колесников В.А. Золь-гель синтез, модифицирование и каталитические свойства нанопористых алюмосиликатов // Стекло и керамика. 2017. № 1. С. 29-32.
369. Конькова Т.В., Гордиенко М.Г., Алехина М.Б., Меньшутина Н.В. Синтез и каталитические свойства Fe/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем, полученных золь-гель методом // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. №3. С. 450-454.
370. Грунский В.Н. Малообъемные блочные каталитические системы ячеистой структуры с развитой регулируемой внешней поверхностью: дис. ... докт. техн. наук. М.. 2009. 325 с.
371. 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.

372. Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Либерман Е.Ю. Адсорбционно-каталитическая очистка водных растворов от щавелевой кислоты // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 6. С. 39-42.
373. 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. Серия Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 85-89.
374. Santos A., Yustos P., Quintanilla A. Route of the catalytic oxidation phenol in aqueous phase // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. V. 39. i. 2. P. 97-113.
375. D. K. Lee, D. S. Kim. Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure // Catalysis Today. 2000. V. 63. i. 2-4. P. 249-255.
376. Quici N., Morgana M., Piperata G. Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes // Catalysis Today. 2005. V. 101. P. 253-260.
377. Arena F., Giovenco R., Torre T., Venuto A., Parmaliana A. Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. V. 45. i. 1. P. 51-62.
378. Pintar A. Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents // Catalysis Today. 2003. V. 77. i. 4. P. 451-465.
379. Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions // Applied Catalysis B: Environmental. 2001. V. 30. i. 1-2. P. 195-207.
380. Klinke H.B., Ahring B.K., Schmidt A.S., Thomsen A.B. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw // Bioresource Technology. 2002. V. 82. i. 1. P. 15-56.
381. Chang D.J., Chen I.P., Chen M.T., Lin S.S. Wet air oxidation of a reactive dye solution using  $\text{CoAlPO}_4$  and  $\text{CeO}_2$  catalysts // Chemosphere. V. 52. i. 6. P. 943-949.

382. Pintar A., Bercic G., Besson M., Gallezot P. Catalytic wet-air oxidation of industrial effluents: total mineralization of organics and lumped kinetic modeling // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 47. i. 3. P. 143-152.
383. Silva A.M., Castelo-Branco I.M., Quinta-Ferreira M., Levec J. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry // *Chemical Engineering Science*. 2003. V. 58. i. 3-6. P. 963-970.
384. Zhang Q., Chuang K.T. Kinetics of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce/alumina catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998. V. 17. P. 321-332.
385. Akolekar D.B., Bhargava S.K., Shirgoankar I., Prasad J. Catalytic wet oxidation: an environmental solution for organic pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor // *Applied Catalysis A: General*. 2002. V. 236. i. 1-2. P. 255-262.
386. 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.
387. 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.
388. Конькова Т.В., Просвирина 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.
389. Ji L., Lin J., Zeng H.C. Metal-Support Interactions in Co/ $Al_2O_3$  Catalysts: A Comparative Study on Reactivity of Support // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V. 104. P. 1783-1790.
390. Duan X., Pan M., Yu F., Yuan D. Synthesis, structure and optical properties of  $CoAl_2O_4$  spinel nanocrystals. // *Journal Alloys & Compounds*. 2011. V. 509. № 3. P. 1079-1083.

391. Srisawad N., Chaitree W., Mekasuwandumrong O., Praserttham P., Panpranot J. Formation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Nanoparticles via Low-Temperature Solid-State Reaction of Fine Gibbsite and Cobalt Precursor // *Journal of Nanomaterials*. 2012. V. 2012. P. 1-8.
392. Kaddouri A., Mazzocchia C. A study of the influence of the synthesis condition upon the catalytic properties of  $\text{Co/SiO}_2$  or  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  catalysts used for ethanol steam reforming // *Catalysis Communication*. 2004. V. 5. P. 339-345.
393. Joseph T., Sawant D.P., Gopinath C.S., Halligudi S.B. Zeolite encapsulated ruthenium and cobalt schiff base complexes catalyzed allylic oxidation of benzopinene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, v.184, p.289–299.
394. Coulter K.E., Sault A.G. Effects of activation on the surface properties of silica-supported cobalt catalysts // *Journal of catalysis*. 1995. V. 154. P. 56-64.
395. Li Y., Zhang H., Cao Y., Dong L. Investigation of the physicochemical properties of  $\text{CuO-CoO}$  binary metal oxides supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and their activity and their activity for NO removal by CO // *Journal of colloid and interface science*. 2012. V. 172. P. 63-72.
395. Caudo S., Centi G., Genovese C. Copper and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. v. 70. i. 1-4. p. 437-446.
396. Яшник С.А., Таран О.П., Пискун А.С., Приходько Р.В., Исмагилов З.Р., Гончарук В.В., Пармон В.Н. Каталитическое пероксидное окисление органических загрязняющих веществ на  $\text{Cu-ZSM-5}$ . // Тезисы докладов 6-ой Всерос. цеолитной конф. «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Звенигород . 2011. С. 75-76.
- 339.
397. Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И. Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства. // *Катализ в промышленности*. 2011. № 4. С. 42а-51.

398. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов // Ионный обмен. М.: Наука. 1981. С. 45-63.
399. Пат. 2147487. РФ. МПК В22F9/00. Способ получения наноструктурных металлических частиц.
400. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ревина А.А., Дудололадов Цеолиты и цеолитоподобные структуры для разделения воздуха с получением чистого кислорода // Сборник трудов V. Всероссийской Научно-практической Конференции «Физико-химия поверхностных явлений и адсорбции» Плес, Ивановской обл. 2014. С. 3-8.
401. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия. 1981. 288 с.
402. Алехина М.Б., Папкова М.В., Конькова Т.В., Кутепов Б.И. Катализаторы на основе цеолитов типа Y для окислительной деструкции // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1792-1797.
403. Tang Q., Zhang Q., Wang P., Wang Y. and Wan H. Characterizations of cobalt oxide nanoparticles within waujasite zeolites and the formation of metallic cobalt // Chemical Materials. 2004. V.16. P.1967-1976.
404. Pederson L.A., Lunsford J.H. A study of ruthenium in zeolite-Y by X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Catalysis. 1980. P. 39-47.
405. Соловьева А.А., Лебедева О.Е., Рёсснер Ф. Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 74-79.
406. Rytwo G., Ruiz-Hitzky E. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite.// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 71. P. 751-759.
407. Vinod V.P., Anirudhan N.S. Adsorption behavior of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay.// Water, air & soil pollution. 2003. V. 150. № 1-4. P. 193-217.

408. Insuwan W., Rangriwatananon K. Evaluation of adsorption of cationic dyes on H-LTL and K-LTL zeolite.// Journal of Porous Mater. 2014. V. 21, № 3. P. 345-354.
409. Ma J., Qi J., Yao C., Cui B., Zhang T., Li D. A novel bentonite-based adsorbent for anionic pollutant removal from water.// Chemical Engineering Journal. 2012. V. 200-202. P. 97-103.
410. Alver E., Metin A.U. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies.// Chemical Engineering Journal. 2012. V. 200-202. P. 59-67.
411. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1970. 407 с.
412. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. М. : ООО «Изд. Группа «Граница». 2012. 240 с.
413. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.
414. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
415. 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.
416. 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.
417. 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.
418. 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.
419. Bertsch L., Habgood H.W. An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve X // The Journal of Physical Chemistry. 1963. V. 67. №8. P. 1621-1628.
420. Rege S.U., Yang R.T. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on NaX zeolite and  $\gamma$ -alumina // Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. №12. P. 3781-3796.
421. Jacobs P.A., van Cauwelaert F.H., Vansant E.F. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1. Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // Journal of the Chem. Soc. Faraday Trans., I. 1973. V. 69. № 6. P. 1056.
422. Jacobs P.A., Cauwelaert van F.H., Vansant E.F. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 2. Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on X zeolites exchanged with mono- and bi-valent ions // Journal of the Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. № 12. P. 2130.
423. Montanari T., Busca G. On the mechanism of adsorption and separation of CO<sub>2</sub> on LTA zeolites: An IR investigation // Vibrational Spectroscopy. 2008. V. 46. I. 1. P. 45-51.
424. Larin A. V., Rybakov A.A., Kovalev V.L. Oxide clusters as source of the third oxygen atom for the formation of carbonates in alkaline earth dehydrated zeolites // Journal of catalysis. 2011. Vol. 281. №. 2. P. 212-221.
425. Larin A. V., Bryukhanov I.A., Rybakov A.A. Theoretical identification of carbonate geometry in zeolites from IR spectra // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. Vol. 173. P. 15-21.
426. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд. Московского университета. 1977. 175 с.
427. Evans J. V., Whateley T. L. Infra-red study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide // Transactions of the Faraday Society. 1967. V. 63. P. 2769-2777.

428. 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.
429. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991.
430. Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А. и др. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием  $\gamma$ -облучения, по данным газовой. Хроматографии // Защита металлов. 2008. Т.44. №2. С. 177-182.
431. Talebi J., Halladj R., Askari S. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate // Journal of materials science. 2010. Vol. 45. №12. P. 3318–3324.
432. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ревина А.А., Дудоладов Цеолиты и цеолитоподобные структуры для разделения воздуха с получением чистого кислорода // Сборник трудов V. Всероссийской Научно-практической Конференции «Физико-химия поверхностных явлений и адсорбции» Плес, Ивановской обл. 2014. С. 3-8.
433. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ревина А.А., Маслова О.А. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород-аргон // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности Материалы Всероссийской Конференции Москва-Клязьма. 2015. с. 94.



## Водные технологии и промышленная безопасность

Россия, 105005, г. Москва, Лефортовская наб., д.1.  
тел./факс. +7 (499) 263-60-92,

E-mail: [info@ecowts.ru](mailto:info@ecowts.ru) Сайт: <http://ecowts.ru>

### АКТ

практического использования результатом диссертационной работы Коньковой Т.В. на тему «Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов»

Настоящим актом подтверждается, что в период с 14.02.17 по 30.03.17 были проведены каталитические испытания железосодержащего катализатора на основе керамического пористого материала в процессе обезвреживания водных стоков гальванического производства, содержащих органические красители и растворители в присутствии пероксида водорода.

В ходе испытаний установлено: в интервале рН 3-7, за 1,5 часа контакта происходит полное обесцвечивание жидкой фазы, при этом уровень ХПК снижается на 65-75%, что обеспечивает возможность использования последующей биологической обработки сточной воды. В течение пятнадцати циклов концентрация ионов железа в растворе не превышает норм ПДК, что подтверждает стабильность катализатора.

Результаты диссертационной работы Коньковой Т.В. по разработке гетерогенных катализаторов очистки сточных вод от примесей органических веществ с помощью пероксида водорода, условиями их получения и применения использованы в качестве практических рекомендаций для подготовки технического задания и проектирования экспериментального окислительного модуля, входящего в комплексное оборудование по очистке и обезвреживанию сточных вод.

Генеральный директор  
ООО «Водные технологии и  
Промышленная безопасность», к.т.н.



Р.А. Таранов

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
ЗАО «Спектроскопические системы»  
А.В. Баранов  
19.09.2017 г.



## АКТ ИСПЫТАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся

Начальник службы качества Нехорошев И.П.

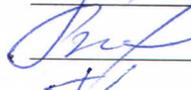
Ведущий инженер Вишневский М.Е.

Разработчик - доцент кафедры ТНВ и ЭП, к.т.н. Конькова Т.В.

составили настоящий акт о том, что разработанная на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева технология каталитической очистки сточных вод от органических примесей была испытана на водных растворах, образуемых после окрашивания оксидированных алюминиевых поверхностей. Для апробации технологии использовали гранулированный кобальтсодержащий катализатор в количестве 0,5 кг. Осуществляли обработку сточной воды объемом 45 л, содержащей органический синтетический краситель Красный С концентрацией 0,5 г/л при температуре 60 °С и рН 6, содержание пероксида водорода составляло 3 мг/л. В ходе испытаний в режиме рецикла установлено, что за 20 минут контакта степень обезвреживания раствора достигала 98-99 % (обесцвечивание при одновременной деструкции ароматических группировок). Конверсия красителя в течение последующих 12 циклов использования катализатора составляла не менее 95%.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать представленную технологию для очистки сточных вод, содержащих органические красители. Технология предусматривает циркуляционный режим пропускания обрабатываемой воды с концентрацией красителя 0,01-0,5 г/л при рН 6-7 через слой катализатора и дозированное введение окислителя, процесс проводят при температуре 40-60°С. Необходимое время обработки раствора не превышает 30 мин, за указанный период времени достигается полное обесцвечивание раствора и обезвреживание токсичных соединений.

Нач. службы качества ЗАО «Спектроскопические системы»  Нехорошев И.П.

Вед. инженер ЗАО «Спектроскопические системы»  Вишневский М.Е.

Разработчик - доцент кафедры ТНВ и ЭП, к.т.н.  Конькова Т.В.