

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Фидченко Михаил Михайлович

**Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для
очистки сточных вод от ПАВ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор **Алехина Марина Борисовна**, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Мухин Виктор Михайлович начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов акционерного общества «ЭНПО «Неорганика»

доктор химических наук Милютин Виталий Витальевич заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

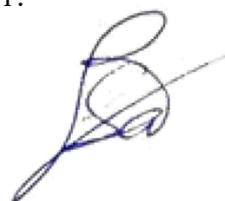
Защита диссертации состоится «11» мая 2023 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале (ауд. 344) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125480, г. Москва ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06
кандидат технических наук А.Д. Стоянова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. На сегодняшний день промышленное загрязнение сточных вод является одной из самых существенных угроз экологическому состоянию окружающей природной среды. Предотвращение загрязнения водных объектов сточными водами, а также охрана поверхностных вод от загрязнения сточными водами – это важнейшие задачи, которые стоят перед современным обществом. Физическая адсорбция – один из методов очистки сточных вод от растворенных неполярных и высокомолекулярных органических веществ (нефтепродуктов, масел, ПАВ, фенолов и др.). Наиболее распространенные виды адсорбентов, применяемых для этих целей: активированные угли (АУ). Другим эффективным методом очистки вод, загрязненных органическими примесями, является каталитическое окисление органических веществ пероксидом водорода. Для практического применения наиболее удобны гетерогенные катализаторы Фентона, представляющие из себя соединения железа, нанесенные на разные носители, в качестве которых могут быть использованы оксиды алюминия и кремния, АУ, глины. Большой интерес для использования в качестве сорбентов и носителей катализаторов окислительной деструкции органических веществ в водных средах вызывают гидрофобизированные углеродно-минеральные материалы, получаемые на основе природных минералов, модифицированных углеродом.

Степень разработанности темы. Проблема получения углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов для очистки воды от органических примесей, на основе природных алюмосиликатов, модифицированных углеродом, нашла своё отражение в ряде работ отечественных и зарубежных авторов: Мухин В.М., Клушин В.Н., Алыков Н.М., Ковалев В.В., Грошев И.И., Гурьянов В.В., Дворецкий Г.В., Киреев С.Г., Peng K., Yang H., Zelaya Soulé M.E., Wei J. и другие. Но, как следует из аналитического обзора литературы, практически отсутствуют работы, посвященные получению углеродно-минеральных материалов из техногенных отходов, проблема утилизации которых носит как экономический, так и экологический характер.

Цель работы. Обоснование выбора сырьевых компонентов и условий синтеза углеродно-минеральных материалов на основе природной глины и шинной крошки; исследование их свойств, характеризующих их возможности как адсорбентов для удаления ПАВ из сточных вод, а также катализаторов для окислительного разложения ПАВ в сточных водах пероксидом водорода.

Задачи работы:

- обоснование выбора объектов исследования;
- обоснование рациональных условий модифицирования природных глин углеродом из шинной крошки: соотношение глина: модификатор, условия термической обработки, дополнительная пропитка растворами железа;
- оценка влияния температуры пиролиза образцов углеродно-минерального материала (УММ) на состав, текстурные характеристики, кристалличность и

адсорбционные свойства полученных адсорбентов по ряду адсорбтивов (парам воды, бензола, НПАВ и др.);

- оценка каталитических свойств полученных материалов в зависимости от температуры пиролиза: определение кислотных центров поверхности, валентного состояния активных компонентов на поверхности УММ, разложение ПАВ в водных растворах пероксидом водорода в присутствии полученных УММ;

Научная новизна.

1. На основе исследования характеристик глин ряда месторождений Калужской области (желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения, серая и черная палыгорскитовые глины Калиново-Дашковского месторождения) установлено преимущество монтмориллонитовой глины Борщевского месторождения, обладающей наилучшими характеристиками пористой структуры и содержащей около 8 мас. % железа, для использования в адсорбционных и каталитических процессах очистки сточных вод от органических соединений.

2. Установлено рациональное соотношение компонентов сырья (природная глина Борщевского месторождения: шинная крошка = 75:25), обеспечивающее наилучшие адсорбционные и каталитические характеристики полученного углеродно-минерального материала.

3. Изучено влияние температуры пиролиза образцов УММ на основе глины Борщевского месторождения на их физико-химические свойства. Показано, что наилучшим адсорбентом НПАВ (на примере неолола АФ 9-10), не уступающим в области низких концентраций органического субстрата в водных растворах промышленным микропористым активированным углям, является УММ, пиролизированный при 650 °С. Максимальные сорбционные характеристики образца УММ-650 вызваны оптимальным соотношением параметров пор получаемого материала и его кристалличностью.

4. Изучено влияние температуры пиролиза образцов УММ на основе Борщевской глины на суммарное количество кислотных центров поверхности и каталитические свойства в реакциях разложения пероксида водорода и окислительного разложения НПАВ (неолола АФ 9-10) пероксидом водорода. Выявлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладали образцы УММ, пиролизированные в диапазоне 650-750 °С. Степень разложения пероксида водорода в условиях эксперимента составила 70-80 %, степень окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода составила 80 %.

5. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия получения УММ для адсорбционной очистки воды от НПАВ (на примере неолола АФ 9-10): соотношение глина/шинная крошка 75/25, температура пиролиза 650°С, среда – азот.

6. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия синтеза УММ для получения катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода: соотношение глина/шинная крошка 75/25, температура пиролиза 750°С, среда – воздух с ограниченным содержанием O₂.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработан метод получения углеродно-минерального материала из доступного природного и техногенного сырья (природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки) с использованием стандартных, простых технологических операций, что обеспечивает возможность масштабирования производства.

Разработанный УММ пригоден для использования как в качестве адсорбента НПАВ из водных растворов, так и катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода.

Предложена аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

Предложенный метод получения углеродно-минеральных материалов является одним из возможных способов переработки резинотехнических изделий с получением качественных и недорогих адсорбентов и катализаторов, не уступающих современным разработкам в этой области.

Методология и методы исследования. Применялись общепринятые в исследовательской практике методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РфЛА), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), а также адсорбционные измерения и каталитическое окисление НПАВ в водных растворах пероксидом водорода с помощью стандартных методик современного инструментального анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Целесообразность использования природных алюмосиликатов и шинной крошки, как сырья для синтеза углеродно-минерального адсорбента и катализатора для очистки сточных вод от органических примесей.

2. Методика получения УММ на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки.

3. Экспериментальные данные по изменению физико-химических свойств УММ в зависимости от температуры пиролиза гранулированной смеси исходных материалов.

4. Экспериментальные результаты изучения адсорбционных свойств УММ по отношению к ряду адсорбтивов (пары воды, бензола, НПАВ из водных растворов).

5. Результаты по каталитическому разложению H_2O_2 и окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода в присутствии УММ, статическим и динамическим методами.

6. Оптимизация условий синтеза УММ для адсорбционной очистки воды от НПАВ методом планирования эксперимента.

7. Оптимизация условий синтеза углеродно-минерального катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода методом планирования эксперимента.

9. Аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов, полученных в ходе проведённой работы, подтверждается использованием современных методов проведения исследований, воспроизводимостью полученных результатов. Результаты и выводы научной работы не противоречат результатам, представленным в независимых источниках по рассматриваемой тематике.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы. Непосредственно участвовал во всех экспериментальных измерениях, интерпретации и обсуждении полученных данных, подготовке статей для публикации, представлял результаты работы на международных и российских конференциях.

Работа выполнена в соответствии с Планом научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ секции «Адсорбционные явления» Научного совета РАН по физической химии на 2019-2022 г.г., по теме 2.15.4.М и 2.15.7.АТП «Исследование физико-химических свойств природных глинистых материалов, а также продуктов их модификации и возможности их практического применения»

Апробация результатов. Результаты работы докладывались на конференциях различного уровня: VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, Россия, 21-24 мая 2019, XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 1-4 октября 2019, XXXIII- XVII Межд. конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, 6-11 ноября, 26-29 октября, 26-29 октября 2019-2021 II международный симпозиум «INNOVATIONS IN LIFE SCIENCES», г., Белгород, Россия, 19-20 мая 2020, V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново, «Серебряный плес», Россия, 30 июня - 2 июля 2021, Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», Москва, Россия, 18-22 октября 2021, Всероссийский симпозиум с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке», посвященный 100-летию Н.В. Кельцева, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 7 декабря 2021, VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции» Ивановская обл., Плёс, Россия 1-3 июля 2022, IV Байкальский Материаловедческий форум, Улан-Уде, Байкал, 1-7 июля 2022, VII Всероссийская конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященная 50-летию академической науки на Урале. Пермь. 5-9 сентября 2022.

Публикации. По научным результатам диссертации было опубликовано 13 работ, из них три в журналах, индексируемых в международных реферативных базах:

Scopus, Web of science, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 156 страницах печатного текста, состоит из введения, четырех глав, включающих 50 рисунков и 38 таблиц, заключения, списка литературы, 5 приложений. Список литературы содержит 144 наименований работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, а также представлены научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В первой главе (литературный обзор) проанализированы разработки отечественных и зарубежных авторов в области синтеза и исследования характеристик углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов для очистки воды от органических примесей. Описаны имеющиеся на данный момент результаты по изучению подобных материалов, их составу, структуре. Обсуждены основные достоинства и недостатки существующих УММ.

Обоснован выбор природного слоистого алюмосиликата: монтмориллонитовой глины и шинной крошки в качестве легкодоступных и недорогих материалов для получения адсорбентов и катализаторов под определенные задачи в зависимости от условий модифицирования.

Во **второй главе** представлены характеристики объектов исследования, описание базовых методик экспериментов. Подробно описаны методики адсорбционных и каталитических экспериментов.

Третья глава состоит из шести разделов.

В разделе 3.1 приведены результаты исследований по выбору природной глины для синтеза УММ. Объектами исследования стали образцы желтой глины Борщевского месторождения Калужской области с содержанием монтмориллонита ≥ 65 мас. %, черная и серая глины Калиново-Дашковского месторождения в Серпуховском районе Московской области с содержанием палыгорскита 80 мас. %. Для гидрофобизации глины была выбрана шинная крошка, торговая марка РД-0,5, изготовитель ОАО «Чеховский регенератный завод ЧРЗ» (Московская область, г. Чехов).

Общая схема получения гранулированных УММ состояла из тонкого измельчения глины (размер частиц $< 0,25$ мм после сушки при 105°C до постоянной массы), смешения глины и шинной крошки (размер частиц $0,5\text{--}1$ мм) в различных массовых соотношениях (90/10; 75/25; 65/35; 50/50), формования полученной смеси с добавлением дистиллированной воды, получением гранул требуемого размера, сушки гранул при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности. Далее формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу при 750°C в муфельной печи в течении 2 ч (1 ч разогрев до 750°C и 1 ч выдерживания при 750°C). Гранулы

после карбонизации в закрытых тиглях помещали в эксикатор с осушителем для охлаждения до комнатной температуры. Для проведения анализов были использованы образцы УММ с размером частиц 0,25-0,5 мм. Основные характеристики полученных материалов приведены в таблице 1. Обозначения: УММ из черной, серой Калиново-Дашковских (К-Д) глин и желтой Борщевской глины, соответственно УММ-Ч, УММ-С, УММ-Ж. Ошибка в определении значений величин не превышала 5%.

Таблица 1 – Характеристики исходных образцов черной и серой К-Д и желтой Борщевской глин и полученных из них УММ с различным содержанием шинной крошки

| Образец Глины | Суммарная пористость по H ₂ O, см ³ /г | Удельная поверхность по МГ, м ² /г | Емкость по С ₆ Н ₆ , мг/г | Емкость по йоду, мг/г | Емкость по парам воды мг/г |
|---|--|---|---|-----------------------|----------------------------|
| К-Д черная | 0,37 | 26,30 | 136 | 78 | 256 |
| К-Д серая | 0,37 | 21,50 | 179 | 62 | 278 |
| Борщевская желтая | 0,47 | 8,60 | 252 | 117 | 322 |
| УММ из смеси природной глины и шинной крошки в различных соотношениях (ПГ/ШК) | | | | | |
| УММ-Ч (90/10) | 0,49 | 1,95 | 100 | 62 | 96 |
| УММ-Ч (75/25) | 0,29 | 1,30 | 132 | 78 | 101 |
| УММ-Ч (65/35) | 0,26 | 2,00 | 230 | 60 | 100 |
| УММ-Ч (50/50) | 0,26 | 1,62 | 244 | 141 | 105 |
| УММ-С (75/25) | 0,20 | 2,20 | 166 | 67 | 121 |
| УММ-С (50/50) | 0,22 | 1,90 | 232 | 75 | 114 |
| УММ-Ж (90/10) | 0,39 | 1,95 | 330 | 75 | 306 |
| УММ-Ж (75/25) | 0,54 | 3,80 | 370 | 109 | 197 |
| УММ-Ж (65/35) | 0,51 | 2,50 | 333 | 75 | 250 |
| УММ-Ж (50/50) | 0,52 | 3,70 | 451 | 110 | 280 |

Как видно из таблицы 1, желтая Борщевская монтмориллонитовая глина обладала наибольшей суммарной пористостью, наибольшим объемом микро- и мезопор (об этом свидетельствуют величины сорбции йода и бензола на этой глине). Судя по величине адсорбции паров воды на Борщевской глине, она более гидрофильна по сравнению с черной и серой палыгорскитовыми глинами. Образец УММ-Ж из смеси Борщевская глина/ШК = 75/25, имел среди всех исследованных образцов максимальные значения суммарной пористости, удельной поверхности по метиленовому голубому и характеризовался одним из наибольших значений объема микро- и мезопор в структуре. По результатам анализа полученных образцов УММ из различных глин для дальнейших исследований была выбрана желтая Борщевская глина.

Результаты первичной оценки каталитических свойств образцов глин и УММ на их основе в реакции разложения пероксида водорода в статических условиях приведены в таблице 2. Ошибка определения остаточной концентрации H₂O₂ составляла 3%.

Таблица 2 – Результаты опытов по разложению пероксида водорода на природных глинах и полученных из них УММ ($C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2$ 150 мг/л, pH 10; N p-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0463 г-экв/л, $V_{\text{пробы}}$ 50 мл, $m_{\text{УММ}}$ 0,1 г, время контакта 1 ч, 70°C)

| Образец | V p-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $C_{\text{ост}} \text{H}_2\text{O}_2$, мг/л | Степень разложения H_2O_2 , % |
|---|--|--|---|
| Исходные глины | | | |
| К-Д черная глина | 6,3 | 99,2 | 33,9 |
| К-Д серая глина | 7,6 | 119,5 | 20,3 |
| Борщевская желтая | 5,1 | 80,3 | 46,5 |
| УММ из смеси природной глины и шинной крошки в различных соотношениях (ПГ/ШК) | | | |
| УММ-Ч | (75/25) | 4,8 | 75,6 |
| | (50/50) | 7,4 | 116,5 |
| УММ-С | (75/25) | 6,9 | 108,6 |
| | (50/50) | 7,1 | 111,8 |
| УММ-Ж | (75/25) | 2,5 | 39,0 |
| | (50/50) | 7,0 | 110,0 |

В силу высокой каталитической активности образца УММ из смеси желтой Борщевской глины и ШК (75/25) по отношению к разложению H_2O_2 (степень разложения составила 74 %), дальнейшие исследования проводили, используя для синтеза УММ желтую Борщевскую глину и соотношение глина:шинная крошка – 75:25.

В разделе 3.2 приведены результаты исследований по влиянию температуры пиролиза на физико-химические свойства образцов УММ, приготовленных на основе желтой Борщевской глины и шинной крошки.

По данным ФГУП "ЦНИИГеолнеруд" минеральный состав Борщевской глины характеризуется содержанием (в мас. %): монтмориллонита до 65%, палыгорскита до 61%, каолинита до 50%, гидрослюд до 14%.

Объектами исследования были 10 образцов УММ на основе желтой Борщевской и шинной крошки (75/25). Формованные с помощью экструдера частицы смеси реагентов сушили при 105°C до постоянной массы. Далее материал засыпали в кварцевый реактор на перфорированную перегородку в зону устойчивой температуры, контролируемой хромель-алюмелевой термопарой. Пиролиз образцов проводили в температурном диапазоне 350–800°C с шагом в 50°, продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность выдержки при заданной температуре – 1 ч. Полученные образцы УММ хранились в бюксах в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. Для аналитических исследований была использована фракция 0,5–1 мм.

Как показали результаты элементного анализа, в состав исходной желтой Борщевской глины входили (мас. %): 10,28 C; 51,56 O; 2,94 Mg; 5,32 Al; 18,67 Si; 1,44 K; 1,80 Ca и 7,82 Fe. Шинная крошка содержала (мас. %): 89,44 C; 6,97 O; 0,10 Al;

10,31 Si; 1,22 S и 2,00 Zn. В таблице 3 представлены результаты элементного анализа полученных образцов УММ, отличающихся значениями температуры пиролиза.

Таблица 3 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов УММ

| Т _{пир} , °С | Элементный состав, % мас. | | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | С | О | Mg | Al | Si | S | К | Ca | Fe | Zn | Na |
| 350 | 30,59 | 44,80 | 2,03 | 3,56 | 13,46 | 0,37 | 0,93 | 0,80 | 2,77 | 0,69 | - |
| 400 | 24,94 | 44,99 | 2,37 | 4,34 | 16,65 | 0,28 | 1,00 | 1,29 | 3,38 | 0,78 | - |
| 450 | 33,79 | 41,28 | 2,02 | 3,45 | 13,43 | 0,48 | 0,85 | 0,95 | 2,76 | 1,00 | - |
| 500 | 17,54 | 48,55 | 3,34 | 4,82 | 18,40 | 0,20 | 1,13 | 1,72 | 3,91 | 0,40 | - |
| 550 | 28,43 | 42,47 | 2,38 | 3,91 | 15,51 | 0,39 | 0,99 | 1,49 | 3,81 | 0,62 | - |
| 600 | 31,34 | 42,07 | 2,12 | 3,46 | 13,01 | 0,46 | 0,83 | 3,23 | 3,09 | 0,38 | - |
| 650 | 43,80 | 35,84 | 1,42 | 2,71 | 10,54 | 0,37 | 0,60 | 1,56 | 2,54 | 0,62 | - |
| 700 | 29,62 | 42,16 | 2,31 | 3,82 | 15,21 | 0,17 | 0,93 | 2,22 | 2,99 | 0,34 | 0,23 |
| 750 | 33,50 | 40,02 | 2,05 | 3,66 | 13,63 | 0,42 | 1,04 | 2,06 | 3,07 | 0,54 | - |
| 800 | 47,77 | 32,51 | 1,60 | 2,55 | 9,71 | 0,39 | 0,65 | 2,36 | 2,35 | 0,12 | - |

Из представленных данных следует, что исходная глина содержала в своем составе 7,8 мас. % Fe, тогда как пиролизованные образцы содержали железо в диапазоне 2,3–3,9 мас. %. Разброс данных по содержанию углерода в образцах УММ объясняется, по-видимому, тем, что углерод распределялся по поверхности глины не равномерно.

Для всех образцов были получены изотермы адсорбции азота при 77 К (рисунок 1) и рассчитаны их текстурные характеристики, а также определены значения суммарной пористости и суммарного объема микро- и мезопор по парам бензола.

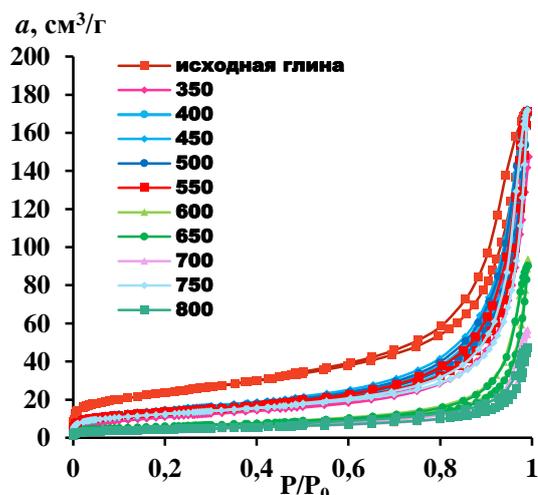


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на исходной глине и образцах УММ

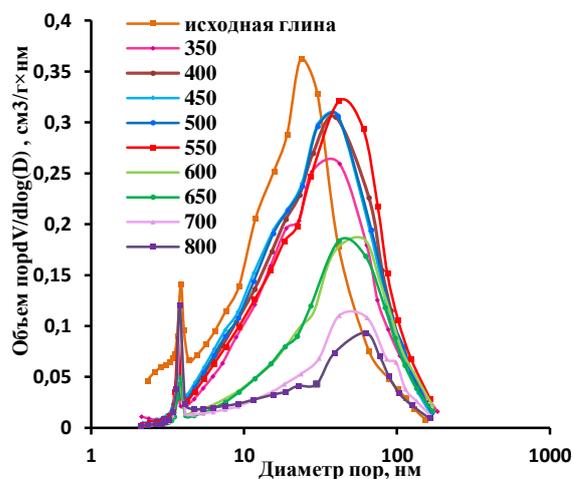


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые распределения объемов пор по их диаметрам для глины и УММ

Данные, представленные на рисунке 1 и таблице 4, свидетельствуют о незначительном объеме микропор, как у исходной глины, так и у образцов УММ.

Таблица 4 – Текстуальные характеристики образцов УММ

| Т пиролиза, °С | Сум. объем пор, V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$ | Объем сорб. пор по C_6H_6 , $\text{см}^3/\text{г}$ | Характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции N_2 при 77 К | | | | |
|----------------|---|--|---|---|-----------------------------------|-------|----------------------------------|
| | | | $S_{\text{уд. по БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | Сум. объем микро- и мезопор, V_s , $\text{см}^3/\text{г}$ | Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | | Средний диаметр мезопор, ВДН, нм |
| | | | | | микро-, W_0 | мезо- | |
| Исх. глина | - | - | 83,7 | 0,24 | 0,03 | 0,21 | 14,1 |
| 350 | 0,39 | 0,18 | 39,9 | 0,21 | 0,02 | 0,19 | 22,2 |
| 400 | 0,41 | 0,21 | 45,3 | 0,24 | 0,02 | 0,22 | 22,6 |
| 450 | 0,34 | 0,26 | 52,2 | 0,24 | 0,02 | 0,22 | 21,2 |
| 500 | 0,44 | 0,36 | 49,6 | 0,35 | 0,02 | 0,33 | 22,1 |
| 550 | 0,48 | 0,40 | 47,3 | 0,24 | 0,02 | 0,22 | 24,1 |
| 600 | 0,37 | 0,35 | 21,2 | 0,13 | 0,01 | 0,12 | 28,6 |
| 650 | 0,37 | 0,43 | 20,6 | 0,13 | 0,01 | 0,12 | 28,6 |
| 700 | 0,30 | 0,38 | 14,8 | 0,08 | 0,01 | 0,07 | 25,4 |
| 750 | 0,50 | 0,29 | 29,8 | 0,14 | 0,01 | 0,13 | 26,7 |
| 800 | 0,23 | 0,20 | 15,2 | 0,06 | 0,01 | 0,05 | 21,0 |

Как следует из рисунка 2, исходная глина и образцы УММ имели мезопористую структуру, причем диаметры (ширина щелевидной поры) сорбирующих пор у глины и у УММ составили 3-4 нм (узкие пики на рисунке 2) и 10-100 нм (широкие пики на рисунке 2). Существенные отличия в значениях объема мезопор проявились после пиролиза гранул при температурах > 600 °С. Причиной снижения объема мезопор, очевидно, было отложение пироуглерода в мезопорах. Значения V_{Σ} и объема сорбирующих пор по C_6H_6 хорошо коррелируют друг с другом. Данные текстурных характеристик, рассчитанные по изотермам адсорбции N_2 при 77 К, выглядят несколько заниженными. Например, образец УМА-750 имел низкое значение V_s , но вместе с тем сорбент хорошо поглощал бензол из насыщенных паров. Такое явление, как сорбция насыщенных паров при незначительном количестве пор, в литературе объяснено с позиций капиллярной конденсации. Если в сорбирующем материале присутствуют супермезопоры, переходящие в капилляры, сорбционный метод БЭТ не имеет возможность их фиксировать, так осуществляется совсем иной механизм сорбции – капиллярная конденсация паров.

Результаты рентгенофазового анализа исходной глины и образцов УММ приведены на рисунках 3,4. Для сравнительной характеристики наблюдаемых процессов, нами были исследованы превращения, которые претерпевает использованный тип глины при нагревании (в тех же условиях, что и образцы УММ) в интервале 100–750°С.

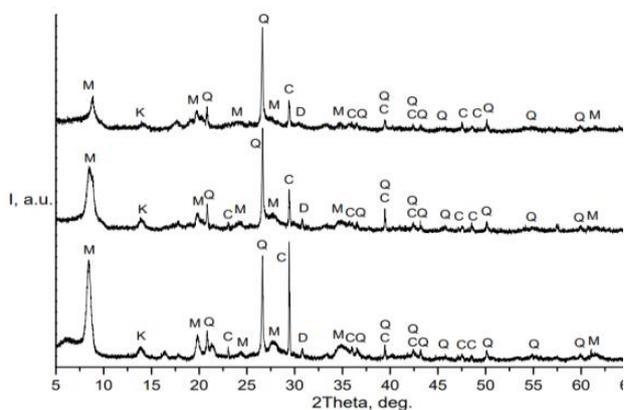


Рисунок 3 – Дифрактограммы образца исходной глины (1), а также глины, отожженной при 500 и 600 °С (2 и 3)

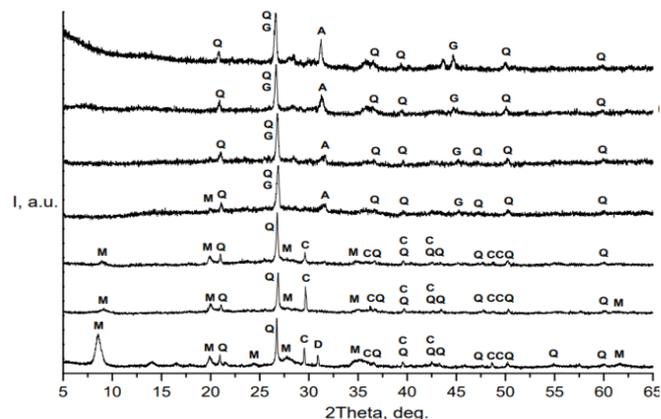


Рисунок 4 – Дифрактограммы образцов УММ, полученных при температуре пиролиза 350 (1), 400 (2), 550 (3), 600 (4), 650 (5), 700 (6) и 800 (7) °С

Образование фазы графита наиболее выражено на образцах, полученных при 600⁰С и выше, что заметно по расщеплению рефлекса $2\theta = 26,6^{\circ}$. При этой же температуре начинается образование твердого раствора на основе алюмосиликата акерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ряд уширенных рефлексов при $2\theta \approx 31,4^{\circ}$), содержание и кристалличность которого увеличивается с ростом температуры, что особенно заметно на кривых 6 (700 °С) и 7 (800 °С).

Определение значений ζ -потенциала коллоидных систем УММ проводили при 25⁰С. Отсеивали фракции с размером частиц 0,1–0,05 мм и менее 0,05 мм. Затем получали суспензии с концентрацией УММ 1 г/л. Перед началом измерения суспензии выдерживали в течении суток для установления фазового равновесия. Ошибка опыта составила 2,2 %. Результаты показали, что влияние размера фракции на значение ζ -потенциала исследуемой системы незначительно. Для образцов, пиролизированных в диапазоне температур 550-650 °С, наблюдался резкий скачок значений ζ -потенциала. Как следует из полученных результатов, образец УММ-650 образует стабильный коллоидный раствор, частицы которого обладают высокозаряженной поверхностью. Отрицательный заряд может свидетельствовать о наличии на поверхности УММ карбоксильных групп. Коллоидные системы, образованные другими образцами, не устойчивы.

В разделе 3.3. изучены адсорбционные свойства УММ. Были получены изотермы адсорбции паров воды при 20⁰С. Наличие выпуклого участка на изотерме адсорбции паров воды образцами говорит о том, что в области малых относительных давлений адсорбция происходит преимущественно на первичных адсорбционных центрах (ПАЦ), которыми являются катионы металлов и протоны гидроксильных групп монтмориллонита. При условии энергетической однородности ПАЦ по уравнению Ленгмюра было рассчитано число первичных адсорбционных центров (a_m , мг/г) адсорбции воды на образцах УММ в зависимости от температуры пиролиза (рисунок 5). Как видно из рисунка 5, величина a_m снижается с ростом температуры пиролиза образцов УММ. Образцы УММ, полученные при 600 °С и выше обладали

минимальным количеством ПАЦ. Таким образом, значительная часть ПАЦ разрушается или экранируется углеродом в процессе карбонизации материала.

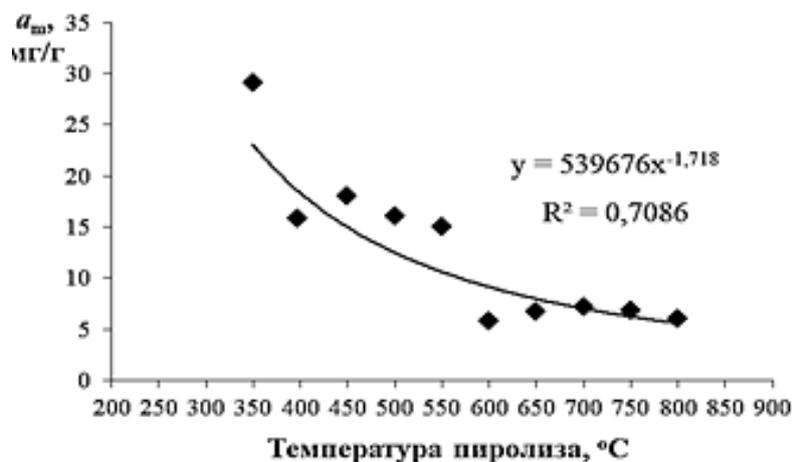


Рисунок 5 – Количество ПАЦ адсорбции паров воды на поверхности образцов УММ в зависимости от температуры пиролиза

Дополнительные доказательства гидрофобизации образцов представлены данными термогравиметрических исследований.

Результаты обработки дериватограмм, полученных для всех образцов УММ, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Потери массы образцами УММ при нагревании в аргоне (10⁰/мин)

| Температура пиролиза, °C | Потеря массы при нагревании, Δm, % | | | | Суммарная потеря массы, Δm, % |
|--------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|---------------|-------------------------------|
| | до 150 °C | до 250 °C | до 350 °C | до 550–650 °C | |
| 350 | 3,79 | 5,53 | - | 12,62 | 17,16 |
| 400 | - | - | 3,19 | - | 7,52 |
| 450 | - | - | 3,20 | 5,0 | 8,68 |
| 500 | - | - | 3,05 | 5,0 | 8,46 |
| 550 | - | - | 2,96 | 4,5 | 7,92 |
| 600 | - | 1,90 | - | 2,5 | 4,50 |
| 650 | 1,26 | - | 2,20 | - | 4,83 |
| 700 | - | - | 1,5 | 1,9 | 2,60 |
| 800 | - | - | 0,9 | 1,0 | 1,1 |

Как видно из таблицы, с ростом температуры пиролиза снижалась суммарная потеря массы для всех образцов УММ, что говорит о возрастании гидрофобности полученных УММ в результате покрытия поверхности глины слоем углерода.

В качестве органического субстрата было использовано НПВАВ неонол АФ9-10. НПВАВ представляет собой оксиэтилированный нонилфенол и имеет структурную формулу, представленную на рисунке 6.

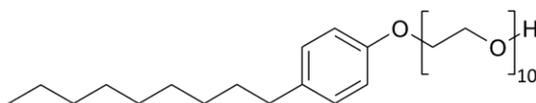


Рисунок 6 – Структурная формула неанола АФ 9-10

Изотермы избыточной адсорбции неанола АФ9-10 приведены на рисунке 7. Анализ полученных результатов показывает, что адсорбция неанола на образцах УММ, пиролизированных при 450-650 °С, не смотря на близкое по величине содержание пироуглерода на поверхности, протекает по различным механизмам. Адсорбция неионных ПАВ на гидрофильных поверхностях контролируется взаимодействием между поверхностью и полиоксиэтиленовой цепью. Адсорбционные свойства образца УММ-450 близки свойствам исходной глины. Адсорбция неанола возрастала в ряду УММ-500>УММ-550>УММ-600>УММ-650, что было связано не только с ростом содержания углерода на поверхности, но и одновременным увеличением объема сорбирующих пор по бензолу. Образец УММ-650 характеризуется резким ростом адсорбции в начальной области изотермы в диапазоне изменения концентрации 5-20 мг/л и формированием плато при $\Gamma = 14$ мг/г и $C_{равн}$ неанола $\sim 19,8$ мг/л.

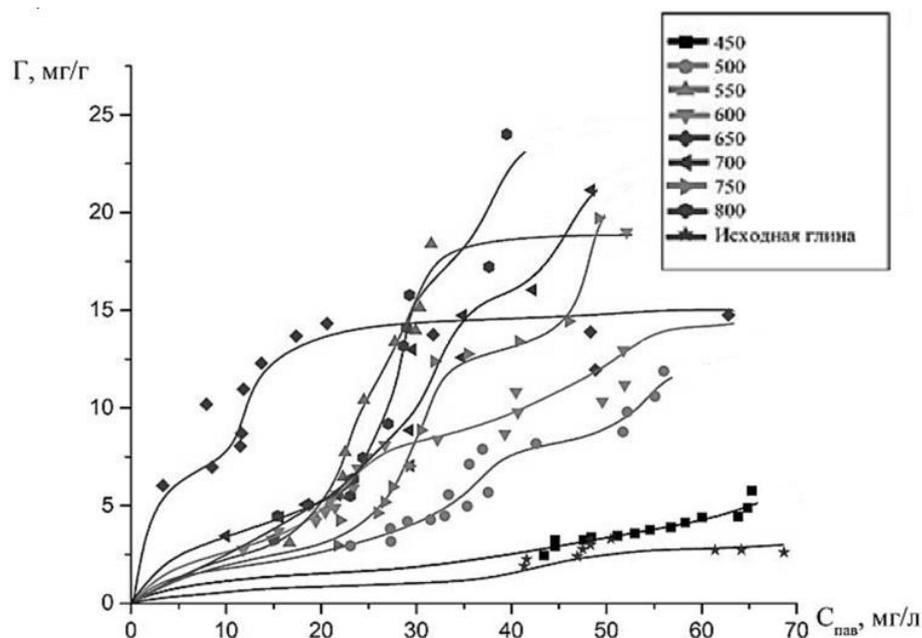


Рисунок 7 – Изотермы избыточной адсорбции неанола АФ 9-10 при 20°C на глине и УММ, пиролизированных при 450-800°C

Из рисунка 7 видно, что с ростом температуры пиролиза постепенно возрастала величина адсорбции неанола на образцах УММ при низких равновесных концентрациях НПАВ.

Образцы УММ, пиролизированные при 700-800°C имели близкие значения величин адсорбции неанола и аналогичную конфигурацию изотерм, причем в области низких равновесных концентраций неанола они проявляли худшие адсорбционные свойства по сравнению с УММ-650. По-видимому, максимальные сорбционные характеристики образца УММ-650, могут быть вызваны оптимальным соотношением параметров пор получаемого материала и его кристалличностью.

Для сопоставления адсорбционных характеристик на рисунке 8 показаны изотермы адсорбции неона АФ 9-10 из водных растворов при 20⁰С на образце УММ-650 и микропористом активированном угле F-300 (Chemviron Carbon, Бельгия).

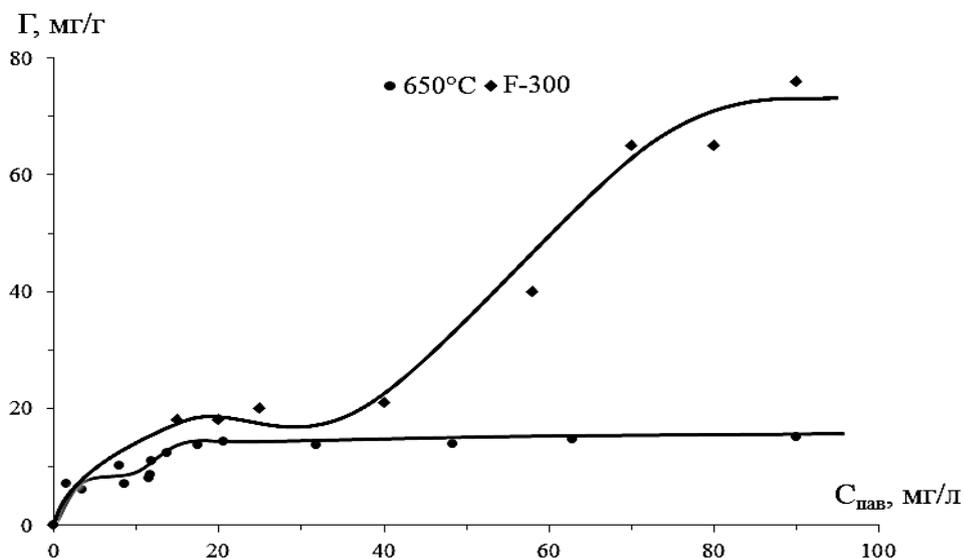


Рисунок 8 – Изотермы избыточной адсорбции неона АФ 9–10 из водных растворов при 20⁰С на УММ-650 и активированном угле F-300

Из рисунка видно, что в области низких равновесных концентраций неона АФ 9-10 образец УММ-650 практически не уступает по сорбционной емкости активированному углю F-300.

Раздел 3.4 посвящен изучению каталитических свойств УММ. Общую поверхностную кислотность исходной глины и образцов УММ оценивали по адсорбции NH₃. На рисунке 9 приведены термодесорбционные спектры NH₃ на исходной глине и образцах УММ, снятые со скоростью нагрева материала 10 °/мин.

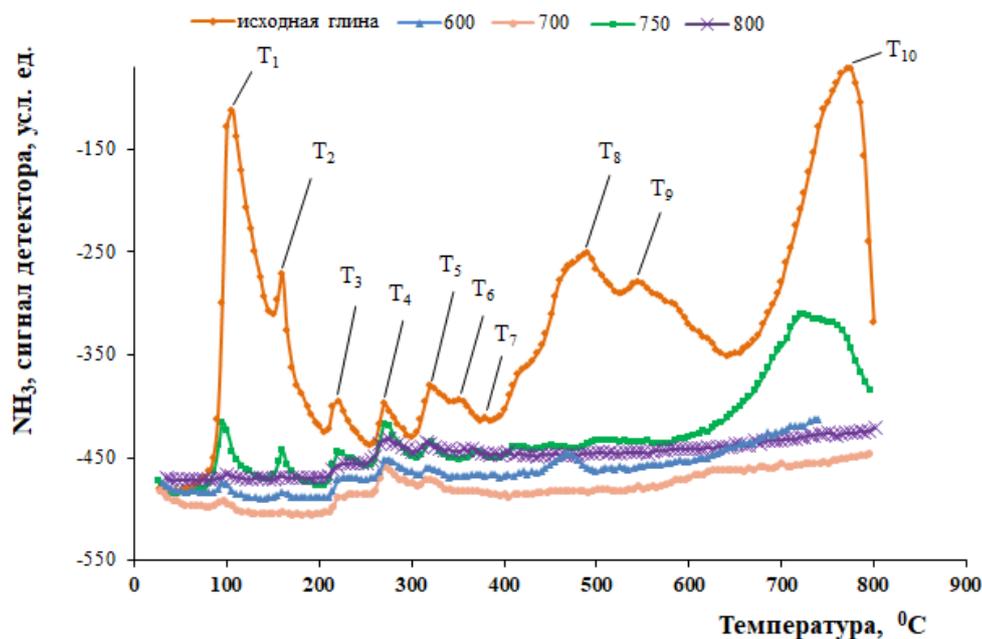


Рисунок 9 – Термодесорбционные спектры NH₃ на исходной глине и образцах УММ

Площади пиков на термодесорбтограммах пропорциональны концентрации десорбируемого NH_3 . При условии, что на одном центре сорбируется одна молекула аммиака, оценивали общую концентрацию кислотных центров и их распределение.

Было установлено, что в ТПД-спектрах аммиака, десорбированного с поверхности исходной глины и образцов УММ, присутствуют 10 десорбционных температурных максимумов (T_1 – T_{10}). Условно их можно ранжировать как «слабые» кислотные (T_1, T_2), «умеренно» кислотные (T_3 – T_6), и «сильные» кислотные центры (T_7 – T_{10}). При этом для исходной глины и всех исследованных образцов десорбция газа полностью завершалась с повышением температуры в реакторе до 800 °С.

Количество кислотных центров: N_i (единиц/м²), распределенных по соответствующим максимумам термодесорбционных пиков – T_j , рассчитывали из значений площади под десорбционными кривыми по формуле (1):

$$N_i = \frac{6.02 \times 10^{23} \times S(T_j) \times V}{22400 \times S_{уд} \times \Sigma S(T_j) \times m} \quad (1)$$

где: $6.02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $S(T_j)$ – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм²; $S_{уд}$ – удельная поверхность образцов (вычисленная по уравнению БЭТ по изотермам адсорбции азота при 77К для каждого образца), м²/г; $\Sigma S(T_j)$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой, мм²; m – масса навески исследуемого образца, г. Количество молей десорбированного аммиака вычислялось как $V/22400$, где V – десорбированный объем аммиака (мл, НТД).

В таблице 6 приведены результаты расчета количества кислотных центров исходной глины и образцов УММ.

Таблица 6 – Кислотные свойства образцов исходной глины и УММ

| Обозначение образца | Количество десорбированного NH_3 , единиц/м ² | | | |
|---------------------|---|--|---|---|
| | 100–200 °С «слабые» кислотные центры (T_1 - T_2) | 200–375 °С «умеренные» кислотные центры (T_3 - T_6) | > 400 °С «сильные» кислотные центры (T_7 - T_{10}) | Суммарное количество кислотных центров |
| Исх. глина | $23,5 \cdot 10^{16}$ | $4,01 \cdot 10^{16}$ | $2,32 \cdot 10^{18}$ | $2,70 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-450 | $4,14 \cdot 10^{16}$ | $8,01 \cdot 10^{16}$ | $6,70 \cdot 10^{18}$ | $6,82 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-500 | $4,07 \cdot 10^{16}$ | $5,20 \cdot 10^{16}$ | $1,88 \cdot 10^{18}$ | $1,97 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-550 | $3,61 \cdot 10^{16}$ | $5,21 \cdot 10^{16}$ | $1,55 \cdot 10^{18}$ | $1,65 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-600 | $0,99 \cdot 10^{16}$ | $12,77 \cdot 10^{16}$ | $3,03 \cdot 10^{18}$ | $3,16 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-650 | $6,35 \cdot 10^{16}$ | $7,30 \cdot 10^{16}$ | $2,43 \cdot 10^{18}$ | $2,57 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-700 | $0,93 \cdot 10^{16}$ | $20,03 \cdot 10^{16}$ | $2,41 \cdot 10^{18}$ | $2,63 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-750 | $2,94 \cdot 10^{16}$ | $6,75 \cdot 10^{16}$ | $3,81 \cdot 10^{18}$ | $3,90 \cdot 10^{18}$ |
| УММ-800 | $0,19 \cdot 10^{16}$ | $23,07 \cdot 10^{16}$ | $1,05 \cdot 10^{18}$ | $1,29 \cdot 10^{18}$ |

Образец-УММ-450 обладает наибольшим суммарным количеством кислотных центров, тогда как у образцов УММ, полученных при 500–800⁰С, суммарное количество кислотных центров в 2–3 раза ниже и примерно такое же, как у исходной глины.

В экспериментах по окислительному разложению неонола АФ 9-10 пероксидом водорода использовали образцы глины и УМК с размером частиц 0,5–1 мм, предварительно высушенные до постоянной массы при 105⁰С. Эксперименты проводили в динамическом режиме (таблица 7). Ошибка определения остаточной концентрации Н₂О₂ составляла 3%. Остаточное содержание неонола АФ_{9–10} в водном растворе определяли с помощью спектрофотометра Specord M40 в кюветах с длиной оптического пути 1 см при длине волны $\lambda = 272$ нм. Ошибка определения – 15%. В таблице 7 приведены результаты эксперимента за 30 и 60 мин контакта.

Таблица 7 – Результаты окислительного разложения неонола АФ 9-10 пероксидом водорода в динамических опытах ($C_{\text{начН2О2}} = 100$ мг/л, рН = 10, $C_{\text{НПАВ}} = 50$ мг/л, $W = 0,42$ л/ч)

| Температура пиролиза образцов УММ, °С | Остаточная концентрация Н ₂ О ₂ после разложения, мг/л | | Степень разложения Н ₂ О ₂ , $\alpha =$ $\frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100,$ % за время контакта: | | Остаточная концентрация НПАВ, мг/л | | Степень очистки от НПАВ, $\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100, \%$ за время контакта | |
|--|---|------|--|----|--|-------|--|----|
| | Периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин | | | | Периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин | | | |
| | 30 | 60 | 30 | 60 | 30 | 60 | 30 | 60 |
| 350 | 39,8 | 33,4 | 60 | 67 | 16,55 | 16,85 | 67 | 66 |
| 400 | 39,8 | 33,4 | 60 | 67 | 15,98 | 16,86 | 68 | 66 |
| 450 | 39,8 | 33,4 | 60 | 67 | 14,53 | 15,88 | 71 | 68 |
| 500 | 39,8 | 39,8 | 60 | 60 | 12,73 | 13,27 | 74 | 73 |
| 550 | 31,3 | 32,9 | 69 | 67 | 10,97 | 11,50 | 78 | 77 |
| 600 | 30,1 | 31,4 | 70 | 69 | 8,82 | 9,93 | 82 | 80 |
| 650 | 22,3 | 38,2 | 78 | 62 | 6,19 | 9,52 | 87 | 81 |
| 700 | 45,1 | 51,0 | 55 | 49 | 9,64 | 10,28 | 80 | 79 |
| 750 | 36,1 | 43,6 | 55 | 56 | 6,80 | 10,20 | 86 | 80 |
| 800 | 59,7 | 72,7 | 40 | 27 | 18,23 | 18,20 | 63 | 64 |

Из данных таблицы 7 видно, что каталитическое разложение пероксида водорода активно протекало в течение 30 мин после начала процесса. Лучшие результаты показали УМК-600 и 650, худший результат – УМК-800.

Из данных таблицы 7 видно, что лучший результат по окислительному разложению НПАВ показали образцы УММ, пиролизованные при 600-750⁰С, степень разложения неонола за 30 мин составила ~ 80-87 %. Повышение остаточной концентрации неонола после 60 мин процесса окисления, вероятно, связано с

накоплением на поверхности УММ адсорбированных продуктов разложения неонола, которые блокируют активные центры.

Раздел 3.5 посвящен оптимизации процесса синтеза УММ методом планирования эксперимента с использованием плана Плакетта – Бермана В качестве критериев оптимизации были выбраны y_1 – значение избыточной адсорбции НПАВ при равновесной концентрации неонола 50 мг/л и y_2 – степень разложения H_2O_2 . В качестве независимых факторов были выбраны x_1 – соотношение глина/шинная крошка, x_2 – температура пиролиза, x_3 – скорость нагрева, x_4 – продолжительность выдержки при заданной температуре и x_5 – среда (азот или воздух с ограниченным содержанием O_2).

Методом регрессионного анализа были получены линейные уравнения регрессии для оптимизации критериев y_1 и y_2 :

$$\hat{y}_1 = 56,489 + 3,535x_1 - 3,828x_2 + 10,579x_5 \quad (2)$$

$$\hat{y}_2 = 63,166 + 1,416x_1 + 1,275x_2 - 2,226x_5. \quad (3)$$

В ходе регрессионного анализа было установлено, что скорость нагрева и продолжительность термической выдержки образцов УММ не влияет на адсорбцию НПАВ из водных растворов и каталитическое разложение пероксида водорода.

Оптимальные условия синтеза УММ для получения адсорбентов: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 650⁰С, среда – азот.

Оптимальные условия синтеза УММ для получения катализатора окислительной деструкции НПАВ пероксидом водорода: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 750⁰С, среда – воздух с ограниченным содержанием O_2 .

В разделе 3.6 приведены результаты модифицирования УММ-750 ионами Fe^{2+} путем смачивания в 0,5 М спиртовых растворах $Fe(NO_3)_2$, температура прокаливания 500⁰С. Образцы УММ содержали в своем составе железо в диапазоне 30-200 мг/г. С использованием модифицированных УММ провели эксперименты по разложению пероксида водорода в термостате в статических условиях при температуре 70⁰С, рН 10, времени контакта 1 ч.

Как показали результаты, значение степени разложения пероксида водорода с ростом содержания железа в образцах проходит через максимум (98 % для образца с содержанием 112,5 мг железа/г). Такой результат встречается в научной литературе и, скорее всего, связан с быстрым окислением Fe^{2+} . После чего ионы Fe^{3+} снова восстанавливаются до Fe^{2+} с образованием O_2 в процессе каталитического разложения H_2O_2 .

Для определения состояния железа в образцах были проведены исследования методом РФЭС (рисунок 10).

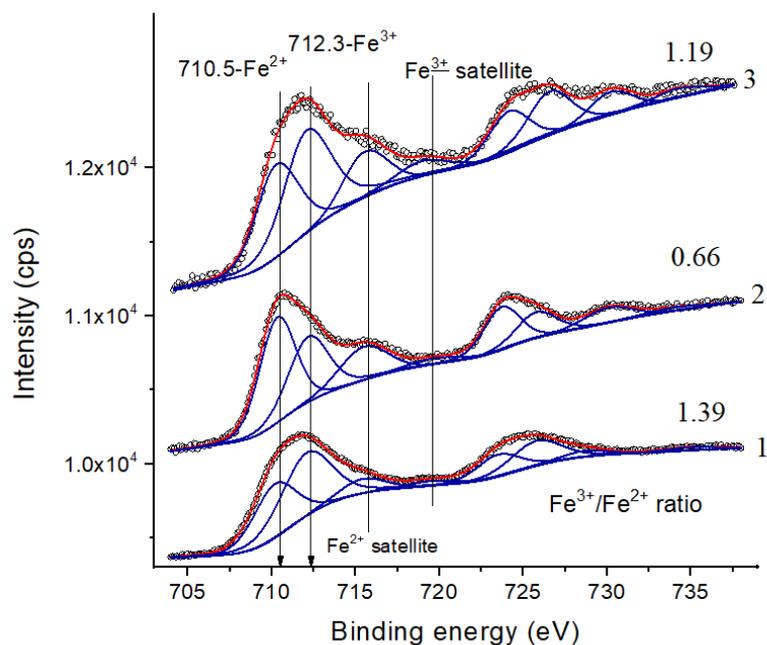


Рисунок 10 – Fe2p РФЭ-спектры изученных образцов. Обозначения на рисунке 10: 1 – исходная глина, 2 – УММ-750, 3 – УММ_{мод}, образец 2, модифицированный железом, прокаленный при температуре 500°C (40 мг Fe²⁺/г УММ). На рисунке представлены величины соотношения Fe³⁺/Fe²⁺ в образцах материалов

Для исходной глины основным состоянием железа является Fe³⁺. Для образца УММ-750 основным состоянием железа является Fe²⁺, для образца УММ_{мод} доля железа в состоянии Fe³⁺ выше, чем в образце УММ-750.

В главе 4 представлена аппаратурно-технологическая схема предлагаемой технологии синтеза УММ и выполнена ориентировочная технико-экономическая оценка разработанной технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании результатов исследования физико-химических характеристик образцов природных глин месторождений Калужской области, в соответствии с общепринятыми методиками, в качестве объекта исследования была выбрана желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения.

2. На основании результатов исследования влияния различного массового соотношения «природная глина: шинная крошка» на адсорбционные и каталитические характеристики полученных углеродно-минеральных материалов было выбрано соотношение: природная глина Борщевского месторождения/ шинная крошка = 75/25.

3. В результате гидрофобизации природной монтмориллонитовой глины углеродом при пиролизе гранулированной смеси глины и шинной крошки (75/25) в температурном диапазоне 350–800 °С были получены образцы углеродно-минерального материала (УММ), пригодного для использования в качестве

адсорбента ПАВ из водных растворов и обладающего каталитическими свойствами в реакции разложения пероксида водорода.

4. Физико-химические свойства УММ охарактеризованы с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, метода низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что с ростом температуры пиролиза возрастало содержание углерода на поверхности глины. Получены изотермы адсорбции неонола АФ9-10 из водных растворов на образцах УММ, пиролизованных при 450-800⁰С. Наилучшими адсорбционными свойствами, сопоставимыми со свойствами промышленных активированных углей, обладал образец, пиролизованный при 650 ⁰С.

5. Исследовано влияние температуры пиролиза в диапазоне 350-800 ⁰С на содержание кислотных центров на поверхности образцов методом термопрограммированной десорбции аммиака и значения ζ-потенциала коллоидных систем на основе полученных образцов. При использовании модельных растворов в динамических условиях исследовано влияние температуры пиролиза образцов на каталитическое разложение НПАВ (неонол АФ 9-10) пероксидом водорода. Наилучший результат по окислению неонола АФ 9-10 пероксидом водорода был получен в присутствии образцов углеродно-минеральных катализаторов, пиролизованных при 650-750⁰С.

6. Методом планирования эксперимента разработана методика синтеза УММ для адсорбционной и каталитической очистки воды от НПАВ (на примере неонола АФ 9-10) и определена комбинация значений факторов, обеспечивающих получение наибольшего значения величины адсорбции неонола: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 650⁰С, среда – азот; и наибольшего значения степени разложения Н₂О₂: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 750⁰С, среда – воздух с ограниченным содержанием О₂.

7. Предложена аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

По результатам проведенных исследований подготовлено техническое задание на проектирование установки для получения углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов на основе природной глины и шинной крошки; составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования для реализации производства.

На основании технического задания планируется изготовление технологического оборудования установки для получения углеродно-минеральных материалов для использования в производственной деятельности «Фонда рационального природопользования».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:**Публикации в научных изданиях, индексируемых WoS и Scopus**

1. Fidchenko M. Adsorption of neonol AF 9-10 on carbon mineral adsorbents based on natural aluminosilicate and crumb rubber / M. Fidchenko, A. Varnavskaya, M. Alekhina, G. Buzanov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2022. – № 6. – P. 1291-1297.
2. Fidchenko M. Catalytic and adsorption properties of materials based on natural aluminosilicate modified with carbone / M. Fidchenko, M. Alekhina, A. Beznosyuk, A. Varnavskaya // BIO Web of conferences. –2021. –№ 30. P. 02006
3. Отырба Г.Г. Использование природных монтмориллонитовых глин в процессе коагуляционной очистки сточных вод прачечных / Г.Г. Отырба, М.М. Фидченко, В.Н. Клушин, И.Н. Каменчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – № 6. – С. 773-781.

Публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций

4. Варнавская А.Д. Адсорбционная очистка воды от НП АВ на углеродно-минеральных адсорбентах. / А.Д. Варнавская, М.М. Фидченко, М.Б. Алехина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – №6 – С. 25-26.
5. Фидченко М.М. Выбор условий проведения стадии пиролиза при синтезе углеродно-минерального материала для каталитического разложения пероксида водорода / М.М. Фидченко, А.Н. Безносюк, М.Б. Алехина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – №6 – С. 118-119.
6. Алехина М.Б. Адсорбционные свойства углеродно-минеральных материалов на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки в сборнике «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов» / М.Б. Алехина, М.М. Фидченко, А.Д. Варнавская // Сборник тезисов докладов Всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина). – Москва, 2021. –С. 149-151.
7. Фидченко М.М. Окислительная деструкция НП АВ в водных растворах в присутствии катализаторов на основе монтмориллонитовой глины и шинной крошки/ М.М. Фидченко, А.Н. Безносюк, М.Б. Алехина // В сборнике материалы в всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». –Иваново, 2021. – С. 442-446.
8. Варнавская А.Д. Углеродно-минеральный адсорбент для очистки воды от неионогенных ПАВ/ А.Д. Варнавская, М.М. Фидченко, М.Б. Алехина // в сборнике материалы в всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Иваново, 2021. –С. 38-41.
9. Фидченко М.М. Изучение кинетики разложения пероксида водорода на активном угле БАУ модифицированном соединениями железа и марганца из

металлургических стоков/ М.М. Фидченко, А.А. Курилкин, И.Н. Каменчук, В.Н. Клушин // В сборнике Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. – Москва, 2021. – С. 24.

10. Фидченко М.М. Гидрофобизация монтмориллонитовой глины путем пиролиза гранулированной смеси глины и шинной крошки / М.М. Фидченко, А.Д. Варнавская, М.Б. Алехина // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – №13 – С. 88-90.

11. Фидченко М.М. Каталитические и адсорбционные свойства материалов на основе природных алюмосиликатов, модифицированных углеродом / М.М. Фидченко, М.Б. Алехина, А.Н. Безносюк, А.Д. Варнавская, С.В. Андреева // В сборнике Innovations in life sciences: сборник материалов II международного симпозиума. – Белгород, 2020, – С. 318-319.

12. Фидченко М.М. Адсорбция неона на углеродоминеральных адсорбентах / М.М. Фидченко, Л.В. Омеляненко, Г.Г. Отырба, М.Б. Алехина // В сборнике Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах: всероссийский интернет-симпозиум с международным участием. – Москва, 2019 – С. 149-151.

13. Фидченко М.М. Природные алюмосиликатные материалы, модифицированные углеродом, для деструктивной очистки сточных вод от ПАВ. / М.М. Фидченко, Л.В. Омеляненко, Г.Г. Отырба, М.Б. Алехина // Сборник тезисов докладов VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике». – Пермь, 2019 –С. 185-185.