

На правах рукописи



ДЕРБЕНЕВА
Татьяна Владимировна

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Специальность: 02.00.04 – физическая химия (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нижний Новгород - 2018

Работа выполнена на кафедре «Техносферная безопасность» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет путей сообщения» и в Научно-исследовательском проектно-технологическом бюро «ЗаБИЖТ-Инжиниринг» Забайкальского института железнодорожного транспорта – филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет путей сообщения»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Дабижа Ольга Николаевна

Официальные оппоненты: **Чесноков Сергей Артурович**,
доктор химических наук, ФГБУН Институт
металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук, ведущий
научный сотрудник, заведующий
лабораторией фотополимеризации и
полимерных материалов

Воротынцев Андрей Владимирович,
кандидат химических наук, ФГБОУ ВО
«Нижегородский государственный
технический университет им. Р.Е. Алексеева»,
старший научный сотрудник кафедры
«Нанотехнологии и биотехнологии»


Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «28» февраля 2019 г. в 13 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.165.06, созданного на базе Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева и на сайте <https://www.nntu.ru/content/aspirantura-i-doktorantura/dissertacii>

Автореферат разослан «16» января 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Отличительной чертой современного развития физической химии является повышение реакционной способности твёрдых тел путём механохимической модификации для получения из них новых высококачественных мембран и сорбентов. Интерес к изучению природных цеолитов обусловлен их нанопористостью, доступностью и экономической целесообразностью использования в разных областях народного хозяйства. В Забайкальском крае сосредоточено 1.5 млрд. т данного минерального сырья, а также значительные запасы клиноптилолитовых пород, имеющих промышленное значение, в том числе, Холинское и Шивыртуйское месторождения. Несмотря на значительное число научных работ по изучению структуры и ионообменных свойств природных цеолитов, проблема направленного улучшения сорбционных свойств цеолитсодержащих пород механической активацией изучена недостаточно.

Весьма актуальная проблема – получение композитных мембран с улучшенными термическими, механическими и барьерными свойствами на основе нанопористого каркаса цеолита, модифицированного синтетическим полимером. Применение совместной механоактивации цеолитсодержащих пород и полимеров даст возможность создать органоминеральные морфологически метастабильные структуры с высокой плотностью межфазных границ между исходными компонентами. При этом подбор оптимальных условий механической активации позволит повышать дефектность структуры до определенного уровня с улучшением сорбционных и барьерных свойств композитов.

В научной литературе описаны коллоидные системы «полимер-клиноптилолит», в которых применяли такие высокомолекулярные вещества как полигуанидин, полидиметилсилоксан, полиэтиленмин и использовали полученные композитные материалы для очистки природных и сточных вод. Клиноптилолит как нанопористый минеральный наполнитель добавляли к политетрафторэтилену, полипропилену, сверхвысокомолекулярному полиэтилену, эпоксидной смоле для улучшения их физико-механических свойств. Однако механокомпозиты на базе клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината ранее не были изучены.

Цель работы: направленное изменение физико-химических свойств природных цеолитсодержащих пород посредством механоактивации и приведение их в метастабильное химически активное состояние для расширения областей практического применения.

Для достижения поставленной цели выполняли следующие **задачи исследования:**

- уточнение влияния режимов механоактивации на макро-, микроструктуру и морфологию природных цеолитов;

- установление влияния фазового и химического состава цеолитсодержащих пород на изменение их структуры и физико-химических свойств под действием механоактивации;
- определение критерия для оценки реакционной способности природных цеолитов путем расчетов термодинамических функций породообразующего минерала – клиноптилолита;
- оценка дефектности структуры цеолитсодержащих пород с помощью кинетических параметров уравнения Аррениуса, описывающего процесс дегидратации образцов;
- разработка гибридных органо-неорганических механокомполитов на основе цеолитовых пород и синтетического полимера для создания мембранного материала.

Научная новизна работы. Установлено, что характер процессов, протекающих в клиноптилолитовых породах при их механоактивации, зависит от выбранного режима (контактный или вибрационный). Показано, что изменение физических, кислотно-основных и сорбционных свойств клиноптилолитовых пород под действием механоактивации обеспечивается их фазовым составом. Найдено, что наличие примесных минералов – иллита или стильбита способствует эффективному повышению степени аморфизации клиноптилолита и увеличению его реакционной способности.

Впервые рассчитаны термодинамические функции клиноптилолитов и кинетические параметры уравнения Аррениуса, описывающего процесс дегидратации образцов, для оценки изменения реакционной способности клиноптилолитсодержащих пород и степени их дефектности под влиянием механической активации.

Показано, что совместная механоактивация клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себагината (ПДЭГС) позволяет создавать цеолит-полимерные композиционные материалы для мембранных технологий. Выявлено, что длительность механоактивации в вибрационном режиме (3; 5 и 7 минут) влияет на средний радиус сквозных пор гибридных композитов (неорганическая матрица – клиноптилолит, органический наполнитель – ПДЭГС) и дает возможность регулировать их молекулярно-ситовые свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлено влияние режима механоактивации (контактный и вибрационный) на изменение структуры и физико-химических свойств клиноптилолитовых пород. Выявлено, что механоактивация в контактном режиме приводит к удалению сорбционной воды, дегидратации, реорганизации водно-катионной подсистемы клиноптилолитов, повышению их силикатного модуля и полной обменной ёмкости минеральных сорбентов по катиону аммония, что позволяет регулировать их структурные характеристики и кислотно-основные свойства. Рассчитано, что при этом режиме снижается величина кажущейся энергии активации процесса дегидратации минеральных образцов в температурном интервале от 50 до 125 °С вследствие увеличения дефектности структуры. Итог механоактивации в вибрационном режиме – карбонизация,

дегидроксилирование и гидратация клиноптилолитовых пород, повышение их удельной поверхности и изменение величины кажущейся энергии активации реакции дегидратации. Рассчитаны степень аморфизации клиноптилолитов при двух режимах механоактивации, а также степень карбонизации механоактивированных образцов в вибрационном режиме.

Расчеты термодинамических функций и кинетических параметров уравнения Аррениуса позволяют прогнозировать изменение реакционной способности и степени дефектности природных клиноптилолитов при их механоактивации. Полученные результаты дают основание рекомендовать механоактивированные цеолиты в качестве эффективных сорбентов катиона аммония из водных растворов. Совместная механоактивация клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината позволяет создавать цеолит-полимерные композиционные мембранные материалы с регулируемыми радиусами сквозных пор. Результаты диссертации включены в лекционный и практический курс - дисциплины «Химия», «Материаловедение и технология конструкционных материалов» для студентов Забайкальского института железнодорожного транспорта всех форм обучения специальности 23.05.06 – Строительство железных дорог, мостов и транспортных тоннелей.

Положения, выносимые на защиту:

- 1 Влияние режимов механоактивации на структурно-химические изменения клиноптилолитовых пород.
- 2 Оценка эффективности механоактивации и степени дефектности структуры с помощью расчетов термодинамических функций клиноптилолита и кинетических параметров уравнения Аррениуса, описывающих дегидратацию клиноптилолитовых пород в температурном интервале 50-125 °С.
- 3 Влияние фазового состава цеолитсодержащих пород на изменение их реакционной способности и физико-химических свойств в результате механоактивации.
- 4 Применение совместной механоактивации клиноптилолитовых пород и полидиэтиленгликоль себацината для создания мембранного композиционного материала.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и обоснованность результатов диссертации обеспечивается большим объемом экспериментов, комплексным использованием известных теоретических и эмпирических методов, получением результатов, согласующихся с данными других исследователей.

Основные положения диссертации представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: Международные научно-практические конференции «Кулагинские чтения» (Чита 2013) и «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита 2014, 2015); Региональная заочно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс» (Владивосток, 2011); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и

студентов с международным участием «Менделеев-2012. Неорганическая химия» (Санкт-Петербург, 2012); Российская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (Санкт-Петербург, 2013); XV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2014», (Звенигород, Московская область, 2014); XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органо-силикатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства ISCHEM 2015» (Санкт-Петербург, 2015); II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015); I Международная научно-практическая конференция «Естественные и математические науки: теория и практика» (Новосибирск, 2017); XI Международная научно-практическая конференция «Научный форум: медицина, биология и химия» (Москва, 2018); V Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (Санкт-Петербург, 2018).

Личный вклад автора. Результаты, приведенные в диссертации, выполнены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автором синтезированы образцы, исследованы их кислотно-основные, физические и сорбционные свойства, проведен эксперимент методом вакуумной фильтрации воды, принято активное участие в постановке задач и интерпретации полученных данных, подготовке статей к публикации, представлении стендовых и устных докладов на научных конференциях.

Отдельные опыты диссертации выполнены в рамках гранта ЗаБИЖТ ИрГУПС № 39-гр от 26.03.2018 «Разработка и исследование высокоэффективных сорбентов нефти на основе цеолитсодержащих пород Забайкальского края и синтетических полимеров» (исполнитель).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 17 публикациях, общим объемом 3.71 п.л. в том числе авторские 1.47 п.л. из них 4 статьи в рекомендованных ВАК журналах 1.74 п.л. (в т.ч. авт. 0.55 п.л.).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 210 наименований, содержит 24 таблицы и 45 рисунков, два приложения, одно из которых содержит 24 таблицы.

Во введении дано обоснование выбора темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость работы. В первой главе «*Физико-химические основы механической активации цеолитсодержащих пород*» рассмотрены свойства, доступные изменениям с помощью механоактивации и термодинамические функции цеолитов, цеолит-органические механокомпозиты. Вторая глава содержит методики механоактивации минеральных образцов и методы их исследований. В третьей главе представлены результаты экспериментов и приведено их обсуждение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Механоактивацию цеолитсодержащих пород проводили в двух режимах: контактный (30 мин, воздух, механическая агатовая ступка) и вибрационный (10 мин, четырехбарабанный лабораторный виброистиратель: частота колебаний 24 Гц, мощность электродвигателя 0.75 кВт, масса мелющих тел 0.87 кг). В таблице 1 приведены типы месторождений цеолитсодержащих пород, режимы механоактивации, химический состав и силикатный модуль.

Таблица 1 – Характеристика объектов исследования

Образцы	1к	1'к	1в	1'в	2к	2'к	2в	2'в
Месторождения, их типы	Холинское, вулканогенное				Шивыртуйское, вулканогенно-осадочное			
Режим механоактивации	контактный		вибрационный		контактный		вибрационный	
Оксиды	$\omega, \%$							
SiO ₂	63.00	59.20	62.41	61.37	66.60	63.90	53.27	58.21
Al ₂ O ₃	13.20	12.29	11.58	11.25	12.50	12.40	13.53	13.60
CaO	2.84	2.88	2.10	2.11	2.05	2.24	2.44	2.50
Fe ₂ O ₃	2.33	2.36	0.83	0.89	0.88	0.90	2.32	2.33
K ₂ O	3.31	2.92	6.73	7.67	3.91	3.96	6.63	5.58
Na ₂ O	1.49	0.64	5.30	4.62	1.91	1.68	5.22	4.32
MgO	0.98	0.94	0.23	0.25	0.37	0.37	0.96	0.96
n(SiO ₂)/n(Al ₂ O ₃)	8.08	8.25	9.15	9.26	9.25	8.83	6.68	7.26

Примечание – к – контактный; в – вибрационный; ' – механоактивированный.

Методом ИК-спектроскопии изучено влияние длительности и среды механоактивации в контактном режиме на степень кристалличности (k) клиноптилолита, рассчитанную по отношению интенсивностей полос поглощения при 520 и 463 см⁻¹ на примере образца 1'к (рисунок 1).

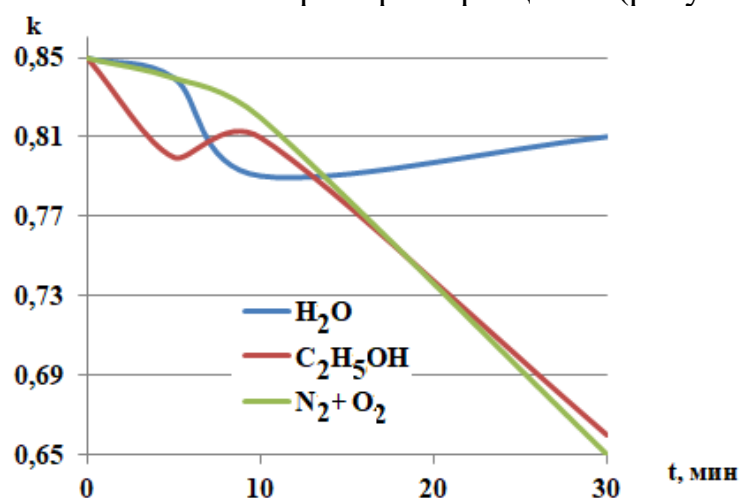


Рисунок 1 – Зависимость степени кристалличности клиноптилолита в образце 1'к от длительности и среды механоактивации

Учитывая перспективность применения «сухих технологий», для дальнейших исследований применяли механоактивацию в течение 30 минут на воздухе.

О наличии карбонатов в образцах **1к** и **1'к** свидетельствуют полосы поглощения при 1427 и 725 см^{-1} (колебания С-О связей), которые не обнаруживаются в ИК-спектрах образцов **2к** и **2'к**. Это отличие объясняет разную степень дефектности образцов **1'к** и **2'к** (кальцит имеет меньшую твердость, чем клиноптилолит). Снижение интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний связей О-Н (образца **1'к** и **2'к**), свидетельствует об уменьшении содержания сорбционной воды. Наблюдается «голубой сдвиг» на 5-10 см^{-1} в ИК-спектре образца **2'к** по сравнению с **2к**, который объясняется квантоворазмерным эффектом.

Результаты ИК-спектроскопии показали глубокие структурные изменения механоактивированных в вибрационном режиме образцов. Исчезновение полосы поглощения с максимумом при 3619 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям гидроксогрупп **1'в** и **2'в** указывает на процесс дегидроксилирования с образованием молекулярной воды. Полоса поглощения каркаса сдвигается в сторону высоких частот: 594 см^{-1} (**1в**) и 600 см^{-1} (**1'в**). Эти изменения в структуре исследуемых природных цеолитов обусловлены перераспределением локализаций обменных катионов – их миграцией из больших полостей в маленькие. Внедрение CO_3^{2-} -ионов в места структурных нарушений образцов **1'в**, **2'в** подтверждается максимумами полос поглощения при 2385-2340 (адсорбированный CO_2) и 1440-1300 см^{-1} ($\nu_s\text{O-C-O}$), что согласуется с данными Калинкина А.М.¹. Степень карбонизации определяли по отношению интенсивностей полос поглощения CO_3^{2-} -ионов в области 1400-1450 см^{-1} и полосы максимальной интенсивности при 1040-1050 см^{-1} , относящейся к асимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O₄. Повышение степени твердофазной карбонизации: 0 (**1в**); 0.34 (**1'в**); 0.20 (**2в**); 0.24 (**2'в**) указывает на механически стимулированное поглощение CO_2 . Процесс сопровождается формированием аморфной карбонатно-силикатной фазы и не приводит к образованию индивидуальных карбонатов, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Установлено, что исходные цеолитсодержащие породы имеют следующий состав: клиноптилолит, иллит, кальцит, кварц (**1к**); клиноптилолит, стильбит, полевые шпаты, кварц (**1в**); клиноптилолит, полевые шпаты, кварц (**2к**); клиноптилолит, полевые шпаты, кальцит, кварц (**2в**). Анализ дифрактограмм показал, что в результате механоактивации цеолитсодержащих пород исчезают отражения в малоугловой области, принадлежащие иллиту (рисунок 2). Снижение интенсивностей линий базисных отражений на дифрактограммах образца **2'к** проявляются в большей степени, чем в случае **1'к**, и являются следствием перемен в катионных подсистемах минералов. Это свидетельствует об увеличении дефектности решетки клиноптилолита.

¹ Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Залкинд О.А. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 10. С. 1218-1224.

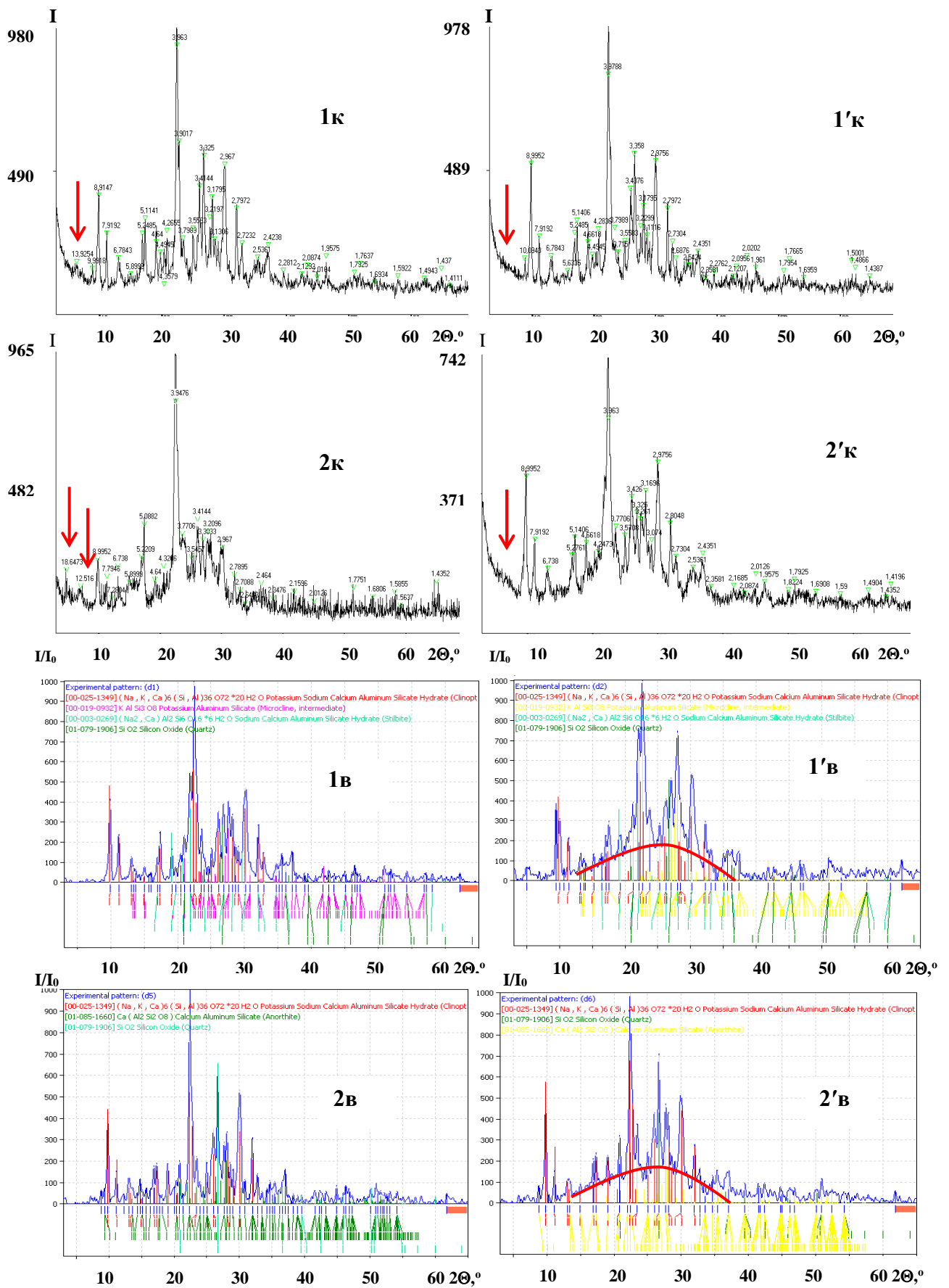


Рисунок 2 – Дифрактограммы исходных и механоактивированных образцов

Наблюдается появление рентгеноаморфного гало в области $2\theta,^\circ = 15-35$ на дифрактограммах **1'в**, **2'в** и изменение интенсивностей отражений (рисунок 2).

Степень аморфизации x механоактивированных образцов рассчитывали по формуле:

$$x = 1 - k = 1 - \Sigma I/I_0 / (\Sigma I/I_0)_{исх},$$

где k – степень кристалличности; $\Sigma I/I_0$ и $(\Sigma I/I_0)_{исх}$ – суммы относительных интенсивностей трёх базовых дифракционных отражений клиноптилолита в области $2\theta = 23-25^\circ$ для механоактивированного и исходного (эталонного) образцов².

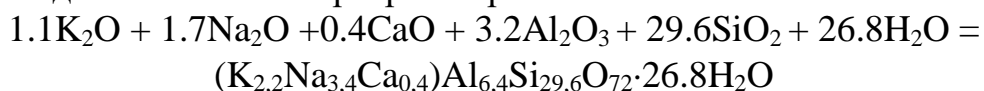
В таблице 2 приведены межплоскостные расстояния (d) и данные для расчёта степени аморфизации клиноптилолита.

Таблица 2 - Оценка степени аморфизации образцов по данным рентгенофазового анализа

Образцы Параметры	1к	1'к	1в	1'в	2к	2'к	2в	2'в
$d, \text{Å}$	3.9630	3.9788	3.9523	3.9257	3.9476	3.9630	3.9699	3.9697
	3.7983	3.7847	3.7737	3.7419	3.7706	3.7706	3.7946	3.7905
	3.5583	3.5583	3.5474	3.5237	3.5457	3.5708	3.5579	3.5553
I/I_0	100.00	100.00	1000.00	594.72	100.00	100.00	599.60	704.10
	26.14	23.66	180.42	215.45	44.57	37.78	221.92	375.69
	27.84	27.96	113.00	103.10	38.04	36.67	114.56	171.91
$\Sigma I/I_0$	153.98	151.62	1293.42	913.25	182.61	174.45	936	1251.70
x	0	0.02	0	0.29	0	0,04	0	-0.34

Легко увидеть повышение степени аморфизации механоактивированных образцов по отношению к исходным. Исключение составляет клиноптилолитовая порода Шивыртуйского месторождения, подвергнутая механоактивации в вибрационном режиме, для которой имеет место обратный эффект – повышение кристалличности.

Энтальпию $\Delta_f H^0_{298}$, энтропию S^0_{298} и свободную энергию Гиббса $\Delta_f G^0_{298}$ оценивали по реакции образования минералов из оксидов с дальнейшим решением задачи линейного программирования в Word Excel.



В качестве калибровочных использовали Na- и K-клиноптилолиты с известными термодинамическими функциями³. Инкременты всех термодинамических функций по калибровочным минералам вычисляли посредством разложения $\Delta_f H^0_{298}$, S^0_{298} , $\Delta_f G^0_{298}$ по вкладам составляющих химических элементов с учётом атомных стехиометрических коэффициентов (таблица 3).

² Коваль, Л.М. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов / Л.М. Коваль, Л.Л. Коробицина, А.В. Восмерилов. – Томск: ТомГУ, 2001. – 50 с.

³ Chipera S.J., Bish D.L. // Clay and Clay minerals. 1997. V. 45. N. 2. P. 226-239.

Таблица 3 – Инкременты термодинамических функций К-клиноптилолита

Инкременты	Элементы						
	К	Na	Ca	Al	Si	O	H
$-\Delta_f H^\circ_{298}$, Дж/моль	10348.0	6271.5	1567.9	19755.3	93132.3	309813.8	168077.1
S°_{298} , Дж/(моль·К)	0.783	0.475	0.119	1.495	7.047	23.443	12.718
$-\Delta_f G^\circ_{298}$, Дж/моль	6348.1	9810.7	1154.2	18467.3	85410.8	285073.2	154661.1

Усредненные кристаллохимические формулы клиноптилолитов рассчитывали по данным химического анализа, на основе предположения о постоянстве анионного каркаса O_{72}^{2-} . Массовую долю всех компонентов, входящих в состав клиноптилолита, умножали на процентное содержание этого минерала в породе и пересчитывали на 100 %. Вычисленные по инкрементам термодинамические функции для определённых кристаллохимических формул клиноптилолитов приведены в таблице 4.

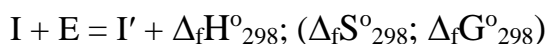
Таблица 4 – Термодинамические функции клиноптилолитов

Образцы	Кристаллохимические формулы клиноптилолита	$-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
I	$(K_{3,3}Na_{2,0}Ca_{0,5})Al_{6,3}Si_{29,7}O_{72} \cdot 26.8 H_2O$	42561.6	3216.7	39150.9
1к	$(K_{2,0}Na_{1,3}Ca_{1,4})Al_{7,2}Si_{29,1}O_{72} \cdot 18.5 H_2O$	34643.9	2618.3	31867.6
1'к	$(K_{1,9}Na_{0,6}Ca_{1,2})Al_{7,6}Si_{29,1}O_{72} \cdot 17.2 H_2O$	33947.8	2565.7	31224.7
2к	$(K_{2,2}Na_{1,6}Ca_{1,0})Al_{6,6}Si_{29,6}O_{72} \cdot 16.8 H_2O$	33865.4	2559.5	31151.5
2'к	$(K_{2,1}Na_{1,5}Ca_{1,1})Al_{6,5}Si_{29,7}O_{72} \cdot 16.3 H_2O$	33788.9	2553.7	31080.8
Ia	$(K_{2,2}Na_{3,4}Ca_{0,4})Al_{6,4}Si_{29,6}O_{72} \cdot 26.8 H_2O$	42556.5	3220.2	39149.2
1в	$(K_{3,9}Na_{4,6}Ca_{1,0})Al_{6,3}Si_{28,6}O_{72} \cdot 17.6 H_2O$	36563.1	2766.7	33643.7
1'в	$(K_{4,4}Na_{4,2}Ca_{1,1})Al_{6,2}Si_{28,6}O_{72} \cdot 20.9 H_2O$	38671.1	2926.2	35579.7
2в	$(K_{2,6}Na_{3,0}Ca_{1,3})Al_{8,2}Si_{27,8}O_{72} \cdot 32.0 H_2O$	45793.2	3465.1	42134.6
2'в	$(K_{2,5}Na_{2,8}Ca_{1,3})Al_{7,7}Si_{28,3}O_{72} \cdot 27.2 H_2O$	42719.1	3232.5	39305.4

Примечание – **I** и **Ia** – калибровочные минералы.

Данные таблицы 4 показали, что в результате механической активации изменяется соотношение однозарядных катионов и количество молекул воды, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Процесс механоактивации клиноптилолита можно представить следующим образом:



где **I** – клиноптилолит; **E** – подводимая механическая энергия; **I'** – механоактивированный клиноптилолит с избыточным количеством энергии в виде дефектов и образованной новой поверхности частиц; $\Delta_f H^\circ_{298}$; $\Delta_f S^\circ_{298}$; $\Delta_f G^\circ_{298}$ – изменение термодинамических функций процесса механоактивации. Отсюда можно оценить величины энтальпии образования, энтропии и свободной энергии Гиббса, характеризующие процесс механоактивации образцов (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние режимов механоактивации цеолитсодержащих пород на термодинамические функции процесса

Режимы и месторождения цеолитов	Термодинамические функции механоактивации		
	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° , кДж/моль
Контактный, Холинское	696.1	-52.6	642.9
Контактный, Шивыртуйское	76.5	-5.8	70.7
Вибрационный, Холинское	-2108.0	159.5	-1936.0
Вибрационный, Шивыртуйское	3074.1	-232.6	2829.2

Анализ данных таблицы 5 показал, что реакционная способность природных цеолитов под действием механоактивации может изменяться по-разному, что согласуется с исследованиями Болдырева В.В. Возможность механоактивационного повышения реакционной способности, цеолитсодержащих пород, очевидно, объясняется их фазовым составом: наличие в породах примесных минералов - стильбита (**1в**) и иллита (**2к**) способствует эффективному увеличению дефектности.

Механоактивация природных цеолитов изменяет количество активных поверхностных центров. Результаты расчётов по дифференциальным кривым кондуктометрического титрования, с погрешностью ± 0.02 ммоль/г, свидетельствуют о повышении концентрации основных центров для механоактивированных образцов по сравнению с исходными (рисунок 3).

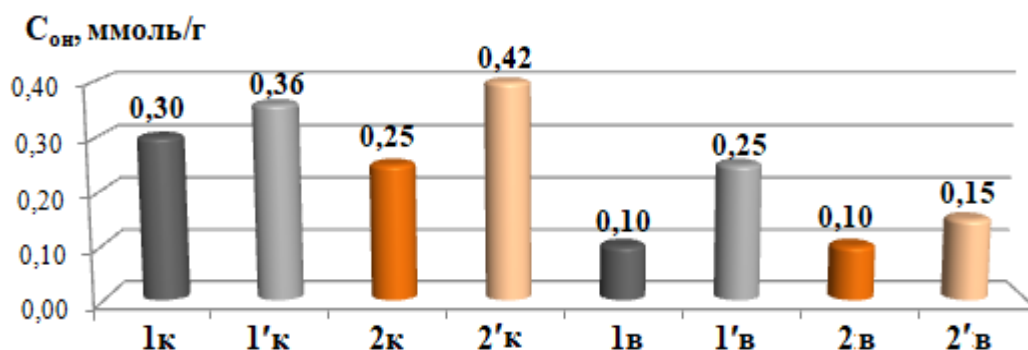


Рисунок 3 - Концентрация основных центров исследуемых образцов

Методом потенциметрического титрования найдено, что снижение высоты максимумов кривых $\Delta pH/\Delta n=f(n_{NaOH})$ свидетельствует об уменьшении силы льюисовских и бренстедовских кислотных центров в результате количественного накопления дефектов в структуре клиноптилолита и выражается в следующих закономерностях:

$$\begin{aligned} \max(2'к) &> \max(2к) \geq \max(1к) \approx \max(1'к); \\ \max(1в) &> \max(1'в) > \max(2в) > \max(2'в). \end{aligned}$$

В результате механоактивации увеличивается дисперсность и дефектность частиц, что подтверждается изменением фракционного состава минерального порошка (рисунок 4).

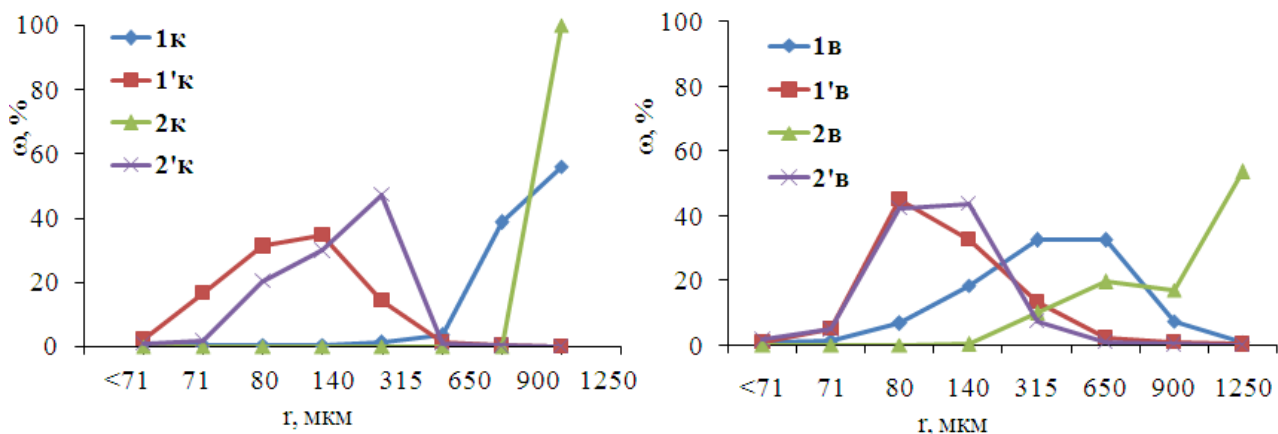


Рисунок 4 – Зависимость массового содержания фракций исследуемых цеолитных образцов от размера частиц

Выявлено, что механоактивация в вибрационном режиме способствует большему содержанию частиц и их агрегатов размерами от 140 до 80 мкм, чем механоактивация в контактном режиме. При этом у образцов 1'в и 2'к наблюдается более узкое распределение частиц по размерам. Размерный эффект связан также с увеличением пористости, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований (рисунок 5).

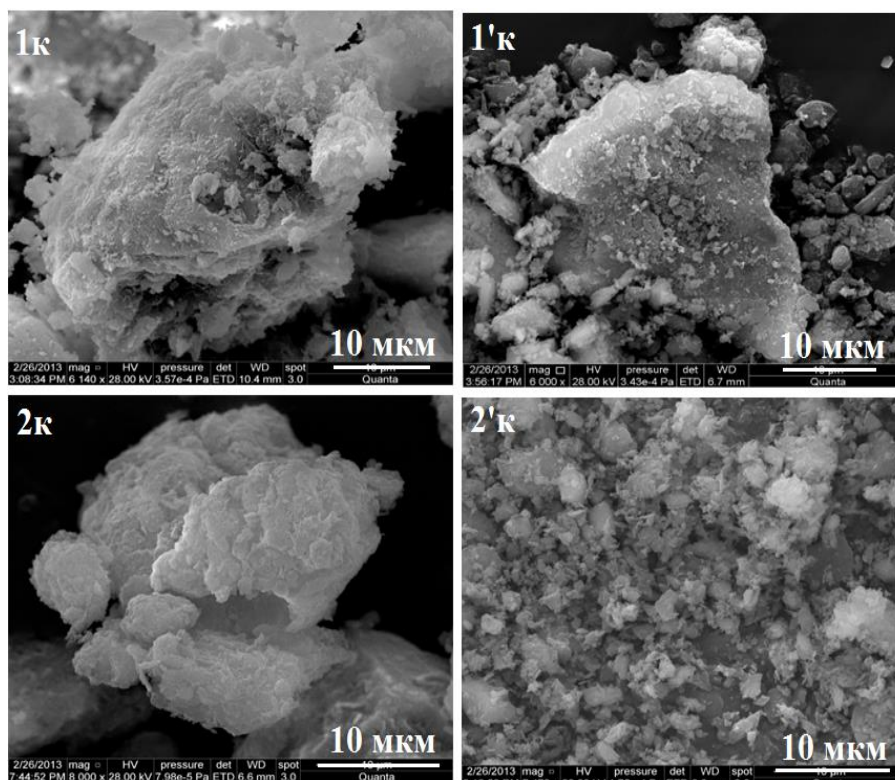


Рисунок 5 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии

Выявлен пластинчатый габитус в образцах 1к, 2к, характерный для минералов изоморфного ряда клиноптилолит-гейландит. Хлопьевидно (сгустково)-кристаллическая микроструктура исходных природных агломератов

размерностью более 100 мкм (**2к**), а также от 10 до 60 мкм (**1к**) под действием механоактивации изменяется, и наряду с крупными фрагментами (от 30 до 45 мкм) уже преобладают мелкие частицы породы (от 1 до 5 мкм), текстура становится более пористой (**1'к**, **2'к**). Крупные анизотропные кристаллические зерна клиноптилолита с острыми гранями (**1к**, **2к**) приобретают меньшие размеры и более окатанную форму в механоактивированных породах (**1'к**, **2'к**).

Наномасштабный размер зерен подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 6).

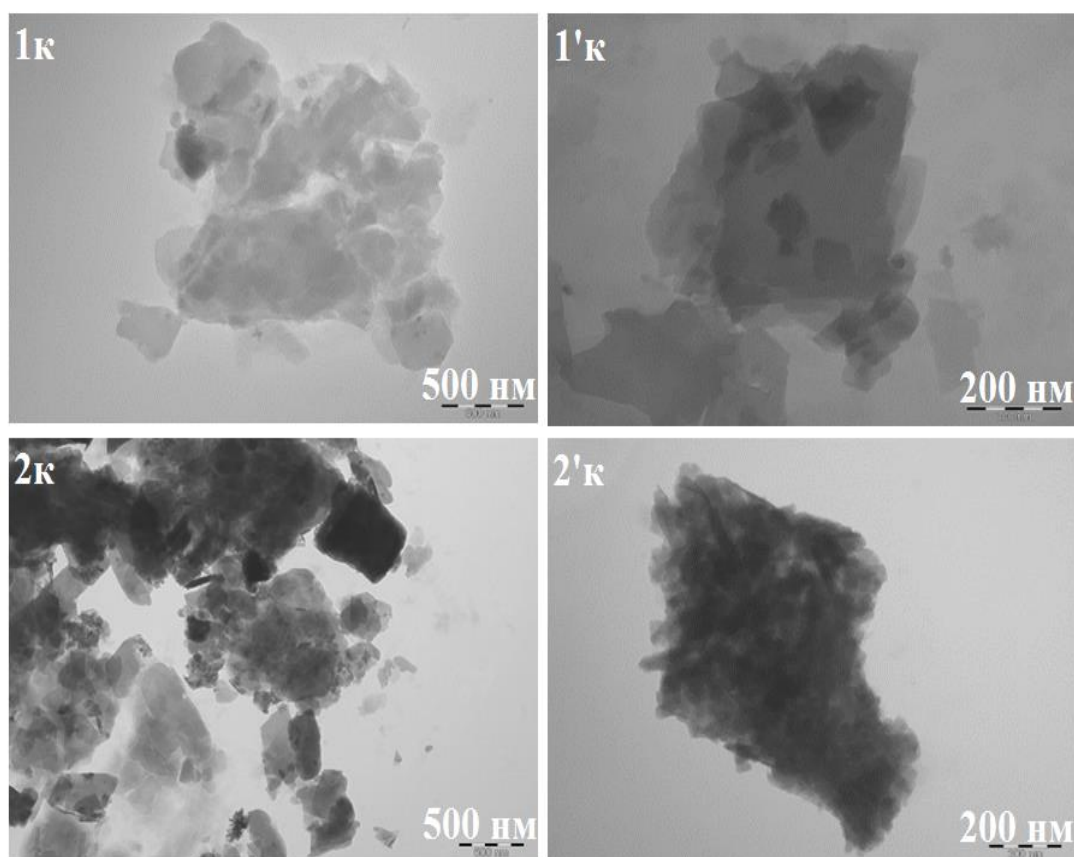


Рисунок 6 – Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии

Микрофотографии исходных образцов состоят из полупрозрачных частиц с загибами и заворотами по периметру, средний размер которых составляет ~ 250-300 нм. Пробы после механоактивации представляют собой темные (непрозрачные) образования неопределенной формы, размеры более 50 нм. В результате механической активации структура цеолитсодержащих пород разуплотняется по межзерновым границам минералов с сохранением целостности клиноптилолита. Образцы **1'к** и **2'к** представляют собой плотные агрегаты частиц в аморфном состоянии. Выявлено образование кристаллических частиц размерами от 5 до 20 нм. Результаты микроскопических исследований показали, что в большей степени под воздействием механоактивации изменяется структура образца **2'к**.

Исходная порода Холинского месторождения (**1в**) образована микрокристаллами клиноптилолита призматического габитуса с острыми гранями, при этом разброс крупности составляет от 37 до 177 мкм (рисунок 7).

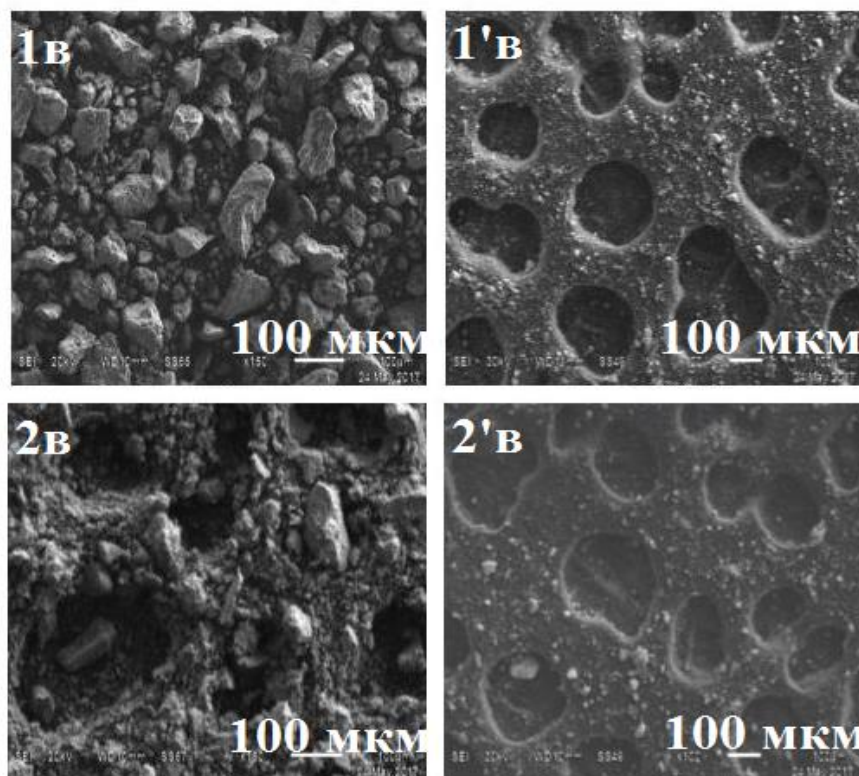


Рисунок 7 – Микрофотографии растровой электронной микроскопии

После механоактивации микрокристаллы **1'в** приобретают окатанную форму и имеют размер от 8 до 88 мкм. Исходная порода **2в** отличается большим содержанием высокодисперсной фракции с неравномерными включениями призматических микрокристаллов клиноптилолита. На микрофотографии **1'в** наблюдается рыхлая поверхность, содержащая углубления, размер частиц составляет от 58 до 162 мкм. После механической активации обнаружены сферовидные агрегаты неправильной формы (**2'в**) размерами от 10 до 28 мкм, а также отдельный фрагмент ~ 90 мкм. Выявлено, что механоактивация в вибрационном режиме увеличивает содержание высокодисперсной фракции, и способствует появлению окатанности призматических частиц клиноптилолита.

В таблице 6 приведены данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии образцов в интервале от 30 до 998 °С.

На термограммах механоактивированных образцов наблюдается смещение в сторону более высоких температур минимумов эндозффектов в области 106-128 °С, обусловленных выделением слабо связанной адсорбционной и капиллярно-конденсационной воды. Зарегистрированные массовые потери при термолизе образцов объясняются выделением физически связанной и структурно-связанной воды, декарбонизацией CO₂, связанного в структуре кристаллически-аморфного алюмосиликатного каркаса и карбонатов.

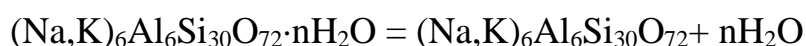
Таблица 6 – Данные ДСК-ТГ и кажущаяся энергия активации и предэкспоненциальный множитель процесса дегидратации образцов

Образцы	ДСК		ДТГ			ТГ		
	t _{эндо} -, °С	t _{экзо} -, °С	t _{min} , °С	S	n	Δm ₉₉₈ , %	A, мин ⁻¹	E _a , кДж/моль
1к	114	405	111	0.59	0.97	12.24	8.11	30.30
1'к	117	402	107	0.63	1.00	10.98	7.58	29.06
2к	106	374	105	0.39	0.79	10.86	9.52	33.57
2'к	116	389	108	0.52	0.91	10.06	7.12	25.76
1в	126	404	115	0.67	1.03	9.39	8.86	32.29
1'в	125; 742 _{сл}	855	122	0.71	1.06	10.59	8.13	30.22
2в	124	421; 925	116	0.69	1.05	11.24	6.61	25.66
2'в	128; 643 _{сл}	846	134	0.73	1.10	11.69	8.89	33.61

Термогравиметрический анализ показал (таблица 6), что механоактивированные в контактном режиме образцы (**1'к**, **2'к**) содержат меньшее количество сорбированной воды, чем исходные (**1к**, **2к**). Напротив, для механоактивированных в вибрационном режиме аналогов (**1'в**, **2'в**) наблюдается эффект гидратации.

Степень карбонизации термогравиметрическим методом рассчитывали по величине потери массы в температурном интервале от 400 до 700 °С. Согласно кривым ТГ, потери массы в указанном интервале составляют величины, ω, мас. %: 1.02 (**1в**); 1.40 (**1'в**); 1.64 (**2в**); 1.71 (**2'в**). Следовательно, механосорбция CO₂, в мас. %: 0.38 (**1'в**) и 0.05 (**2'в**). Полное удаление диоксида углерода регистрируется при 742 и 643 °С для **1'в** и **2'в** соответственно (таблица 6). Как известно, чем больше степень механосорбции, тем выше температура полного удаления CO₂ из механоактивированного образца. Следует также отметить, что отличия термического разложения образцов объясняются миграцией катионов в межтетраэдрические пустоты каркаса, что приводит к частичной аморфизации структуры минерала и изменению количества ОН-групп на поверхности сорбентов.

Так как в процессе механической активации происходит реорганизация в водно-катионной подсистеме клиноптилолита, то количественно оценив кинетические параметры уравнения Аррениуса (кажущуюся энергию активации и предэкспоненциальный множитель), описывающего дегидратацию цеолита в области температур 50-125 °С, можно судить о степени дефектности его структуры. Чем белее дефектна структура клиноптилолита, тем легче испаряться молекулам воды и тем меньше будет значение кажущейся энергии активации. В качестве модельной реакции представим процесс дегидратации клиноптилолита:



Установлено, что процесс дегидратации природных цеолитов описывается кинетическим законом, близким к первому порядку (таблица 6).

Расчеты кинетических параметров реакции *дегидратации* (удаление сорбционной и структурной воды из цеолитов) осуществляли по ТГ-кривым методом двойного логарифмирования (Бройдо) из уравнения:

$$\ln[\ln(100/(100-\Delta m))] = A - E_a/RT,$$

где Δm – потеря массы образцом в % от массы исходной навески при значениях температуры 50; 75; 100; 125 °С; А – предэкспоненциальный множитель; E_a – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; $R = 8.314$ Дж/(моль·К); Т – температура, К.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель процесса дегидратации образца **1'в** уменьшаются на 6.4 и 8.2 %, соответственно, а для образца **2'в** – увеличиваются на 31.0 и 34.5 % по сравнению с исходными **1в** и **2в**. В целом, характер изменения кинетических параметров согласуется с результатами приведённых ранее термодинамических расчетов.

В таблице 7 представлены данные измерений и расчетов физических характеристик исследуемых образцов. Удельную поверхность порошковых образцов измеряли методом воздухопроницаемости с помощью прибора Товарова (Т-3), постоянная прибора $K = 29.91$ $\text{пз}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблица 7 – Гигроскопическая влажность, насыпная и истинная плотности, пустотность, удельная поверхность по методу воздухопроницаемости

Образцы	W, %	ρ_n , г/см ³	$\rho_{и}$, г/см ³	$V_{\text{пуст}} = (1 - \rho_n/\rho_{и}) \cdot 100$, %	$S_{\text{уд}}$, см ² /г
1к	7.15	0.943	2.149	56	1500
1'к	6.77	1.089	1.926	43	4310
2к	5.28	0.750	2.082	64	1940
2'к	4.86	0.876	2.105	58	15620
1в	4.60	0.943	1.950	52	1820
1'в	4.06	0.865	2.060	58	25420
2в	4.60	0.750	2.140	65	1440
2'в	3.20	0.815	1.990	59	23010

Анализ данных таблицы 7 показал, что проведение механоактивации в контактном режиме приводит к увеличению удельной поверхности цеолитных образцов в 3 и 8 раз, а в вибрационном режиме – в 14 и 16 раз. Наряду с этим, истинная плотность образцов **1'в** и **2'в**, в сравнении с **1в** и **2в**, увеличивается на 6 % и уменьшается на 7 %, соответственно. Выявлено, что механическая активация способствует как правило, увеличению насыпной плотности исследуемых образцов.

Повышение величины удельной поверхности образцов должно сопровождаться улучшением их сорбционных свойств. На рисунке 8 представлены экспериментально полученные значения полной обменной ёмкости образцов по поглощенному NH_4^+ с погрешностью ± 0.3 мг-экв/г.

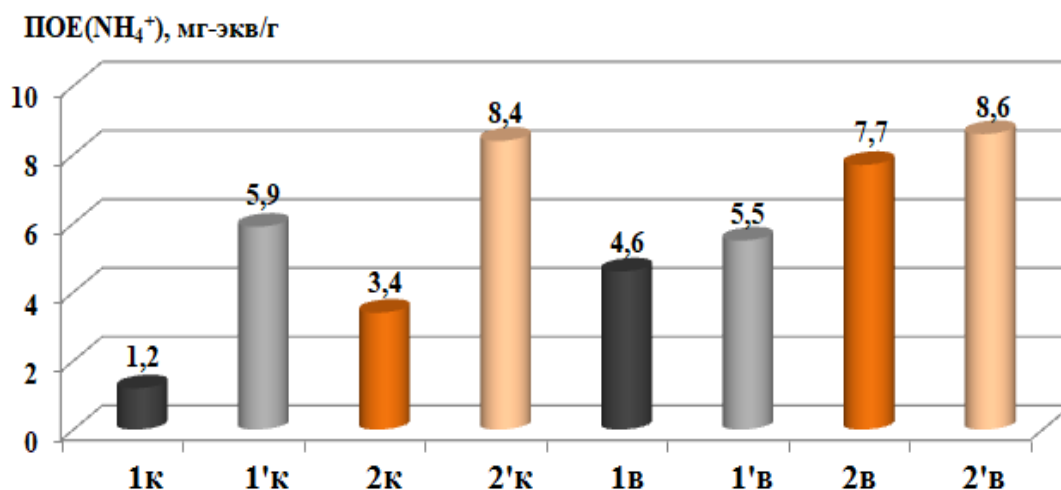


Рисунок 8 – Полная объемная ёмкость исследуемых образцов по катиону аммония

Из рисунка 8 следует, что механоактивация в контактном режиме увеличивает полную обменную ёмкость по NH₄⁺ в 4.9 и 2.5 раза для клиноптилолитсодержащих пород Холинского и Шивыртуйского месторождений, соответственно, а в вибрационном режиме – незначительно повышает эту характеристику. Несмотря на значительный рост удельной поверхности механоактивированных в вибрационном режиме образцов, а также повышение концентрации их основных центров, не наблюдается симбатное увеличение полной обменной ёмкости. Это можно объяснить конкурирующим процессом агрегации частиц, а также участием активных центров новообразованной поверхности в гидратации и карбонизации. Следовательно, режимы механоактивации оказывают влияние на физические характеристики минеральных сорбентов.

Методом совместной механической активации воздушно-сухой смеси измельченной цеолитсодержащей породы и полидиэтиленгликоль себацината HO[OC(CH₂)₈COOCH₂CH₂OCH₂CH₂O]_nH ($\omega_{\text{пол}} = 5$ мас. %) в контактном режиме (30 минут, воздух, механическая агатовая ступка) и в вибрационном режиме (3; 5; 7 минут; виброистиратель ИВЧ-3) в отсутствие растворителя получены цеолит-полимерные композиты: 3'к и 4'к; 3'в(а, б, с) и 4'в(а, б, с) – на основе цеолитсодержащей породы Холинского и Шивыртуйского месторождений соответственно. Выбор синтетического полимера обоснован наличием в его структуре карбоксильных групп и способностью легко деформироваться при механическом воздействии.

Согласно данным ИК-спектроскопии, механоактивация не приводит к значительной аморфизации цеолита, так как не исчезает полоса поглощения при 602 см⁻¹, принадлежащая колебаниям сдвоенных колец Al(Si)-O. Полоса поглощения при 1732 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах. Анализ частот и относительных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах цеолит-полимерных композитов показал, что увеличение длительности механоактивации приводит к уменьшению относительной интенсивности полос поглощения в области 3620 см⁻¹.

Таблица 8 – Частоты некоторых полос поглощения и их относительные интенсивности

Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0	Образцы	ν , см^{-1}	I/I_0
3'к	3615	0.29	4'к	3615	0.24
	3435	0.32		3433	0.29
	1734	0.16		1732	0.10
	1634	0.23		1634	0.19
3'в(а)	3617	0.73	4'в(а)	3617	0.58
	3437	0.74		3443	0.58
	1738	0.36		1736	0.23
	1634	0.50		1634	0.39
3'в(б)	3622	0.35	4'в(б)	3615	0.77
	3474	0.33		3431	0.76
	1736	0.14		1736	0.32
	1632	0.20		1636	0.52
3'в(с)	3615	0.52	4'в(с)	3615	0.35
	3451	0.55		3423	0.33
	1736	0.21		1736	0.11
	1632	0.32		1638	0.21

Наблюдается сдвиг полосы поглощения ассоциатов молекул воды в области $3470\text{-}3420\text{ см}^{-1}$, что указывает на физическую адсорбцию ПДЭГС на силанольных группах клиноптилолитовых образцов. Адсорбционное взаимодействие между полимером и клиноптилолитом уменьшается в ряду:

$$4'в(с) \approx 3'в(б) > 4'в(а) \approx 3'в(с) > 3'в(а) \approx 4'в(б).$$

Результаты исследования цеолит-полимерных композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Данные дифференциальной сканирующей калориметрии

Образцы	t , °C							
	эндоэффекты				экзоэффекты			
3'к	130	-	736	-	368	430	-	-
3'в(а)	123	361	-	865	-	434	-	952
3'в(б)	124	360	-	-	320	436	-	879
3'в(с)	124	355	-	841	-	435	-	894
4'к	144	-	740	-	365	-	756	-
4'в(а)	128	328	710	881	357	436	727	931
4'в(б)	133	484	709	860	351	417	726	951
4'в(с)	130	-	702	854	-	445	718	-

Найдено, что увеличение длительности механоактивации способствует незначительному повышению термической устойчивости модифицированных полидиэтиленгликоль себацинатов цеолитов, в большей степени, клиноптилолитовой породы Шивыртуйского месторождения.

На термограммах композитов выявлен ряд эндоэффектов с потерей массы образцов, в их числе, выделение гигроскопической и адсорбционной воды (123-

133 °С); разложение ПДЭГС, связанного в органо-минеральные комплексы (328-361 °С); декарбонизация кальцита (700-710 °С); структурная трансформация неорганического каркаса клиноптилолита (840-865 °С). Кроме того, регистрируются следующие экзоэффекты: выгорание органического вещества и термическое разрушение алифатических цепочек (320-360 и 417-445 °С); кристаллизация аморфного кремнезема (879-952 °С). Результаты ДСК согласуются с данными ИК-спектроскопии, поскольку в образцах с наибольшим блокированием полимером активных центров клиноптилолита **4'в(с)** и **3'в(б)** наблюдается уменьшение количества эффектов на ДСК-кривых.

В таблице 10 приведены насыпная и истинная плотность, пустотность, дисперсность, удельная поверхность агрегатов, рассчитанная по дисперсности.

Таблица 10 - Физические и объемные характеристики образцов

Образцы	ρ_n , г/см ³	$\rho_{и}$, г/см ³	$V_{пуст}$, %	D , м ⁻¹	$S_{уд}^m$, м ² /кг
1в	0.943	1.950	52	2073	13.19
3'в(а)	0.909	2.056	56	3175	20.95
3'в(б)	0.714	2.083	66	4386	36.86
3'в(с)	0.667	2.359	72	4386	39.45
1к	0.943	2.149	56	800	5.09
3'к	0.788	1.851	57	4386	33.40
2в	0.751	2.140	65	1587	12.29
4'в(а)	0.800	2.157	63	4386	32.90
4'в(б)	0.769	2.327	67	4386	34.22
4'в(с)	0.741	2.416	69	4386	35.51
2к	0.750	2.082	64	900	7.20
4'к	0.764	1.783	57	4386	34.45

Данные таблицы 10 свидетельствуют, что совместная механоактивация клиноптилолитовых пород Холинского и Шивыртуйского месторождений с ПДЭГС в течение 3 минут приводит к увеличению пустотности, удельного объема частиц и удельной поверхности агрегатов частиц в 1.6 и 2.8 раза соответственно для этих образцов. Как и ожидалось, увеличение длительности процесса приводит к повышению указанных физических параметров частиц. Проведение механоактивации порошковой дисперсной системы «цеолит-полимер» в вибрационном режиме дает более эффективные результаты, чем применение контактного режима. Выявлено, что механоактивация, как правило, способствует уменьшению насыпной плотности исследуемых композитов по сравнению с исходными клиноптилолитовыми породами.

Средний радиус сквозных пор цеолитных и цеолит-полимерных микрофильтров измеряли методом вакуумной фильтрации воды и рассчитывали по уравнению Гагена-Пуазейля:

$$r = \sqrt{\frac{24D\delta^2\eta}{W}}$$

В таблице 11 приведены давление, среднее время протекания воды, толщина микрофильтра (δ), разность массы влажного и сухого микрофильтра, водопроницаемость (D), объем воды, приходящийся на единицу площади (W), средний эффективный радиус сквозных пор (r) цеолитовых и композитных микрофильтров. Объем дистиллированной воды для фильтрования составлял 10 см^3 , диаметр микрофильтра – 5.6 см.

Таблица 11 - Экспериментальные данные по фильтрованию воды

Образцы	P, Па	t, с	δ , см	Δm , г	$D \cdot 10^8$, см/с·Па	$W \cdot 10^2$, $\text{см}^3/\text{см}^2$	r, нм
1'в	91961	266	0.17	1.19	1.66	4.85	145
3'в(а)	91911	224	0.11	1.46	1.97	5.94	89
3'в(б)	91916	217	0.11	1.55	2.04	6.31	89
3'в(с)	91910	273	0.11	1.50	1.62	6.11	77
1'к	92782	354	0.12	1.63	1.24	6.64	71
3'к	92780	141	0.11	1.50	3.11	6.12	110
2'в	92877	277	0.14	1.25	1.58	5.68	110
4'в(а)	91914	225	0.11	1.48	1.96	6.03	89
4'в(б)	91928	118	0.11	1.57	3.74	6.39	122
4'в(с)	91938	187	0.11	1.51	2.36	6.15	95
2'к	92776	643	0.13	1.36	0.68	5.54	63
4'к	92778	130	0.11	1.26	3.37	5.14	126

Анализ данных таблицы 11 показал, что эффективный радиус сквозных пор в модифицированных полимером образцах, как правило, уменьшается, что связано с процессом заполнения полидиэтиленгликоль себацинатом порового пространства цеолитной структуры и образованием органоминерального комплекса.

Полученные результаты указывают на возможность изменять эффективную пористость цеолитового материала путем механохимического внедрения в него органического полимера и рекомендовать к применению органосиликатные композиты в качестве нового мембранного материала.

ВЫВОДЫ

1. Развита метод механической активации природных цеолитов в двух физических режимах: контактном и вибрационном. Выявлена связь режимов механоактивации природных цеолитов и их структурно-химических изменений. При контактном режиме реализуется дегидратация, удаление адсорбированной воды и реорганизация водно-катионной подсистемы клиноптилолита; при вибрационном – водно-катионная перестройка порового пространства каркаса цеолита, увеличение удельной поверхности, внедрение карбонатных и гидроксильных групп в форме компенсации дефектности структуры. Развиваемая механоактивация представляет собой эффективный метод целенаправленного изменения

размеров сквозных межагрегатных пор клиноптилолитовых пород в процессе получения цеолит-полимерных композитов для мембранных технологий.

2. Показано, что механоактивационное повышение реакционной способности обеспечивается целенаправленным изменением фазового состава цеолитсодержащих пород. Выявлена роль примесных глинистых минералов (иллита) и слоистого цеолита – стильбита в повышении реакционной способности механоактивированных природных цеолитов.
3. При повышении реакционной способности клиноптилолитов механоактивацией термодинамические характеристики соответствуют параметрам $\Delta_f H^\circ_{298} < 0$; $\Delta_f S^\circ_{298} > 0$ и $\Delta_f G^\circ_{298} < 0$. При этом происходит снижение кажущейся энергии активации процесса дегидратации клиноптилолитовых пород в области от 50 до 125 °С на величину от 4 до 23 %.
4. Найдено, что механоактивация клиноптилолитовых пород обуславливает увеличение силикатного модуля, степени аморфизации клиноптилолита и концентрации основных центров. Разработаны минеральные сорбенты с улучшенными физическими и объёмными характеристиками и увеличенной полной обменной емкостью по катиону аммония варьированием режимов механоактивации.
5. Получены органоминеральные комплексы физической адсорбцией на активных центрах клиноптилолита полидиэтиленгликоль себацината (5 мас. %) в вибрационном режиме в течение 5-7 минут. Установлена возможность регулирования среднего радиуса сквозных пор цеолит-полимерных мембран варьированием длительности совместной механоактивации исходных компонентов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Дабижа О.Н. Механоактивационное воздействие на морфологию, кислотно-основные и сорбционные свойства клиноптилолитсодержащих пород / О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева**, А.Н. Хатькова, Н.А. Коновалова // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2017. – № 41 (67). – С. 54-58.

2. Дабижа О.Н. Механохимическая модификация реакционной способности природных цеолитов / О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева**, А.Н. Хатькова, Р.А. Филенко, Т.П. Патеюк // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – № 2. – С. 193-201. DOI: 10.15372/KhUR20160211

3. Дабижа О.Н. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов / О.Н. Дабижа, А.Н. Хатькова, **Т.В. Дербенева** // Сорбционные и хроматографические процессы, 2012. – Т. 12. Вып. 6. – С. 860 – 866.

4. Дабижа О.Н. Влияние механоактивации на кислотно-основные свойства цеолитсодержащих пород Забайкальского края / О.Н. Дабижа, А.Н.

Хатькова, **Т.В. Дербенева** // Ученые записки ЗабГГПУ. Серия Естественные науки, 2012. – № 1 (42). – С. 175 – 182.

5. Хатькова А.Н. Разработка прогрессивных технологий получения гибридных органосиликатных композиционных материалов на базе использования природного цеолитсодержащего сырья Восточного Забайкалья / А.Н. Хатькова, О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева**, Н.Н. Бурнашова // ГИАБ. – 2011. – № 10. – С. 278 – 283.

6. **Дербенева Т.В.** Влияние среды механоактивации на физико-химические изменения цеолитсодержащей породы Забайкальского края / **Т.В. Дербенева** // Молодежь и научно-технический прогресс: региональная заочно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Апрель-июль 2011 г. Владивосток: ДВПИ имени В.В. Куйбышева, 2011. – С. 357 – 359.

7. **Дербенева Т.В.** Новые направления в химической технологии природных цеолитсодержащих пород / **Т.В. Дербенева**, О.Н. Дабижа // Менделеев-2012. Неорганическая химия: тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. 3 – 6 апреля 2012 г. – Санкт-Петербург: Изд-во Соло, 2012. – С. 177 – 179.

8. **Дербенева Т.В.** Влияние механической активации на морфологию наноструктур цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья / **Т.В. Дербенева**, О.Н. Дабижа // Высокотемпературная химия оксидных наносистем: тезисы российской конференции (с международным участием). 7-9 октября 2013 г. – Санкт-Петербург: ООО «Издательство ЛЕМА», 2013. – С. 26.

9. **Дербенева Т.В.** Исследование цеолитсодержащих пород Забайкальского края в условиях механической активации / **Т.В. Дербенева** // Кулагинские чтения: сборник статей XIII Международной научно-практической конференции. 27-29 ноября 2013 г. – Чита: ЗабГУ, 2013. – Ч. III. – С. 18–22.

10. Dabizha O. The influence of mechanoactivation method on the structural and chemical changes zeolitecontaining rocks of Shivyrtuy and Holinsk deposits / O. Dabizha, **T. Derbeneva**, T. Laperdina // High-tech in chemical engineering – 2014: abstracts of XV International scientific conference: Zvenigorod, September 22-26, 2014. – Moscow: Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHT Publisher), 2014. – P. 192.

11. Дабижа О.Н. Изменение термической устойчивости и пористости цеолитсодержащих пород с помощью механоактивации в виброистирателе / О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева**, Т.П. Патеюк // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: сборник статей XIV Международной научно-практической конференции. 26-28 ноября 2014 г. – Чита: ЗабГУ, 2014. – Ч. II. – С. 24–28.

12. Дабижа О.Н. Реакционная способность природных и механоактивированных клиноптилолитов: термодинамическая и кинетическая оценка / О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева** // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства ISCHEM 2015: материалы международного

симпозиума. 24-26 ноября 2015 г. – Санкт-Петербург: ИХС РАН, 2015. – С. 119–120

13. Дабижа О.Н. Определение степени разупорядочения природных высококремнистых цеолитов/ О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева** // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов: тезисы докладов II Всероссийской конференции (с международным участием). 25–28 октября 2015 г. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. – С. 55.

14. **Дербенева Т.В.** Морфологические преобразования природных цеолитов при механическом воздействии и их кинетическое обоснование / **Т.В. Дербенева**, О.Н. Дабижа, А.Н. Хатькова // Кулагинские чтения: техника и технология производственных процессов: сборник статей XV Международной научно-практической конференции. 30 ноября-2 декабря 2015 г. – Чита: ЗабГУ, 2015. – Ч. II.– С. 241–245.

15. Дабижа О.Н. Твердофазное модифицирование клиноптилолита полидиэтиленгликоль себацинатов / О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева**, А.Н. Хатькова, Р.А. Филенко // Естественные и математические науки: теория и практика: сб. ст. по матер. I международной научно-практической конференции. № 1 (1). Декабрь 2017 г. Новосибирск: СибАК, 2017. – С. 73–78.

16. Дабижа О.Н. Влияние условий механоактивации на физические и сорбционные свойства цеолитсодержащих пород / О.Н. Дабижа, **Т.В. Дербенева**, А.Н. Хатькова // Научный форум: биология, химия: XI Международная научно-практическая конференция. Москва, 22 марта 2018 г., № 3 (11). – М.: Издательство «МЦНО», 2018. – С. 67–71.

17. Dabizha O.N. Formation of powder disperse systems clinoptilolite-poli(diethylene glycol sebacate) by mechanochemical method/ O.N. Dabizha, **T.V. Derbeneva**, A.N. Khatkova // Book of Abstracts of the V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. September 10–14, 2018. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia. – P. 297-298.