



А. И. Иванец

НАНОСТРУКТУРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ **ФЕРРИТОВ**

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт общей и неорганической химии

А. И. Иванец

НАНОСТРУКТУРНЫЕ
АДСОРБЕНТЫ
И КАТАЛИЗАТОРЫ
НА ОСНОВЕ

ФЕРРИТОВ

Минск
«Беларуская навука»
2021

УДК [66.097.3.067.9+661.183]:546.726

Иванец, А. И. Наноструктурные адсорбенты и катализаторы на основе ферритов / А. И. Иванец. – Минск : Беларуская навука, 2021. – 143 с. – ISBN 978-985-08-2766-1.

Представлены результаты исследования закономерностей синтеза и изучения физико-химических свойств адсорбентов и катализаторов на основе наноструктурных ферритов. Установлена взаимосвязь в ряду «синтез–структура–свойства» для индивидуальных и лантаноид-допированных ферритов магния, а также композитов на их основе. Предложен механизм и изучены особенности поведения полученных материалов в процессах адсорбции ионов металлов и органических красителей. Представлены результаты исследования каталитических свойств ферритов в *Advanced Oxidation Processes* на примере гетерогенных Фентон-подобных катализаторов деструкции органических поллютантов различной природы. Установлены основные факторы, обуславливающие эффективность адсорбентов и катализаторов на основе ферритов в процессах водоочистки.

Монография рассчитана на научных работников в области адсорбции и катализа, а также инженерно-технических специалистов, занимающихся разработкой технологий и материалов для водоочистки.

Табл. 26. Ил. 59. Библиогр.: 318 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор А. В. Бильдюкевич,
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор Д. В. Свиридов

ISBN 978-985-08-2766-1

© Иванец А. И., 2021

© Оформление. РУП «Издательский дом
Беларуская навука», 2021

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий оказывает значительное влияние на создание новых материалов различного функционального назначения. Использование зеленых и экологически чистых технологий на основе наноматериалов находит широкое распространение для решения проблем очистки воды от токсичных загрязняющих веществ. В первую очередь это связано с созданием наноструктурированных полимерных и гибридных мембран, гетерогенных катализаторов для *Advanced Oxidation Processes* и наноразмерных адсорбентов, которые позволяют эффективно удалять из водных сред наиболее распространенные поллютанты, включая ионы тяжелых металлов, органические красители, фармацевтические препараты и трудноокисляемые органические соединения [1–4].

Большое количество публикаций посвящено получению новых адсорбентов на основе наноструктурированных оксидов и гидроксидов металлов, что обусловлено их высокой эффективностью при извлечении катионных (ионы тяжелых металлов, фармацевтически активные соединения, катионные красители) и анионных (соли Cr(VI), As(III, V), анионные ПАВ, анионные красители) поллютантов [5–9]. Для увеличения эффективности металлооксидных адсорбентов используют различные приемы: формирование композитов типа ядро/оболочка, модифицирование магнитными и углеродными наночастицами, введение различных функциональных групп [10–15]. Несмотря на значительные успехи в данной области, на практике в промышленных масштабах описанные адсорбенты используются значительно реже, чем традиционные адсорбенты на основе природных глинистых минералов, цеолитов, активированных углей и оксидов алюминия и кремния [16–21].

Ферриты металлов со структурой шпинели общей формулой $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ обладают уникальными физико-химическими свойствами, включая превосходные магнитные характеристики, высокую удельную поверхность, возможность регулирования размера и формы частиц, изменяя условия их синтеза. Все это обуславливает их перспективность для применения в качестве магнитоуправляемых адсорбентов и каталитически активных материалов для процессов очистки воды. По сравнению с оксидами железа ферриты металлов характеризуются более высокой химической устойчивостью в кислых средах, улучшенными магнитными характеристиками и отсутствием фазовых пере-

ходов в широком интервале температур. Кристаллическая структура феррит-шпинелей имеет кубическую симметрию и относится к группе $Fd3m$. При этом в зависимости от распределения катионов железа и двухвалентных металлов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, ферриты металлов относятся к нормальным, обращенным и смешанным шпинелям. Структура, удельная поверхность, размер и морфология частиц, концентрация поверхностных Fe–ОН и М–ОН групп являются основными факторами, влияющими на адсорбционные и каталитические свойства ферритов металлов [22, 23].

Феррит магния имеет преимущественно обращенную структуру шпинели. Несмотря на значительно менее выраженные магнитные характеристики по сравнению с ферритами переходных металлов, феррит магния имеет высокую адсорбционную и каталитическую активность и обладает крайне низкой токсичностью. Это обуславливает отсутствие экологических рисков при использовании адсорбентов и катализаторов на основе феррита магния в процессах очистки природных и технологических водных сред [24, 25].

Монография посвящена разработке новых подходов к регулированию адсорбционных и каталитических свойств феррит-шпинелей, включая направленное варьирование размера кристаллитов, морфологии и размера частиц, концентрации поверхностных гидроксильных групп, а также текстурных характеристик. Проведение комплексных исследований направлено на разработку новых адсорбентов и гетерогенных Фентон-подобных катализаторов на основе феррит-шпинелей, а также на обоснование их эффективности в процессах адсорбции ионов металлов, органических красителей и каталитической деструкции токсичных органических поллютантов различной природы.

Автор выражает благодарность научному сотруднику В. Г. Прозоровичу и младшему научному сотруднику М. Ю. Рощиной лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов Института общей и неорганической химии НАН Беларуси за активное участие в выполнении эксперимента по получению и изучению физико-химических свойств адсорбентов и катализаторов на основе феррит-шпинелей, а также Мике Силланпаа и Варше Сриваставе (Технологический университет Лаппеентранты, Финляндия) за доступ к оборудованию лаборатории зеленой химии при выполнении комплекса физико-химических исследований.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Ферриты – это класс соединений на основе сложных оксидов железа и других металлов, которые проявляют ферромагнитные свойства.

В зависимости от типа кристаллической структуры среди ферритов выделяют шпинели ($M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, где $M = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ и др.), гранаты ($M_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$, где M – редкоземельные металлы), ортоферриты ($M^{3+}Fe^{3+}O_3$, где M – редкоземельные металлы) и гексаферриты. Последние в свою очередь подразделяют на M -ферриты ($M^{2+}Fe_{12}^{3+}O_{19}$, где $M = Ba, Sr, Pb$) и на W -, Y -, Z - и U -ферриты с более сложными кристаллическими структурами [25]. Особый интерес представляют феррит-шпинели ввиду их уникальных физико-химических свойств, которые делают их перспективными в адсорбции и катализе, в том числе в *Advanced Oxidation Process (AOP)*: химическая устойчивость; развитая поверхность и малый размер частиц; отличные магнитные характеристики, благодаря которым ферриты могут легко извлекаться из водной среды путем магнитной сепарации для последующего повторного использования.

1.1. Кристаллическая структура феррит-шпинелей

Ферриты металлов со структурой шпинели, характерной для минерала $MgAl_2O_4$, кристаллизуются в кубической решетке с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Кристалл шпинели описывается гранецентрированной кубической решеткой, в узлах которой расположены анионы O^{2-} , образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку, как показано на рис. 1.1. Катионы же располагаются в тетраэдрических A и октаэдрических B пустотах, заполняя их лишь частично. Так, на 32 аниона плотнейшей упаковки приходится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, но из них катионы занимают только 8 A и 16 B пустот, оставляя остальные незаполненными [26].

Частичное заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот феррит-шпинели дает возможность для переноса катионов между ними [25]. Основываясь на распределении катионов в A и B пустотах, феррит-шпинели классифицируют как нормальные, обратные и смешанные. Вместимость катионов в пустоты обычно определяется ионным радиусом самих ионов, их валентностью, а также размерами пустот.

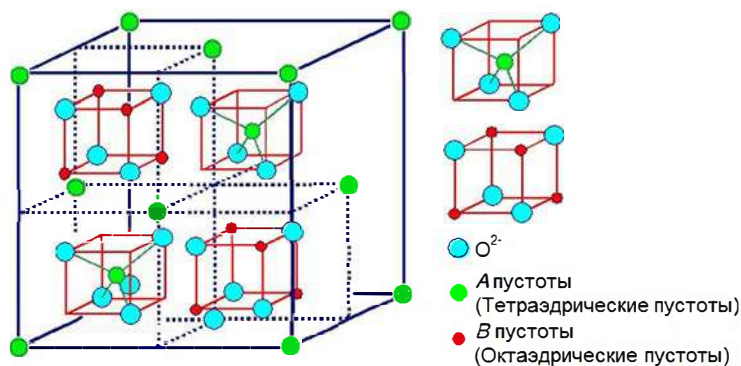


Рис. 1.1. Кристаллическая структура феррит-шпинели [25]

Распределение катионов в нормальной феррит-шпинели соответствует формуле $(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$. Так, двухвалентные катионы M^{2+} в круглых скобках занимают тетраэдрические пустоты, а трехвалентные катионы Fe^{3+} в квадратных скобках – октаэдрические. К нормальным феррит-шпинелям относятся $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$.

В феррит-шпинели с обратным распределением катионов половина трехвалентных катионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические пустоты, а двухвалентные катионы M^{2+} вместе с оставшимися трехвалентными Fe^{3+} – октаэдрические. В общем виде обратное распределение катионов в феррит-шпинели можно выразить формулой $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Данный тип феррит-шпинели характерен для $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$.

Феррит-шпинели со смешанным распределением катионов могут быть описаны с помощью формулы $(M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[Me_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4$, где x – это степень инверсии. Примером смешанного феррита является $MnFe_2O_4$: $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4$. Благодаря высокой степени инверсии ($x = 0,9$) $MgFe_2O_4$, скорее, относят к обратным феррит-шпинелям [27]. Таким образом, распределение катионов в феррите магния имеет вид $(Mg_{0,1}Fe_{0,9})[Mg_{0,9}Fe_{1,1}]O_4$.

Следует отметить, что распределение катионов в тетраэдрических и октаэдрических пустотах феррит-шпинели предопределяет ее физико-химические свойства.

Для получения наноразмерных феррит-шпинелей применяются классические методы синтеза наноматериалов, которые обычно делят на две обширные группы: *диспергационные* (top-down, сверху–вниз) и *конденсационные* (bottom-up, снизу–вверх) методы [25]. Как видно из англоязычных названий, диспергационные методы основаны на измельчении крупных частиц и получении более мелких, в то время как конденсационные методы связаны с формированием частиц на атомном уровне.

К диспергационным методам относят механическое дробление, механохимический синтез и разложение солей. Несмотря на простоту и универсальность *механического дробления*, значительным недостатком данного метода

является большой разброс частиц по размерам. Кроме того, размер полученных частиц обычно составляет несколько микрометров. Данное явление обусловлено повышением механической прочности частиц с уменьшением их размера, что приводит к необходимости использования других методов разрушения. В литературе [28, 29] описано использование разновидности данного метода (механохимического синтеза) для получения феррит-шпинелей.

В *механохимическом синтезе* химическое взаимодействие между исходными реагентами инициируется путем механической активации, т. е. за счет механического воздействия на прекурсоры высвобождается энергия, достаточная для преодоления кинетического барьера твердофазной реакции. Так, в работе [28] описано получение однофазного феррита никеля механохимическим методом, путем совместного диспергирования Fe_2O_3 и NiO в шаровой мельнице. После 30 ч измельчения образец феррита никеля представлял собой агрегированные частицы размером 12 нм. В работе [29] показано, что в качестве прекурсоров могут выступать не только оксиды, но и гидроксиды металлов. Так, для получения феррита никеля, допированного цинком ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), были использованы $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После 24 ч измельчения размер полученных частиц варьировался от 4 до 19 нм в зависимости от содержания Zn. К недостаткам механохимического синтеза относят высокую стоимость оборудования, а также сильную агрегацию полученных наночастиц.

В отличие от механохимического синтеза *метод разложения солей* не требует дорогостоящего оборудования. Для получения нанодисперсных порошков применяются термически нестойкие соли (нитраты, сульфаты, ацетаты, оксалаты и др.), которые при разложении выделяют газообразные продукты, что обеспечивает высокое диспергирование твердого продукта реакции. В литературе не описаны примеры использования данного метода для получения феррит-шпинелей.

Конденсационные методы составляют большинство среди способов получения наноразмерных феррит-шпинелей. В литературе описано использование различных методов и их модификаций: соосаждение [30, 31], гидротермальный синтез [32], микроволновой синтез [33], золь–гель синтез [34], сжигание нитрат-органических прекурсоров [35] и др.

Соосаждение основано на совместном осаждении прекурсоров из раствора под действием осадителя в виде нерастворимых солей и гидроксидов. Предварительно растворы исходных реагентов и осадителя нагревают до 80–90 °С и затем при постоянном перемешивании смешивают и выдерживают при заданной температуре некоторое время. Последующей стадией является отмывание полученного продукта реакции методом магнитной декантации или центрифугированием и сушка на воздухе. Дополнительно полученные образцы могут быть термообработаны в муфельной печи. В зависимости от используемого осадителя выделяют гидроксидный [30], оксалатный [31] и карбонатный виды соосаждения.

Гидроксидный метод соосаждения подразумевает использование растворов щелочей или аммиака в качестве осадителей прекурсоров. В работе [30] описано получение однофазного феррита марганца соосаждением растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии раствора NaOH . Поскольку цель данной работы было установить влияние условий получения на физико-химические характеристики феррита марганца, стадия промывания продукта была опущена. Показано, что с увеличением количества добавляемого осадителя наблюдается рост размера кристаллитов от 4,4 до 6,4 нм и пор от 2,9 до 5 нм, а также снижение удельной поверхности, рассчитанной методом БЭТ, с 182,8 до 53,99 $\text{м}^2/\text{г}$.

Осаждение гидроксидов железа и металлов растворами щелочей или аммиака применяется при получении ферритов методом осаждения. В работе [31] для образца $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученного соосаждением растворов FeSO_4 , ZnSO_4 и NiSO_4 смесью щавелевой кислоты с гексадецилтриметиламмонийбромидом и термообработанного в диапазоне 500–800 °С, размер частиц составил 11–59 нм, размер пор – 50–80 нм, а удельная поверхность – 15–85 $\text{м}^2/\text{г}$.

Намного реже для получения феррит-шпинелей используется карбонатное осаждение, т. е. осаждение с помощью гидрокарбоната, карбоната натрия или карбоната тетраметиламмония. Бесспорным достоинством соосаждения является его доступность, поскольку не требуется дорогостоящее оборудование. Однако для полученных образцов, как правило, характерен большой разброс частиц по размерам. Кроме того, включение стадии термообработки приводит к увеличению размеров частиц до 100 нм ввиду их спекания.

Гидротермальный синтез – растворный метод получения наноразмерных материалов в условиях высоких температур (100–370 °С) и давлений (до 100 МПа). В основе метода лежит высокая растворимость большинства неорганических веществ в растворителе (воде или органических растворителях: толуол, бензол, спирты и т. д.) при повышенных температуре и давлении, а также возможность последующей кристаллизации растворенного вещества из жидкой фазы. Варьирование параметров синтеза, таких как температура, давление паров, время реакции, позволяет контролировать процесс получения и формировать наночастицы заданного размера и формы. В работе [32] описано получение наночастиц феррита кобальта гидротермальным методом синтеза. Прекурсоры CoCl_2 , FeCl_3 и NaOH предварительно растворяли в воде и смешивали при постоянном перемешивании. Полученную смесь помещали в автоклав, где она выдерживалась при 180 °С в течение 12 ч. После завершения реакции автоклав был охлажден естественным способом до комнатной температуры, а продукт реакции промывали дистиллированной водой с этанолом и сушили при 100 °С. Установлено, что полученный феррит кобальта характеризуется малой удельной поверхностью ($A_{\text{БЭТ}}$ 9 $\text{м}^2/\text{г}$) с размером пор 1 нм и малым размером частиц ($d = 25$ нм). Гидротермальный синтез позволяет получать наночастицы феррит-шпинелей с узким разбросом частиц по размерам, однако

высокая стоимость и сложность оборудования ограничивают применение данного метода.

В основе *микроволнового синтеза* лежит воздействие источником высокочастотного излучения на раствор исходных реагентов, что приводит к их интенсивному нагреванию и, как следствие, инициированию реакции осаждения из раствора. Вследствие высокой эффективности и низких эксплуатационных затрат данный метод зачастую комбинируют с другими, например, с гидротермальным синтезом, как показано в работе [33], для получения феррита марганца.

Золь–гель синтез обычно включает следующие стадии: приготовление раствора прекурсоров, перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее высушивание продукта реакции и его термообработка. Для образования золь используют длительную пептизацию осадков в воде, кислотах, растворах солей и т. д. Удаление воды из золь с переводом их в гели, а затем в сыпучие порошки проводится сушкой или экстракцией воды органическими растворителями. Данный метод позволяет получать мелкодисперсные порошки оксидных материалов заданного состава. Варьирование параметров золь–гель синтеза (температура, концентрация раствора, время реакции и др.) позволяет получать наночастицы различных форм и размеров. Несмотря на простоту экспериментального исполнения и универсальность, данный метод отличается повышенной чувствительностью к изменениям различного рода, например, высокой скорости гидролиза или его неполному протеканию, что ведет к неоднородному протеканию реакции. Еще одним недостатком золь–гель метода является невозможность обеспечить монодисперсность полученных частиц.

В литературе золь–гель синтез чаще всего приводится как начальная стадия какого-либо другого метода получения, например *метода сжигания нитрат-органических прекурсоров*, где гель образуется путем упаривания смеси исходных реагентов. Данный способ получения дисперсных систем подразумевает термообработку нитратов металлов, выступающих в роли окислителя, и «топлива» – органического соединения, которое легко окисляется (глицин, лимонная кислота, мочевины и др.) с последующим самовоспламенением смеси с образованием продуктов горения, состоящих из смеси оксидов и угля. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые диспергируют твердый продукт реакции, что позволяет получать частицы размером порядка десятков-сотен нанометров. Глицин, винная и лимонная кислоты – лиганды, способные образовывать устойчивые комплексы с большинством двух- и трехвалентных *d*-металлов, тем самым повышая растворимость нитратов и предотвращая выпадение осадков при испарении воды.

Работы [34, 35] посвящены исследованию физико-химических характеристик CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 и MgFe_2O_4 , полученных глицин-нитратным методом при варьировании соотношения «топлива» (глицина) к окислителю (нитраты

металлов) в диапазоне 0,4–1,6. Установлено, что лишь при соотношении 0,4–0,8 возможно получить однофазные образцы ферритов металлов. Также обнаружено, что при минимальном соотношении «топлива» к окислителю полученные материалы характеризовались наименьшим размером частиц, который составил 15, 10 и 10 нм для феррита кобальта, никеля и магния соответственно.

Метод сжигания позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность, дает возможность контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах, а также не требует высокой температуры для реализации процесса.

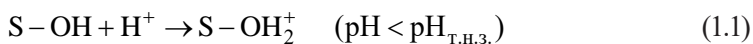
1.2. Применение ферритов в качестве адсорбентов

Для практического применения важно, чтобы адсорбент обладал сродством к широкому кругу поллютантов, высокой адсорбционной емкостью, кинетикой поглощения, а также мог легко отделяться от очищаемых растворов и регенерироваться с восстановлением адсорбционных свойств. Перспективность феррит-шпинелей в адсорбции обусловлена их термической ($T_{пл}$ в диапазоне 1300–1700 °С [36]) и химической устойчивостью (pH 3,0–12,0 [37]), развитой поверхностью, малым размером частиц, а также отличными магнитными характеристиками, что позволяет их легко извлекать из водной среды путем магнитной сепарации для повторного применения.

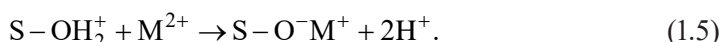
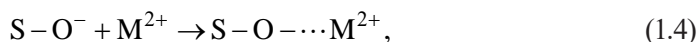
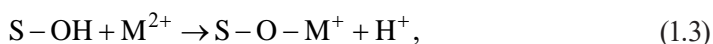
Метод получения адсорбента во многом предопределяет его адсорбционные свойства, поскольку влияет на физико-химические характеристики материала (удельную поверхность, размер частиц, морфологию и т. д.). Достаточно сложно установить вклад только одного фактора, поэтому важно учитывать их влияние в комплексе при прогнозировании адсорбционной активности адсорбента.

Как известно, материалам с малым размером частиц характерна развитая поверхность, так как больший процент атомов расположен на поверхности, тем самым способствуя усилению адсорбции [24]. Термообработка материалов приводит к росту частиц и, как следствие, уменьшению удельной поверхности. Таким образом, следует ожидать снижения адсорбционной активности. При термообработке также происходит ухудшение адсорбционных характеристик, что вызвано спеканием образца, образованием крупных пор и их дальнейшим исчезновением из структуры. Так, в работе [38] показано, что при повышении температуры термообработки феррита кобальта от 80 до 950 °С размер кристаллитов изменяется от 17 до 100 нм, а удельная поверхность – от 153 до 1 м²/г. В то же время с ростом температуры от 80 до 550 °С происходит увеличение размера пор от 14 до 46 нм, а при дальнейшем нагревании до 950 °С – уменьшение их размера до 27 нм, что обусловлено уплотнением структуры материала. Снижение адсорбционной активности при термообработке также происходит из-за уменьшения количества поверхностных ОН-групп, участвующих в адсорбции, как описано в работе [39].

Детальное изучение взаимодействия адсорбента с адсорбатом позволяет понять механизм адсорбции. В обзоре [24] описано, что адсорбция поллютантов на ферритах металлов может быть обусловлена многими факторами: водородной связью, поверхностным комплексообразованием, π - π взаимодействием, электростатическим взаимодействием, хемосорбцией и ионным обменом. Однако ключевую роль в адсорбции играют именно поверхностные гидроксильные группы и поверхностный заряд. Феррит-шпинели со структурой MFe_2O_4 имеют два типа гидроксильных групп на поверхности ($M-OH$, $Fe-OH$), которые являются основными активными центрами для связывания различных катионных и анионных фрагментов. При взаимодействии с водной средой на поверхности феррит-шпинели образуется внешний слой гидроксильных групп $S-OH$ (S – Surface, поверхность) [40]. Поверхностный заряд феррита металла зависит от pH среды и может быть описан с помощью pH точки нулевого заряда ($pH_{T.H.3.}$, point of zero charge). В случае $pH < pH_{T.H.3.}$ на поверхности преобладает избыточный положительный заряд ($S-OH_2^+$) за счет увеличения количества H^+ -ионов, в результате чего адсорбент ведет себя как кислота Бренстеда (1.1). При $pH > pH_{T.H.3.}$ поверхность адсорбента носит отрицательный заряд в результате депротонирования гидроксильных групп и адсорбент будет вести себя как основание Бренстеда (1.2) [40].



Адсорбция катионов (ионов металлов, катионных красителей и т. д.) на феррит-шпинелях описывается уравнениями (1.3)–(1.5) [40]:



Важной характеристикой любого адсорбента является его способность к регенерации с полным восстановлением адсорбционных свойств для использования в последующих циклах сорбции. Низкая эффективность и дороговизна методов регенерации приводят к вынужденной утилизации адсорбента с адсорбированным на нем загрязняющим веществом, создавая проблему вторичного загрязнения.

В зависимости от типа поллютанта для регенерации ферритов металлов применяются различные химические реагенты. В литературе описано, что после адсорбции ионов металлов в основном используются растворы кислот (HCl , HNO_3 , H_3PO_4) [41–43] и щелочей ($NaOH$) [41, 44]. В то же время после сорбции красителей в качестве регенерационных растворов, помимо кислот (HCl [45], HNO_3 [46], CH_3COOH [45]) и щелочей ($NaOH$ [44, 45]), используют также органические растворители (метанол [45, 47, 48], этанол [49], ацетон [47]).

Несмотря на высокую эффективность описанных реагентов, их применение ведет к образованию нежелательных сточных вод, требующих последующей нейтрализации и утилизации [50]. Таким образом, основной задачей все еще остается поиск эффективного и недорогого метода регенерации адсорбентов, позволяющего удалять адсорбированные ионы и молекулы поллютантов с минимальным использованием химических реагентов и низким количеством образующихся отходов.

1.3. Гетерогенные Фентон-подобные катализаторы для *Advanced Oxidation Processes*

Загрязнение водных ресурсов различными токсичными органическими соединениями, такими как синтетические красители [51], фармацевтические субстанции [52, 53] и др., представляет серьезную угрозу для экологии, поскольку данные соединения способны оказывать негативное воздействие на человека и окружающую среду и не могут быть эффективно удалены известными методами очистки.

Все красители делятся на две группы – натуральные красители, полученные из природных объектов (растений и насекомых), и синтетические. Устойчивость к воздействию различных факторов (в том числе солнечного света), а также разнообразие цветов и оттенков последних объясняет ограниченное использование натуральных красителей [54]. Ежегодно в мире производится более 7×10^5 т синтетических красителей, 10–15 % от которых сбрасывается в сточные воды в процессе их синтеза и применения [55]. Сложная ароматическая структура красителей, образованная от бензола, антрацена, толуола, нафталина, ксилола и др. ароматических углеводородов, обуславливает их повышенную токсичность по отношению к человеку и окружающей среде, устойчивость к воздействию химических реагентов, а также низкую степень биоразложения [56]. Установлено, что даже незначительное содержание красителя (<1 мг/л) в водных средах способно привести к их видимому окрашиванию и вызвать негативные последствия [51].

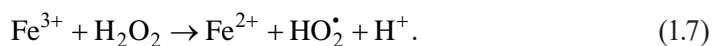
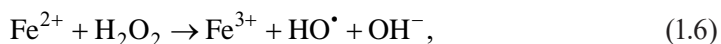
Фармацевтические препараты применяются для профилактики, диагностики и лечения ряда заболеваний у людей и животных. Вследствие интенсивного развития фармацевтической промышленности годовой объем производимых в мире фармацевтических препаратов постоянно растет и на данный момент составляет 2×10^7 т в год [57]. Как известно, помимо фармацевтически активных веществ (ФАВ, *pharmaceutically active compounds*), фармацевтические субстанции дополнительно содержат различные органические соединения, которые различаются по химической структуре и функциональным группам, что значительно усложняет обнаружение, количественный анализ и удаление соответствующих ФАВ из водных сред [58].

Большинство ФАВ устойчиво к воздействию химических реагентов и не способно к биоразложению [59]. После использования фармацевтические суб-

станции и их метаболиты, образованные в ходе биохимических реакций, через сточные воды поступают в очистные сооружения, где они не могут быть удалены надлежащим образом. В результате очищенные воды вместе с ФАВ попадают в реки, озера и другие источники [52, 60]. Обычно концентрация отдельно взятого ФАВ в водных средах значительно ниже минимальной терапевтической дозы: в поверхностных водах – нг/л–мкг/л, а в грунтовых водах – нг/л–мг/л [57]. Тем не менее присутствие смеси фармацевтических субстанций вызывает синергетический эффект, в результате чего усиливается негативное воздействие на человека и окружающую среду, способное привести к развитию различных заболеваний, в том числе к геномным мутациям [52]. Кроме того, метаболиты некоторых ФАВ зачастую еще более токсичные, чем исходные соединения [60].

В водных средах чаще всего встречаются следующие активные фармацевтические вещества: антибиотики (*erythromycin*, *sulfamethoxazole*, *trimethoprim*), анальгетики и противовоспалительные (*acetaminophen* или *paracetamol*, *diclofenac*, *ibuprofen*, *naproxen*), противоэпилептические (*carbamazepine*) препараты, β -блокаторы (*atenolol*, *propranolol*), гормоны (*17 α -ethinylestradiol*) и др. [58, 61].

В литературе описано, что токсичные органические загрязнители (синтетические красители и фармацевтические субстанции) могут быть удалены из водных сред классическими химическими методами очистки, такими как флокуляция/коагуляция [62], мембранные технологии (ультра- и нанофильтрация, обратный осмос) [63–66], адсорбция [56, 58] и др. Несмотря на их высокую эффективность в отдельно взятых случаях, в процессе очистки происходит лишь перевод поллютанта из одной фазы в другую, что приводит к образованию вторичных отходов, требующих дополнительной очистки или утилизации. Альтернативными данным методам служат химические окислительные процессы [67]. Особый интерес представляют АОП (*Advanced Oxidation Processes*) – методы очистки водных сред, которые позволяют минерализовать токсичные органические загрязнители под действием реакционноспособных кислородсодержащих частиц (РКЧ, *reactive oxygen species* = HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet и т. д.; $E^0 = +1,80\text{--}2,80$ В) до образования H_2O , CO_2 , N_2 и др. неорганических соединений [59]. РКЧ получают путем комбинирования различных условий: O_3 /катализатор, O_3 /УФ, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /УФ, H_2O_2 /УФ, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /УФ, TiO_2 /УФ и т. д. [60]. В результате взаимодействия H_2O_2 и Fe^{2+} (1.6), (1.7), также известного как Фентон-процесс, образуются чрезвычайно активные гидроксил-радикалы HO^\bullet ($E^0 = +2,80$ В), способные неселективно минерализовать различные органические поллютанты [68].

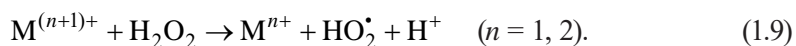
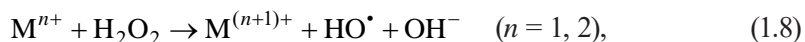


Несмотря на высокую эффективность и простоту экспериментального исполнения применение Фентон-процесса в водоподготовке ограничено ввиду

большого расхода H_2O_2 и Fe^{2+} , узкого диапазона $\text{pH} \approx 3,0$ и образования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} > 3,0$. Для поддержания $\text{pH} \approx 3,0$ очищаемых вод требуется их постоянное подкисление растворами кислот (обычно H_2SO_4), что приводит к образованию нежелательных кислых сточных вод [68].

Использование гетерогенного железосодержащего катализатора позволяет снизить выделение ионов Fe^{2+} в раствор и, как следствие, избежать перечисленных проблем. Таким образом, взаимодействие между H_2O_2 и Fe^{2+} будет протекать не в растворе, а на поверхности катализатора. Данная модификация Фентон-процесса получила название гетерогенного Фентон-подобного процесса [68]. В качестве гетерогенных Фентон катализаторов обычно используются Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, FeS_2 и др. соединения [69].

Стоит отметить, что некоторые металлы, например Mn, Co, Cu, Cr, Nb, Ru, Se и др., также способны вступать в реакцию с H_2O_2 с образованием активных гидроксил радикалов HO^\bullet (1.8), (1.9), тем самым ускоряя минерализацию органических загрязнителей [68, 70].



Поэтому особый интерес представляют ферриты металлов с общей формулой $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, где M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu и т. д. Данный класс соединений обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их перспективными в адсорбции [71, 72] и AOP, в частности в гетерогенном Фентон-подобном катализе [73–75].

Ферриты металлов также могут быть использованы в качестве фотокатализаторов [76, 77]. Небольшая ширина запрещенной зоны ($E_g = 2,0 \pm 0,5$ эВ [76]), характерная для данных соединений, делает их активными в условиях видимого света, в отличие от фотокатализаторов с большой шириной запрещенной зоны (TiO_2 , $E_g = 3,2$ эВ), эффективных лишь в присутствии мощного источника УФ-излучения. Способность поглощать видимый свет усиливается с уменьшением E_g , что объясняет повышенную активность ферритов металлов в сравнении с другими фотокатализаторами, используемыми в условиях видимого света: WO_3 (2,8 эВ), CdS (2,4 эВ), AgVO_3 (2,2 эВ) и др. [76].

В литературе [78–80] неоднократно сообщалось, что введение ионов редкоземельных металлов (PM^{3+} , rare-earth metals) в структуру катализаторов уменьшает ширину запрещенной зоны и, как следствие, снижает энергию, необходимую для переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Таким образом, допирование ферритов металлов ионами PM^{3+} позволит повысить их фотокаталитическую активность, что существенно расширит область их применения. В работах [81, 82] показано использование разновидности механохимического метода синтеза для получения ферритов металлов, допированных ионами PM^{3+} .

В механохимическом синтезе взаимодействие между исходными реагентами инициируется путем механической активации, т. е. в результате механического воздействия на прекурсоры высвобождается энергия, достаточная для преодоления кинетического барьера твердофазной реакции. Так, в работе [81] описано введение ионов Dy^{3+} в кристаллическую решетку MgFe_2O_4 механохимическим методом путем совместного диспергирования соответствующих оксидов металлов (MgO , Fe_2O_3 и Dy_2O_3) в шаровой мельнице. В качестве прекурсоров могут выступать не только оксиды или гидроксиды металлов, но также и их соли, например сульфаты, как показано в работе [82] при синтезе $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. К недостаткам механохимического синтеза относят высокую стоимость оборудования, а также сильную агрегацию получаемых наночастиц.

Конденсационные методы составляют подавляющее большинство среди всех известных способов допирования ферритов металлов ионами PM^{3+} . В литературе описано использование различных методов и их модификаций: соосаждение [83, 89], гидротермальный синтез [84], золь–гель синтез, сжигание нитрат-органических прекурсоров [78, 80, 85, 86] и др.

Гидроксидный метод соосаждения подразумевает использование растворов щелочей или аммиака в качестве осадителей прекурсоров. Так, в работе [29] описано введение ионов Sm^{3+} в кристаллическую решетку ZnFe_2O_4 соосаждением растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и SmCl_3 в присутствии раствора NaOH .

Намного реже для допирования ферритов металлов ионами PM^{3+} применяется *оксалатное соосаждение* под действием смеси щавелевой кислоты с триэтиламином, аммиаком, гидроксидом тетраэтиламмония и др. и *карбонатное осаждение* с помощью гидрокарбоната, карбоната натрия или карбоната тетраметиламмония. Бесспорным достоинством соосаждения является его доступность, поскольку не требуется дорогостоящее оборудование. Однако для полученных образцов, как правило, характерен большой разброс частиц по размерам. Кроме того, включение стадии термообработки приводит к увеличению размеров частиц до 100 нм ввиду их спекания.

Гидротермальный синтез – растворный метод получения наноразмерных материалов в условиях высоких температур (100–370 °C) и давлений (до 100 МПа). В работе [84] продемонстрировано допирование феррита кобальта ионами $\text{PM}^{3+} = \text{Pr}^{3+}$, Sm^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} гидротермальным методом синтеза. Предварительно прекурсоры $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{PM}(\text{NO}_3)_3$ растворяли в воде, а затем смешивали при постоянном перемешивании. Полученную смесь помещали в автоклав, где она выдерживалась при 180 °C в течение 24 ч. После завершения реакции автоклав был охлажден естественным способом до комнатной температуры, а продукт реакции отмыт дистиллированной водой и высушен при 70 °C.

В литературе, посвященной допированию ферритов металлов ионами PM^{3+} , золь–гель синтез зачастую приводится как отдельная стадия какого-либо дру-

гого метода получения, например *метода сжигания нитрат-органических прекурсоров*, где гель образуется путем упаривания смеси исходных реагентов. Данный способ получения дисперсных систем подразумевает термообработку нитратов металлов, выступающих в роли окислителя, и «топлива» – органического соединения, которое легко окисляется (глицин, лимонная кислота, мочевины и др.) с последующим самовоспламенением смеси с образованием продуктов горения, состоящих из смеси оксидов и угля. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые диспергируют твердый продукт реакции. Глицин, винная и лимонная кислоты – лиганды, способные образовывать устойчивые комплексы с большинством двух- и трехвалентных *d*-металлов, тем самым повышая растворимость нитратов и предотвращая выпадение осадков при испарении воды.

Метод сжигания нитрат-органических прекурсоров является наиболее популярным способом допирования ферритов металлов ионами PM^{3+} , поскольку позволяет получать образцы сложного состава заданной стехиометрии, обеспечивает их высокую однородность и не требует использования дорогостоящего оборудования и экстремальных условий синтеза, т. е. высоких температур и давлений [78, 80, 85, 86].

Двухвалентные катионы M^{2+} находятся в тетраэдрических пустотах, а трехвалентные катионы Fe^{3+} – в октаэдрических [81]. Выбор той или иной пустоты для введения примеси обусловлен ее размером. Так, ионы PM^{3+} ввиду большого ионного радиуса ($r(Y - La) = 0,900 - 1,045 \text{ \AA}$) занимают октаэдрические пустоты, при этом частично замещая ионы Fe^{3+} меньшего размера ($r = 0,648 \text{ \AA}$) [79].

В случае допирования феррит-шпинели с обратным распределением катионов, т. е. $(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$, ионами PM^{3+} замещение ионов Fe^{3+} на ионы PM^{3+} дополнительно будет сопровождаться миграцией двухвалентных катионов M^{2+} в тетраэдрические пустоты и эквивалентного им количества катионов Fe^{3+} в октаэдрические пустоты [80]. Распределение катионов в пустотах феррит-шпинели во многом предопределяет ее физико-химические свойства и косвенно влияет на ее каталитическую активность.

Как было отмечено ранее, допирование ферритов металлов ионами редкоземельных металлов повышает их фотокаталитическую активность. Данное явление обусловлено следующими факторами:

ионы PM^{3+} , введенные в кристаллическую решетку феррит-шпинели, занимают только октаэдрические пустоты, которые в отличие от тетраэдрических являются каталитически активными, поскольку расположены на поверхности катализатора. Таким образом, ионы PM^{3+} принимают непосредственное участие в катализе [78];

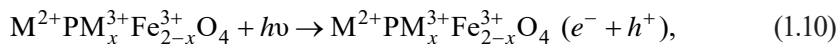
большой ионный радиус ионов PM^{3+} ($r(Y - La) = 0,900 - 1,045 \text{ \AA}$) вызывает деформацию кристаллической решетки, что в свою очередь ведет к возникновению дефектов. Поскольку редкоземельные металлы являются хорошими акцепторами электронов, то дефекты, вызванные их введением в кристалли-

ческую решетку, будут стремиться захватывать электроны, тем самым препятствуя рекомбинации пары e^-/h^+ [79];

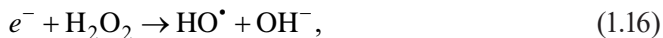
являясь акцепторами электронов, ионы PM^{3+} склонны образовывать комплексы с типичными основаниями Льюиса, такими как кислоты, амины, альдегиды, спирты, тиолы и др., за счет взаимодействия $4f$ -орбитали ионов PM^{3+} с функциональными группами соответствующих органических соединений [87]. Таким образом достигается высокое концентрирование органических загрязнителей у поверхности катализатора, что облегчает их удаление из водных сред Фентон-подобными процессами;

в составе $M^{2+}PM_x^{3+}Fe_{2-x}^{3+}O_4$ $4f$ -электроны ионов PM^{3+} формируют промежуточный энергетический уровень, расположенный в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, и выступающий в качестве новой зоны проводимости. В результате происходит уменьшение E_g и, как следствие, снижение энергии, необходимой для возбуждения электрона, т. е. его переноса из валентной зоны в зону проводимости, что облегчает разделение пары e^-/h^+ и ускоряет фотокаталитическую реакцию [83].

Продуцирование высокоактивных гидроксил-радикалов HO^\bullet в результате воздействия источника видимого света на катализатор $M^{2+}PM_x^{3+}Fe_{2-x}^{3+}O_4$ может быть описано с помощью уравнений (1.10)–(1.15) [78]:



Если же протекает фото-Фентон-подобный процесс, то фотогенерированные электроны (e^-) и дырки (h^+) дополнительно вступают в реакцию с H_2O_2 с дальнейшим образованием HO^\bullet , как показано в уравнениях (1.16), (1.17) [78]:



В минерализации органических поллютантов принимают участие не только гидроксил-радикалы HO^\bullet , но и другие реакционноспособные кислородсодержащие частицы (HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$) и дырки h^+ , полученные в ходе описанных превращений [79].

На сегодняшний день опубликовано множество исследований, посвященных минерализации органических поллютантов, в частности синтетических

красителей: *Acid orange 7* [80], *Methyl Orange* [79], *Remazol brilliant yellow* [78], *Rhodamine B* [88], *Rose bengal* [83], *Safranine-O* [78] и др. в присутствии фотокатализаторов на основе ферритов металлов, допированных ионами PM^{3+} . В то же время удаление активных фармацевтических веществ и их метаболитов из водных сред с использованием данных материалов практически не изучено, что открывает новые возможности для исследований в данной области.

1.4. Композиты на основе графитоподобного нитрида углерода

Графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) – не содержащий металлов полимер с хорошей устойчивостью к кислотам, щелочам и высокой температуре благодаря прочным ковалентным связям между атомами углерода и азота. Стабильная расширенная π -сопряженная система дает полупроводнику n -типа соответствующую запрещенную зону (2,7 эВ). Это делает $g-C_3N_4$ подходящим полупроводниковым фотокатализатором для расщепления воды, а также разложения органических загрязнителей при облучении видимым светом.

Как известно, фотокаталитическая эффективность фотокатализаторов на основе $g-C_3N_4$ в основном определяется свойствами $g-C_3N_4$, включая кристаллическую структуру, поверхностные, оптические, адсорбционные, электрохимические, фотоэлектрохимические и электронные свойства. Таким образом, контроль над химическими и структурными факторами $g-C_3N_4$ позволяет рассматривать их как перспективные фотокатализаторы [89].

Известно, что C_3N_4 обладает семью различными фазами, включая $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, кубический C_3N_4 , псевдокубический C_3N_4 , $g-h$ -триазин, $g-h$ -гептазин и $g-o$ -триазин. За исключением псевдокубической и $g-h$ -триазиновой фаз, другие пять фаз имеют не прямые запрещенные зоны в своих объемных структурах. Фазы g -триазина и g -гептазина проявляют подходящие запрещенные зоны 2,97 и 2,88 эВ для поглощения видимого света, что обуславливает их применение в фотокаталитических процессах. $g-C_3N_4$ имеет многоуровневую многослойную структуру (рис. 1.2, а). Два различных конденсированных состояния рассматриваются в виде первичного строительного блока в одном слое решетки $g-C_3N_4$: частицы s -триазина (рис. 1.2, б), а также субъединицы три- s -триазин/гептазин (рис. 1.2, в). Экспериментально и теоретически доказано, что три- s -триазиновая структура на 30 кДж/моль энергетически более выгодна для $g-C_3N_4$.

Касательно физико-химических свойств поверхности можно сказать, что различные поверхностные дефекты полимерных материалов $g-C_3N_4$ приводят к формированию множества функциональных возможностей. Обычно основные первичные и/или вторичные аминогруппы (например, CNH_2 и C_2NH) на конечных ребрах одного слоя могут быть получены при наличии небольшого количества примеси водорода, обусловленной его неполной поликонденсацией. Поэтому $g-C_3N_4$ обладает уникальным нуклеофильным характером по сравнению с основными поверхностными функциональными группами. Кроме того,

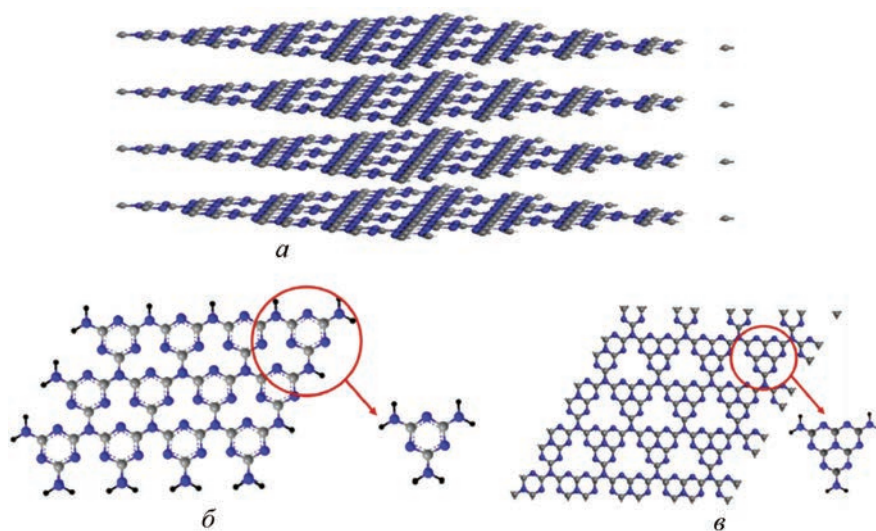


Рис. 1.2. Структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (а), s -триазина (б) и три- s -триазина (в) в качестве основных блоков $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [89]

многочисленные основные группы ($-\text{NH}-$, $=\text{N}-$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{N}=\text{C}=$) на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ играют важную роль для удаления кислых токсичных молекул путем химической адсорбции. Гидрофильность материалов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ может быть улучшена путем введения кислородсодержащих функциональных групп (гидроксил и карбоксил) за счет химического окисления, что в значительной степени способствует их хорошей дисперсии в водных растворах и повышению фотокаталитической активности [90].

Температура полного разложения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ находится в интервале $700\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$. Примечательно, что термостойкость $g\text{-C}_3\text{N}_4$ считается самой высокой в органических материалах, на которые, очевидно, могут влиять различные степени полимеризации $g\text{-C}_3\text{N}_4$ вследствие различных методов приготовления. Высокая термостойкость полимерного полупроводника $g\text{-C}_3\text{N}_4$ не только имеет различные применения в качестве гетерогенного органического катализатора при рабочей температуре ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$, но также позволяет легко удалить его, просто увеличив температуру прокаливания выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, тем самым способствуя его использованию в качестве темплатных форм, структурирующих агентов или источников азота для синтеза углеродных наноструктур или наноструктур нитридов металлов [91].

Кроме того, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ также проявляет превосходную химическую стабильность. Как и в случае с графитом, было продемонстрировано, что $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с оптимизированными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между отдельными слоями нерастворим в воде, кислотах, основаниях и различных видах органических растворителей, включая этанол, толуол, диэтиловый эфир и тетрагидрофуран (ТГФ). Однако, в частности, расплавы гидроксидов щелочных

металлов и KMnO_4 могут привести к гидролизу и сильному окислительному разложению внутренних структур $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Обычно обработка концентрированной кислотой при комнатной температуре может привести к образованию непрозрачного раствора, содержащего высокодисперсные нанолиты, без разрушения графитоподобной структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [92].

Хорошо известно, что электронные свойства играют важную роль в фотокатализе. Как показано на рис. 1.3, легирование Р и С может сделать края зоны проводимости и валентности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ более отрицательными и положительными соответственно, тем самым облегчая реакции восстановления и окисления, что важно учитывать при разработке высокоэффективных фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Адсорбционные свойства данного материала сильно зависят как от его пористой структуры, так и от химии поверхности. Подобно двумерным материалам графену или оксиду графена, большое разнообразие целевых адсорбатов может адсорбироваться на множестве различных функциональных групп (например, аминогруппах) и дефектах $g\text{-C}_3\text{N}_4$ через различные типы взаимодействий, таких как физическая адсорбция ($\pi\text{-}\pi$ взаимодействие), электростатическое притяжение или химическое взаимодействие (комплексобразование на поверхности или кислотно-основные взаимодействия) [93].

Полупроводники $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с богатыми основными азотсодержащими группами, большими значениями площади поверхности, развитой пористой структурой и подходящей шириной запрещенной зоны перспективны для применений в области фотокаталитического восстановления CO_2 , получения H_2 , а также окисления NO_x и H_2S , потому что пористый $g\text{-C}_3\text{N}_4$ может одновременно служить в качестве накопителя света, инициатора заряда, переноса заряда, адсорбции (для кислого CO_2 , H^+ , NO_x и H_2S) и каталитических центров.

До настоящего времени большинство композиционных фотокатализаторов на основе нитрида углерода в основном синтезированы из наночастиц благородных металлов (Pt, Au и Ag). Удалось достигнуть более высокой катодной активности по выделению водорода из воды, чем у чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$, путем одновременного приготовления губкоподобной структуры и включения активных участков с активированным углем при моделируемом солнеч-

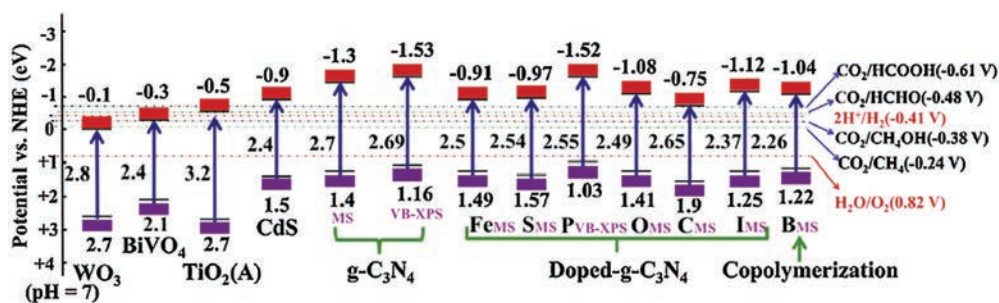


Рис. 1.3. Схематическое изображение зонных структур различных типов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в сравнении с другими фотокатализаторами [89]

ном облучении [94]. Повышенная активность объясняется подвижностью заряда, площадью поверхности, массопереносом, активными участками и π -сопряженной структурой. Кроме того, композитные фотоэлектродные пленки на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, такие как $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CuInS}_2$, $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{CdS}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{N}$ -легированный графен/ NiFe -слоистый двойной гидроксид, $\text{Fe}_2\text{O}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ также продемонстрировали значительно повышенную активность в отношении получения водорода или окисления воды благодаря ускоренному разделению зарядов, усиленному поглощению видимого света, ускоренной кинетике реакции поверхности и подавленной фотокоррозии. Предполагается, что повышенная способность к поглощению света, уникальные трехмерные наноструктуры с двухслойными нанопереходами, ускоренная кинетика окисления воды и превосходная передача и разделение заряда являются возможными причинами повышенной активности окисления воды. Таким образом, композиты на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ являются перспективными материалами для адсорбционных и каталитических приложений.

Выводы к главе 1. Представленный анализ металлооксидных систем, получивших наиболее широкое распространение для синтеза магнитоуправляемых адсорбентов и катализаторов окисления органических соединений в водных средах, показал, что сложные оксиды железа с другими металлами представляют наибольший интерес. Отмечено, что сложные оксиды железа и магния по сравнению с аналогичными системами являются малотоксичными, что позволяет их широко применять на практике для процессов водоочистки. Выявлено, что методы «мягкой химии» позволяют осуществлять синтез данных сложных оксидов с заданными характеристиками (дисперсность, состав, адсорбционные и текстурные характеристики) в зависимости от условий их получения.

Выполнено теоретическое обоснование основных подходов к допированию ферритов редкоземельными элементами. Показано, что диспергационные методы (*top-down*) не получили распространения при синтезе сложных ферритов, в то время как конденсационные (*bottom-up*), такие как золь–гель и самораспространяющийся высокотемпературный синтез, наиболее широко используют для допирования ферритов переходных металлов редкоземельными элементами. Вследствие введения ионов лантаноидов большого ионного радиуса в октаэдрические пустоты шпинелей и выраженных электроноакцепторных свойств происходит деформация кристаллической решетки ферритов и уменьшение ширины запрещенной зоны. Направленный синтез модифицированных ферритов позволяет улучшить их эффективность в фото-Фентон-процессах деструкции органических загрязнителей.

Проанализированы основные подходы к направленному синтезу композитов на основе графитоподобного нитрида углерода, показана перспективность практического применения данных материалов в качестве адсорбентов и гетерогенных катализаторов.

Список использованных источников к главе 1

1. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review / A. E. Burakov [et al.] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. – Vol. 148. – P. 702–712.
2. Mehta, D. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater: A review / D. Mehta, S. Mazumdar, S. K. Singh // *J. Water Process Eng.* – 2015. – Vol. 7. – P. 244–265.
3. Removal of pharmaceutical compounds in water and wastewater using fungal oxidoreductase enzymes / M. Naghdi [et al.] // *Environ. Pollut.* – 2018. – Vol. 234. – P. 190–213.
4. Goh, P. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment / P. Goh, A. Ismail // *Desalination.* – 2018. – Vol. 434. – P. 60–80.
5. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review / M. Yagub [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 209. – P. 172–184.
6. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater / D. Lucas [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 610–611. – P. 1147–1153.
7. Da'na, E. Regeneration of spent activated carbon obtained from home filtration system and applying it for heavy metals adsorption / E. Da'na, A. Awad // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 5, N 4. – P. 3091–3099.
8. Kameda, T. Removal of arsenic from an aqueous solution by coprecipitation with manganese oxide / T. Kameda, Y. Suzuki, T. Yoshioka // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 2, N 4. – P. 2045–2049.
9. Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater / A. J. Hargreaves [et al.] // *Water Res.* – 2018. – Vol. 128, N 1. – P. 120–128.
10. Maghemite nanoparticles for As (V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery / T. Tuutijärvi [et al.] // *Environ. Technol.* – 2012. – Vol. 33, N 16. – P. 1927–1936.
11. Removal of arsenic (V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose / S. Hokkanen [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 260. – P. 886–894.
12. Mesoporous manganese oxides prepared by sol–gel method: Synthesis, characterization and sorption properties towards strontium ions / A. I. Ivanets [et al.] // *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.* – 2016. – Vol. 6. – P. 261–269.
13. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant / K. Sun [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – Vol. 323. – P. 584–592.
14. Morsy, A. M. A. Performance of magnetic talc titanium oxide composite for thorium ions adsorption from acidic solution / A. M. A. Morsy // *Environ. Technol. Innov.* – 2017. – Vol. 8. – P. 399–410.
15. Efficient removal of cationic dyes from colored wastewaters by dithiocarbamate–functionalized graphene oxide nanosheets: From synthesis to detailed kinetics studies / N. M. Mahmoodi [et al.] // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 81. – P. 239–246.
16. Selective separation of scandium from iron, aluminium and gold rich wastewater using various amino and non-amino functionalized silica gels – A comparative study / D. L. Ramasamy [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 170. – P. 890–901.
17. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay / A. Gürses [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol. 131, N 1–3. – P. 217–228.
18. Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent / C. G. Lee [et al.] // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 153. – P. 1–9.
19. Synthetic zeolites as potential sorbents of mercury from wastewater occurring during wet FGD processes of flue gas / D. Czarna [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 172. – P. 2636–2645.
20. Mahmoud, M. A. Kinetics and thermodynamics of aluminum oxide nanopowder as adsorbent for Fe (III) from aqueous solution / M. A. Mahmoud // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences.* – 2015. – Vol. 4, N 2. – P. 142–149.

21. Tokoro, C. Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminum hydroxide in adsorption/coprecipitation processes / C. Tokoro, T. Sakakibara, S. Suzuki // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 279. – P. 86–92.
22. Srivastava, V. Potential of cobalt ferrite nanoparticles (CoFe_2O_4) for remediation of hexavalent chromium from synthetic and printing press wastewater / V. Srivastava, T. Kohout, M. Sillanpää // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, N 3. – P. 2922–2932.
23. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) spinel ferrites / L. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 181. – P. 72–79.
24. Reddy, D. H. K. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? / D. H. K. Reddy, Y. S. Yun // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 315. – P. 90–111.
25. Kefeni, K. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review / K. Kefeni, B. Mamba, T. Msagati // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 188. – P. 399–422.
26. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк.: 1984. – 376 с.
27. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite / V. Šepelák [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88, N 10. – P. 5884–5893.
28. Synthesis and structural characterization of nano-sized nickel ferrite obtained by mechanochemical process / A. Hajalilou [et al.] // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40, N 4. – P. 5881–5887.
29. Effect of mechanochemical synthesis on the structure, magnetic and optical behavior of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites / A. A. Al-Ghamdi [et al.] // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 6192–6200.
30. Effect of a pH-controlled co-precipitation process on rhodamine B adsorption of MnFe_2O_4 nanoparticles / U. Lamdab [et al.] // *RSC Adv.* – 2018. – Vol. 8, N 12. – P. 6709–6718.
31. Synthesis and characterization of lowdensity porous nickel zinc ferrites / Q. Yu [et al.] // *RSC Adv.* – 2019. – Vol. 9, N 23. – P. 13173–13181.
32. Facile hydrothermal synthesis of carbon-coated cobalt ferrite spherical nanoparticles as a potential negative electrode for flexible supercapattery / K. V. Sankar [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. – Vol. 513. – P. 480–488.
33. Adsorption of Cu^{2+} ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method / Y. Meng [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 324. – P. 745–750.
34. Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}$ and Ni) prepared by solution combustion method / V. D. Sudheesh [et al.] // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43, N 17. – P. 15002–15009.
35. Synthesis of nanocrystalline spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Zn}$ and Mg) by solution combustion method: Influence of fuel to oxidizer ratio / V. Sudheesh [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 742. – P. 577–586.
36. Magnetic materials and their applications [Electronic resource]: Elsevier. – Mode of access: <https://www.elsevier.com>. – Date of access: 24.06.2021.
37. The effect of solution pH on the electrochemical performance of nanocrystalline metal ferrites MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu, Zn}$ and Ni) thin films / E. Elsayed [et al.] // *Appl. Nanosci.* – 2016. – Vol. 6, N 4. – P. 485–494.
38. Silva, J. B. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders / J. B. Silva, W. De Brito, N. D. S. Mohallem // *Mater. Sci. Eng., B.* – 2004. – Vol. 112, N 2-3. – P. 182–187.
39. Ahalya, K. Effect of pH and annealing temperatures on structural, magnetic, electrical, dielectric and adsorption properties of manganese ferrite nano particles / K. Ahalya, N. Suriyanarayanan, S. Sangeetha // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2014. – Vol. 27. – P. 672–681.
40. Adsorption of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosinell MnFe_2O_4 / Y. Ren [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 367, N 1. – P. 415–421.
41. Graphene oxide– MnFe_2O_4 magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water / S. Kumar [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6, N 20. – P. 17426–17436.
42. Studies on removal of Pb (II) and Cr (III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent / L. Lingamdinne [et al.] // *Hydrometall.* – 2016. – Vol. 165. – P. 64–72.

43. Adsorption behavior of As (III) onto a copper ferrite generated from printed circuit board industry / Y. J. Tu [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 225. – P. 433–439.
44. Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb (II) / L. Zhou [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 265. – P. 104–114.
45. Magnetic nickel zinc ferrite nanocomposite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions / A. Afkhami [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 21. – P. 920–924.
46. Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution / P. Rai [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2015. – Vol. 3, N 4. – P. 2281–2291.
47. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles / W. Konicki [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 398. – P. 152–160.
48. A hierarchically porous MgFe₂O₄/γ-Fe₂O₃ magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water / L. Lu [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 283. – P. 524–534.
49. Synthesis of 3D porous ferromagnetic NiFe₂O₄ and using as novel adsorbent to treat wastewater / X. Hou [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 362, N 2. – P. 477–485.
50. Srivastava, V. Application of nano-magnessio ferrite (n-MgFe₂O₄) for the removal of Co²⁺ ions from synthetic wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / V. Srivastava, Y. C. Sharma, M. Sillanpää // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 338. – P. 42–54.
51. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches / C. Holkar [et al.] // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol. 182. P. 351–366.
52. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants / A. Kumar [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2019. – Vol. 290. – P. 111–177.
53. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: development and future trends / Z. Cai [et al.] // *Environ Sci.: Nano.* – 2018. – Vol. 5, N 1. – P. 27–47.
54. Katheresan, V. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review / V. Katheresan, J. Kansedo, S. Y. Lau // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, N 4. – P. 4676–4697.
55. A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes / L. Yao [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – Vol. 301. – P. 462–470.
56. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review / M. Yagub [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 209. – P. 172–184.
57. Wang, J. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review / J. Wang, S. Wang // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol. 182. – P. 620–640.
58. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review / H. Quesada [et al.] // *Chemosphere.* – 2019. – Vol. 222. – P. 766–780.
59. Kanakaraju, D. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review / D. Kanakaraju, B. D. Glass, M. Oelgemöller // *J. Environ. Manage.* – 2018. – Vol. 219. – P. 189–207.
60. Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: A review / J. Andrade [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 57, N 9. – P. 3103–3127.
61. Ahmed, M. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review / M. Ahmed, B. Hameed // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. – Vol. 149. – P. 257–266.
62. Verma, A. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters / A. Verma, R. Dash, P. Bhunia // *J. Environ. Manage.* – 2012. – Vol. 93, N 1. – P. 154–168.
63. Effective dye purification using tight ceramic ultrafiltration membrane / K. Jiang [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 566. – P. 151–160.
64. Kebria, M. SiO₂ modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions / M. Kebria, M. Jahanshahi, A. Rahimpour // *Desalination.* – 2015. – Vol. 367. – P. 255–264.
65. Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of dyeing wastewater with high chemical oxygen demand / Y. Tan [et al.] // *Desalination.* – 2017. – Vol. 419. – P. 1–7.

66. Couto, C. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater / C. Couto, L. Lange, M. Amaral // *J. Water Process Eng.* – 2018. – Vol. 26. – P. 156–175.
67. Treatments for color removal from wastewater: state of the art / M. Collivignarelli [et al.] // *J. Environ. Manage.* – 2019. – Vol. 236 – P. 727–745.
68. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review / Y. Zhu [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2019. – Vol. 255. – P. 117739.
69. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment / N. Wang [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, N 1. – P. 762–787.
70. Bokare, A. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes / A. Bokare, W. Choi // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – Vol. 275. – P. 121–135.
71. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution / A. Ivanets [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, N 8. – P. 9097–9104.
72. Alagha, O. Magnetic Mg-Fe/LDH Intercalated Activated Carbon Composites for Nitrate and Phosphate Removal from Wastewater: Insight into Behavior and Mechanisms / O. Alagha [et al.] // *Nanomaterials.* – 2020. – Vol. 10, N 7. – P. 1361.
73. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto $MgFe_2O_4$ as Fenton-like catalysts. *Colloids Surf. A. / A. Ivanets [et al.] // Physicochem. Eng. Aspects.* – 2019. – Vol. 571. – P. 17–26.
74. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid / Y. Wang [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 147. – P. 534–545.
75. Spinel Ferrite Magnetic Nanoparticles: An Alternative for Wastewater Treatment / S. K. Paswan [et al.] // *Pollutants and Water Management.* – 2021. Chapter 11. – P. 273–305.
76. Casbeer, E. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review / E. Casbeer, V. Sharma, X. Li // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – Vol. 87. – P. 1–14.
77. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with $ZnFe_2O_4$ for the degradation of Orange II in water / C. Cai [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 182. – P. 456–468.
78. Augmenting the photocatalytic performance of cobalt ferrite via change in structural and optical properties with the introduction of different rare earth metal ions / M. Dhiman [et al.] // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45, N 3. – P. 3698–3709.
79. Solar light responsive Sm-Zn ferrite nanoparticle as efficient photocatalyst / S. Rashmi [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* – 2017. – Vol. 225. – P. 86–97.
80. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes / P. Samoilă [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2017. – Vol. 202. – P. 21–32.
81. Effect of cation distribution on structural and magnetic properties of Dy substituted magnesium ferrite / K. Bamzai [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2013. – Vol. 327. – P. 159–166.
82. Structure and magnetic properties evolution of nickel–zinc ferrite with lanthanum substitution / X. Wu [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – Vol. 379. – P. 232–238.
83. Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: for environmental protection / K. Harish [et al.] // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – Vol. 1, N 9. – P. 1143–1153.
84. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles / X. Wu [et al.] // *Ceram. Int.* – 2016. – Vol. 42, N 3. – P. 4246–4255.
85. Effect of Nd^{3+} doping on structural and magnetic properties of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanocrystalline ferrites synthesized by sol-gel auto combustion method / M. Kokare [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 748. – P. 1053–1061.
86. Structural and magnetic properties of erbium (Er^{3+}) doped nickel zinc ferrite prepared by sol-gel auto-combustion method / S. Nag [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – Vol. 466. – P. 172–179.
87. Visible light activity of rare earth metal doped (Er^{3+} , Yb^{3+} or Er^{3+}/Yb^{3+}) titania photocatalysts / J. Reszczyńska [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2015. – Vol. 163. – P. 40–49.

88. Facile synthesis of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite as an effective heterogeneous Fenton-like catalyst / X. Han [et al.] // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 272. – P. 43–52.
89. A review on *g*-C₃N₄-based photocatalysts / J. Wen [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 391. – Part B. – P. 72–123.
90. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / A. Thomas [et al.] // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18, N 41. – P. 4893–4908.
91. Growth confined by the nitrogen source: synthesis of pure metal nitride nanoparticles in mesoporous graphitic carbon nitride / A. Fischer [et al.] // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19, N 2. – P. 264–267.
92. Synthesis of ternary metal nitride nanoparticles using mesoporous carbon nitride as reactive template / A. Fischer [et al.] // ACS Nano. – 2008. – Vol. 2, N 12. – P. 2489–2496.
93. Upadhyay, R. K. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: A review / R. K. Upadhyay, N. Soin, S. S. Roy // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, N 8. – P. 3823–3851.
94. Uniform coating of BaTiO₃-Dy₂O₃-SiO₂ compound nano layer on Ni particles for MLCC electrode / Y. Zhang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 96, N 7. – P. 2163–2166.

АДСОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРИТАМИ МАГНИЯ

Проблемы охраны окружающей среды, включая загрязнение воды поллютантами различной природы, вызывают особое внимание исследователей. Ионы тяжелых металлов относятся к наиболее опасным соединениям для человека и живых организмов, что обусловлено их высокой токсичностью и бионакоплением [1, 2]. Ферриты металлов являются перспективными материалами для использования в качестве магнитных адсорбентов. К основным преимуществам данных адсорбентов относятся высокая адсорбционная емкость, низкая токсичность, возможность многократной регенерации и магнитной сепарации из водных растворов [3, 4]. В последние годы опубликовано большое количество обзоров, посвященных исследованию эффективности ферритов металлов в адсорбции ионов тяжелых металлов из модельных растворов и реальных сточных вод [5]. Как правило, уделяется внимание изучению влияния концентрации адсорбента, pH раствора, времени контакта, концентрации ионов металлов в одно- и многокомпонентных растворах на эффективность адсорбции. При этом предлагаемые механизмы адсорбции (электростатическое взаимодействие, ионный обмен, образование внутрисферных комплексов и др.) рассматриваются без учета влияния условий синтеза на структуру феррит-шпинелей [6–8].

Детальное изучение взаимодействия адсорбента с адсорбатом позволяет понять механизм адсорбции. Адсорбция поллютантов на ферритах металлов может быть обусловлена различными факторами: образованием водородных связей, поверхностным комплексообразованием, π – π взаимодействием, электростатическим взаимодействием, хемосорбцией и ионным обменом. Однако ключевую роль в адсорбции играют поверхностные гидроксильные группы и заряд поверхности адсорбента. Феррит-шпинели со структурой MFe_2O_4 имеют два типа гидроксильных групп на поверхности (M–OH и Fe–OH), которые являются основными активными центрами для связывания различных катионных и анионных соединений. В водных растворах на поверхности феррит-шпинели образуется внешний слой гидроксильных групп S–OH (S – Surface, поверхность) [9, 10]. Установление закономерностей адсорбции катионных поллютантов из водных растворов ферритами магния является важной научной задачей, что позволит провести экспериментальное обоснование эффективности их применения в качестве адсорбентов ионов тяжелых металлов и органических катионных красителей.

2.1. Влияние способа синтеза на физико-химические свойства и адсорбционные свойства

В настоящем разделе с целью установления основных факторов, влияющих на адсорбционные свойства, проведено сравнительное исследование синтеза и физико-химических свойств ферритов магния. Для получения адсорбентов с различными физико-химическими свойствами использовали пространенные методы синтеза (глицин-нитратный, цитрат-нитратный и соосаждение) с последующей термообработкой в диапазоне температур 300–800 °С. Синтезированные адсорбенты охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, СЭМ и EDX анализа. Кроме того, предпринята попытка установления взаимосвязи между параметрами кристаллической решетки, размерами кристаллитов, удельной поверхностью, объемом и размером пор с эффективностью адсорбции ионов металлов. Полученные результаты позволяют значительно расширить представление о механизме адсорбции ионов металлов на феррит-шпинелях, что важно при разработке магнитных адсорбентов и их применении в процессах очистки сточных вод [11].

Методика глицин-нитратного синтеза. Нитраты металлов смешивались в мольном соотношении $Mg^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$. Далее при комнатной температуре (21 ± 1 °С) в полученный раствор вводили NaCl в массовом соотношении 10:1 относительно феррита магния. В полученный раствор добавляли глицин H_2NCH_2COOH при мольном соотношении 4:1. Полученная смесь перемешивалась и упаривалась при 80 °С в течение 1 ч до образования вязкого геля. Дальнейшее нагревание гелеобразной массы приводило к ее самовоспламенению с образованием продуктов горения, состоящих из смеси оксидов, угля и NaCl. Феррит магния отделяли методом магнитной сепарации путем многократной промывки дистиллированной водой, далее сушили при 80 °С и термообработывали в муфельной печи при 300–800 °С.

Методика цитрат-нитратного синтеза. Начальные стадии проведения цитрат-нитратного синтеза аналогичны глицин-нитратному. Вначале смешивались нитраты металлов в мольном соотношении $Mg^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$ с последующим введением инертного компонента NaCl. В отличие от глицин-нитратного метода, в качестве комплексообразователя использовалась лимонная кислота ($C_6H_8O_7$) в мольном соотношении 3:1 относительно феррита магния. Последующие стадии аналогичны глицин-нитратному синтезу.

Методика соосаждения из водных растворов солей. При комнатной температуре (21 ± 1 °С) готовились водные растворы нитратов металлов с мольным соотношением $Mg^{2+}:Fe^{3+} = 1:2$. Отдельно был приготовлен раствор 1,0 М КОН. Полученные растворы нагревались до 80 °С в течение часа. Далее в раствор осадителя (КОН) постепенно вносили раствор нитратов металлов с последующим выдерживанием полученной суспензии при заданной температуре и постоянном перемешивании в течение часа. Полученный осадок отмывали ме-

тодом магнитной декантации до установления нейтрального значения pH 7,0, далее сушили при 80 °С и термообработывали в муфельной печи при 300–800 °С.

На рис. 2.1 представлены рентгенограммы ферритов магния, полученных глицин-нитратным (ГН-MgFe₂O₄) и цитрат-нитратным (ЦН-MgFe₂O₄) методами, а также соосаждением (С-MgFe₂O₄) из водных растворов солей. Ввиду различий методов образцы ГН-MgFe₂O₄ и ЦН-MgFe₂O₄ были термообработаны в диапазоне температур 300–800 °С (ГН-MgFe₂O₄-300-800), а образцы С-MgFe₂O₄ при 80–800 °С (С-MgFe₂O₄-80-800).

При использовании глицин-нитратного и цитрат-нитратного методов в качестве основной фазы образуется феррит магния (рис. 2.1, а, б). Также на дифрактограммах образцов ГН-MgFe₂O₄ дополнительно идентифицируется фаза гематита (Fe₂O₃), что может быть обусловлено неполным связыванием ионов Fe³⁺ в комплекс с глицином (HN₂CH₂COOH) [12]. В случае цитрат-нитратного метода образуется однофазный продукт MgFe₂O₄. Следует отметить, что с увеличением температуры обработки на рентгенограммах идентифицируются более узкие и интенсивные пики, что свидетельствует об упорядочивании кристаллической структуры образцов. Ферриты магния, полученные методом соосаждения во всем диапазоне температур, являлись рентгеноаморфными (рис. 2.1, в).

Образцы ГН-MgFe₂O₄ и ЦН-MgFe₂O₄ характеризуются кубическим типом кристаллической решетки и относятся к пространственной группе (*Fd3m*), что подтверждает образование феррит-шпинелей (табл. 2.1). Рассчитанный параметр элементарной ячейки *a* для образцов серий ГН и ЦН незначительно изменяется в зависимости от температуры обработки и составляет 8,370–8,397 Å.

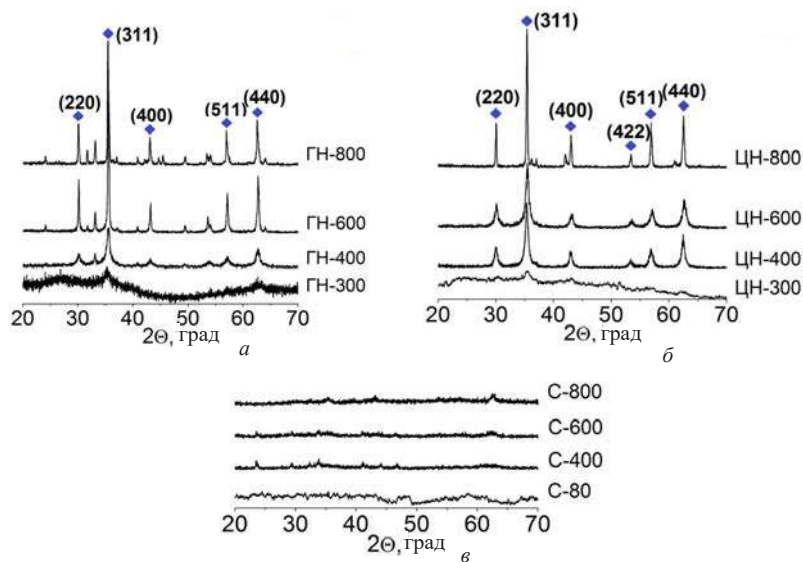


Рис. 2.1. Рентгенограммы образцов феррита магния, полученных различными методами: а – глицин-нитратный, б – цитрат-нитратный, в – соосаждение

Низкое отклонение от справочного значения для MgFe_2O_4 (8,370 Å) может быть обусловлено наличием дефектов в кристаллической решетке. Кроме того, с ростом температуры прокаливания образцов ГН- MgFe_2O_4 и ЦН- MgFe_2O_4 значительно изменяется размер кристаллитов. При увеличении температуры от 300 до 800 °С для образца ГН- MgFe_2O_4 наблюдается 6-кратный рост размера кристаллитов от 82 до 499 Å, а для образца ЦН- MgFe_2O_4 – 4-кратный рост от 120 до 497 Å. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [7, 13, 14].

Т а б л и ц а 2.1. Кристаллографические характеристики образцов феррита магния

Образец	Кристаллическая решетка	Размер кристаллитов, Å	Параметр элементарной ячейки, а, Å	Пространственная группа
ГН- MgFe_2O_4 -300	Кубическая	82	8,393	$Fd3m$ (227)
ГН- MgFe_2O_4 -400		92	8,370	
ГН- MgFe_2O_4 -600		405	8,374	
ГН- MgFe_2O_4 -800		499	8,389	
ЦН- MgFe_2O_4 -300	Кубическая	120	8,372	$Fd3m$ (227)
ЦН- MgFe_2O_4 -400		129	8,390	
ЦН- MgFe_2O_4 -600		110	8,371	
ЦН- MgFe_2O_4 -800		497	8,397	
С- MgFe_2O_4 -80	Аморфные	—	—	—
С- MgFe_2O_4 -400				
С- MgFe_2O_4 -600				
С- MgFe_2O_4 -800				

Феррит магния характеризуется обратным распределением катионов со степенью инверсии $x = 0,9$ и может быть представлен как $(\text{Mg}_{0,1}^{2+}\text{Fe}_{0,9}^{3+})[\text{Mg}_{0,9}^{2+}\text{Fe}_{1,1}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ [15]. ИК-спектры образцов ГН- MgFe_2O_4 и ЦН- MgFe_2O_4 подтверждают образование MgFe_2O_4 с кубической кристаллической решеткой (рис. 2.2, а, б). Наличие интенсивных полос в диапазоне 560–580 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$, расположенной в А пустотах, а полос при ~440 см^{-1} к колебаниям связей $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ в В пустотах [16, 17].

Широкие полосы поглощения в диапазоне 3200–3600 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям ОН-групп, а полосы в области 1600 см^{-1} – деформационным колебаниям ОН-групп в адсорбированных молекулах воды. Так, для образцов ГН- MgFe_2O_4 и С- MgFe_2O_4 с изменением температуры обработки от 300 до 800 °С интенсивность характеристических полос ОН-групп заметно снижается. Для образцов ЦН- MgFe_2O_4 наблюдается усиление интенсивности характеристических полос ОН-групп с ростом температуры (рис. 2.2, б). Природа наличия ОН-групп на поверхности образцов ЦН- MgFe_2O_4 -600 и ЦН- MgFe_2O_4 -800 труднообъяснима и требует дополнительного исследования.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, образцы ГН- MgFe_2O_4 представляют собой высокодисперсные агломераты частиц правильной сфери-

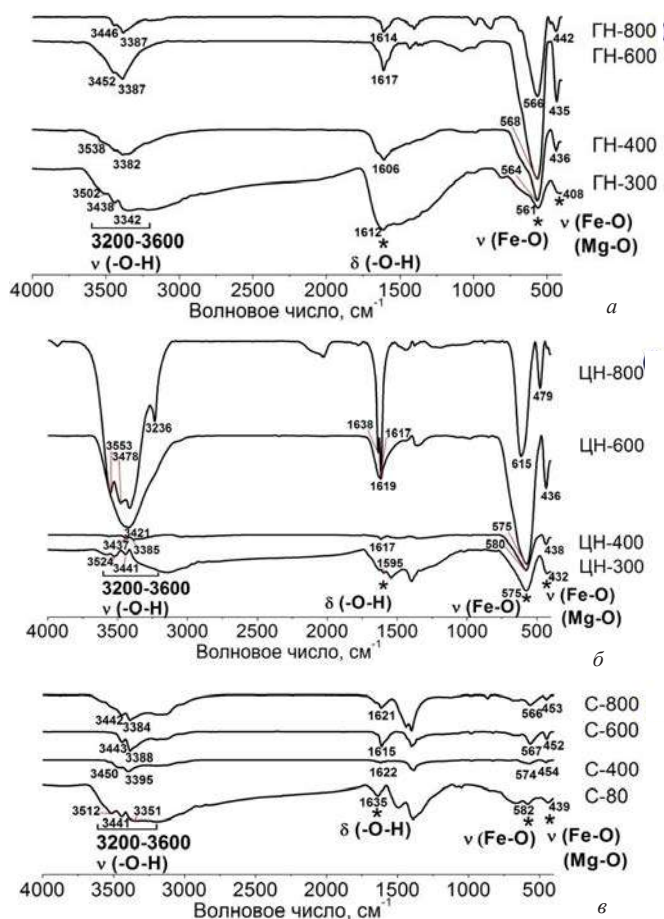


Рис. 2.2. ИК-спектры образцов феррита магния, полученных различными методами:
а – глицин-нитратный, *б* – цитрат-нитратный, *в* – соосаждение

ческой формы. Образцы ЦН-MgFe₂O₄ имеют вид высокодисперсных агломератов частиц неправильной формы. Установлено, что с ростом температуры обработки размер агломератов образцов ГН-MgFe₂O₄ увеличивается до 1–3 мкм, а образцов ЦН-MgFe₂O₄ – до 4–5 мкм. Видно, что для образца ЦН-MgFe₂O₄-800 происходит рост и рекристаллизация частиц, в ходе чего они приобретают огранку. Для серии С-MgFe₂O₄ все образцы имеют форму оплавленных крупных агломератов размером 3–10 мкм (рис. 2.3). Известно, что морфология и размер частиц феррита магния существенно зависят от pH раствора, концентрации прекурсоров и присутствия комплексообразователей [16, 18].

В табл. 2.2 представлены данные элементного состава поверхности ферритов магния, полученных методом EDX анализа. Рассчитанный состав полученных образцов значительно отличается от стехиометрического феррита магния MgFe₂O₄. Так, соотношение Mg:Fe для всех образцов заметно превышает

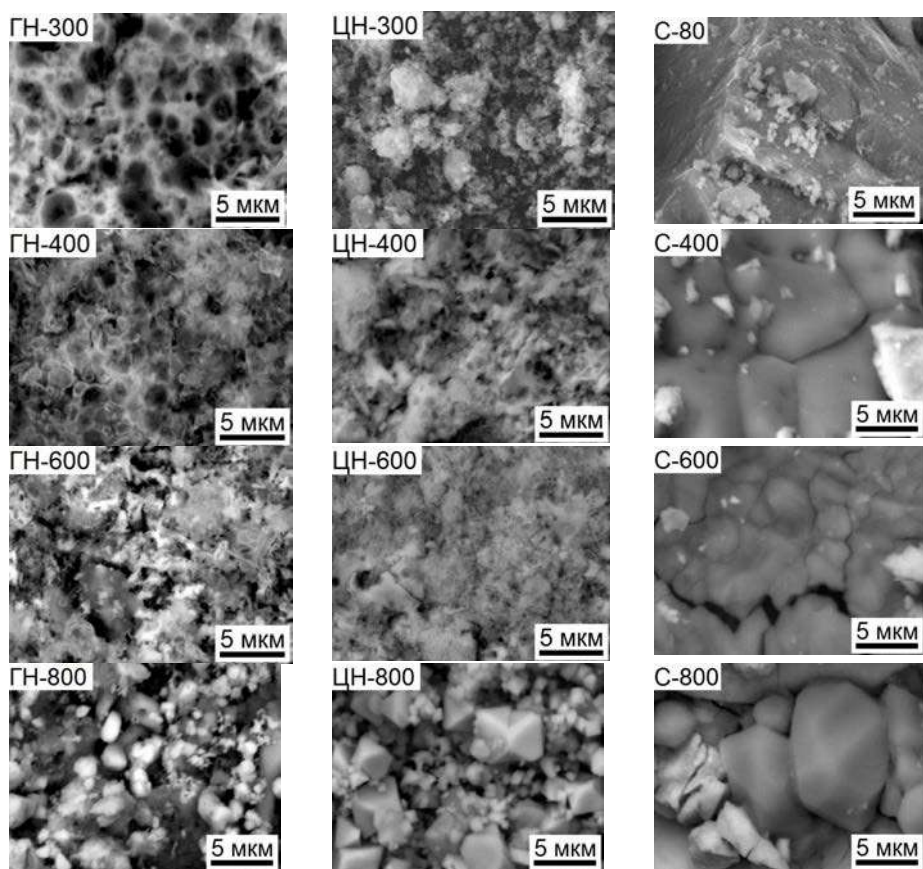


Рис. 2.3. СЭМ изображения образцов феррита магния (увеличение $\times 5\,000$)

ожидаемое и составляет 1:3–12. Это может быть связано с концентрированием ионов железа на поверхности полученных образцов. Кроме того, образцы $\text{C-MgFe}_2\text{O}_4$ содержат ионы калия ($\text{Mg}:\text{K}=1:3\text{--}4$), что указывает на явный недостаток метода соосаждения вследствие присутствия остаточного количества КОН. Установлено, что вне зависимости от метода получения феррита магния с ростом температуры обработки до $800\text{ }^\circ\text{C}$ соотношение $\text{Mg}:\text{O}$ увеличивается в 2, 3,9 и 2,5 раза для образцов $\text{ГН-MgFe}_2\text{O}_4$, $\text{ЦН-MgFe}_2\text{O}_4$ и $\text{С-MgFe}_2\text{O}_4$ соответственно.

Таблица 2.2. Элементный состав образцов феррита магния

Образец	Содержание, ат. %			
	Mg	Fe	O	K
$\text{ГН-MgFe}_2\text{O}_4\text{-300}$	6	70	24	—
$\text{ГН-MgFe}_2\text{O}_4\text{-400}$	11	61	28	—
$\text{ГН-MgFe}_2\text{O}_4\text{-600}$	12	58	30	—

Образец	Содержание, ат. %			
	Mg	Fe	O	K
ГН-MgFe ₂ O ₄ -800	14	60	26	—
ЦН-MgFe ₂ O ₄ -300	8,0	21	71	—
ЦН-MgFe ₂ O ₄ -400	12	56	32	—
ЦН-MgFe ₂ O ₄ -600	14	53	33	—
ЦН-MgFe ₂ O ₄ -800	10	67	23	—
С-MgFe ₂ O ₄ -80	6,0	14	80	—
С-MgFe ₂ O ₄ -400	5,0	25	48	22
С-MgFe ₂ O ₄ -600	6,0	30	40	24
С-MgFe ₂ O ₄ -800	6,0	47	31	16

Методы синтеза и температура обработки оказывают значительное влияние на адсорбционные (рис. 2.4) и текстурные характеристики (табл. 2.3) образцов феррита магния. Изотермы полученных образцов имеют петли капиллярно-конденсационного гистерезиса и относятся к типу IV изотерм сорбции, характерному для мезопористых адсорбентов, по классификации IUPAC. Следует отметить, что в зависимости от метода получения адсорбента петли гистерезиса различаются по форме. Гистерезис на изотермах образцов ГН-MgFe₂O₄ и ЦН-MgFe₂O₄ имеет форму НЗ, не ограничивающую адсорбции в области значений $p/p_0 > 0,9$, что характерно для щелевидных мезопор [19].

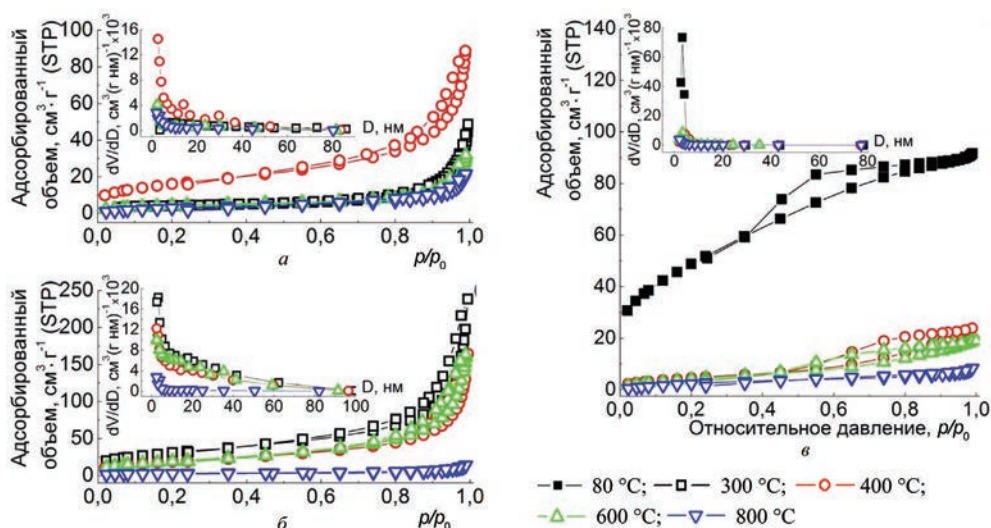


Рис. 2.4. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов феррита магния, полученных различными методами: а – глицин-нитратный, б – цитрат-нитратный, в – соосаждение

Гистерезис на изотермах образцов $\text{C-MgFe}_2\text{O}_4$ имеет гибридную форму, главным образом Н2 при $p/p_0 < 0,60$ и преимущественно Н3 при $p/p_0 > 0,60$ (рис. 2.4, в). Форма гистерезиса Н2 свидетельствует о наличии «бутылкообразных» и достаточно «широкогорлых» мезопор, у которых размер цилиндрических горл больше полуширины сферических полостей. Элементы петли Н3 на изотермах образцов $\text{C-MgFe}_2\text{O}_4$, не имеющих ограничений адсорбции при высоких значениях p/p_0 , указывают на наличие щелевидных мезопор, поскольку они обычно наблюдаются в пластинчатых структурах и агрегатах пластинчатых частиц [19].

Таблица 2.3. Текстульные характеристики образцов феррита магния

Образец	$A_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{sp\ des}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{sp\ des}, \text{ нм}$
ГН- MgFe_2O_4 -300	14	0,030	8
ГН- MgFe_2O_4 -400	59	0,128	9
ГН- MgFe_2O_4 -600	17	0,041	10
ГН- MgFe_2O_4 -800	13	0,028	11
ЦН- MgFe_2O_4 -300	113	0,334	13
ЦН- MgFe_2O_4 -400	69	0,225	14
ЦН- MgFe_2O_4 -600	71	0,240	15
ЦН- MgFe_2O_4 -800	10	0,018	8
С- MgFe_2O_4 -80	179	0,140	3
С- MgFe_2O_4 -400	18	0,036	9
С- MgFe_2O_4 -600	18	0,028	8
С- MgFe_2O_4 -800	13	0,012	6

С ростом температуры происходит резкое снижение адсорбционных характеристик. Данное явление обусловлено спеканием образца с образованием более крупных пор и их дальнейшим частичным исчезновением из структуры. При повышении температуры термообработки от 300 до 800 °С для образцов ЦН- MgFe_2O_4 наблюдается значительное снижение удельной поверхности с 113 до 10 $\text{м}^2/\text{г}$ и объема пор с 0,334 до 0,018 $\text{см}^3/\text{г}$. Для образцов С- MgFe_2O_4 с ростом температуры от 80 до 800 °С также характерно падение $A_{\text{БЭТ}}$ с 179 до 13 $\text{м}^2/\text{г}$ и $V_{sp\ des}$ с 0,140 до 0,012 $\text{см}^3/\text{г}$. Следует отметить, что в диапазоне температур 300–400 °С происходит почти 10-кратное снижение удельной поверхности образцов С- MgFe_2O_4 с 179 до 18 $\text{м}^2/\text{г}$. В отличие от образцов ЦН- MgFe_2O_4 и С- MgFe_2O_4 для образцов ГН- MgFe_2O_4 с ростом температуры термообработки от 300 до 400 °С наблюдается рост удельной поверхности от 14 до 59 $\text{м}^2/\text{г}$ и объема пор от 0,030 до 0,128 $\text{см}^3/\text{г}$, который при дальнейшем повышении температуры до 800 °С сопровождается снижением данных характеристик до 13 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0,028 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно (табл. 2.3).

Для выявления взаимосвязи между физико-химическими характеристиками образцов феррита магния и их адсорбционными свойствами изучена

адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} из однокомпонентных растворов. Навески 0,040 г $MgFe_2O_4$ были помещены в аликвоты 10,0 мл 0,01 М (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) растворов ($V/m = 250$ мл/г; pH 5,0) на 120 мин. Концентрацию ионов металлов в модельных растворах определяли с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Contr A300 (Analytic Jena, Германия). Адсорбционную емкость (q_e , ммоль/г) и степень извлечения ионов металлов (α , %) рассчитывали по формулам (2.1) и (2.2) соответственно:

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) \cdot V, \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{(C_i - C_e) \cdot 100}{C_i}, \quad (2.2)$$

где m – масса навески адсорбента, г; V – объем раствора, л; C_i и C_e начальная и равновесная концентрации, ммоль/л.

На рис. 2.5 показано изменение степени адсорбции ионов металлов образцами ферритов магния. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. Как известно, адсорбция ионов металлов на ферритах преимущественно реализуется посредством связывания с поверхностными ОН-группами [20]. Таким образом, можно предположить, что с ростом температуры термообработки данных образцов их адсорбционная активность будет снижаться. Так, с ростом температуры прокаливания адсорбентов ГН- $MgFe_2O_4$ и С- $MgFe_2O_4$ наблюдается снижение степени извлечения ионов металлов, что связано с уменьшением количества поверхностных ОН-групп, выступающих в роли активных адсорбционных центров. Образец ГН- $MgFe_2O_4$ -300 демонстрирует максимальное сродство по отношению к ионам Mn^{2+} ($\alpha = 63$ %) и Co^{2+} ($\alpha = 92$ %). В то же время степень извлечения ионов Ni^{2+} данным адсорбентом составляет лишь 36 %, что сопоставимо со значениями, полученными для остальных образцов, а степень извлечения ионов Cu^{2+} – 18 %.

Анализ данных адсорбционной емкости ферритов магния, полученных различными методами, показывает, что кристаллические (ГН- $MgFe_2O_4$ и ЦН- $MgFe_2O_4$) и аморфные (С- $MgFe_2O_4$) образцы характеризуются близкими значениями. При этом для кристаллических адсорбентов наблюдается монотонное снижение адсорбционной емкости при увеличении температуры прокаливания, что преимущественно связано с резким увеличением размеров кристаллитов (набл. 2.1) и дегидроксигенированием поверхности ферритов магния (рис. 2.2). Для С- $MgFe_2O_4$ наблюдалась аналогичная зависимость за исключением того, что для образца С- $MgFe_2O_4$ -800 установлено увеличение адсорбционной емкости до значения близкого к С- $MgFe_2O_4$ -80. При этом образцы С- $MgFe_2O_4$ -80 и С- $MgFe_2O_4$ -800 имели удельную поверхность 179 и 13 м²/г, что указывает на отсутствие влияния данной характеристики на эффективность адсорбции ионов металлов.

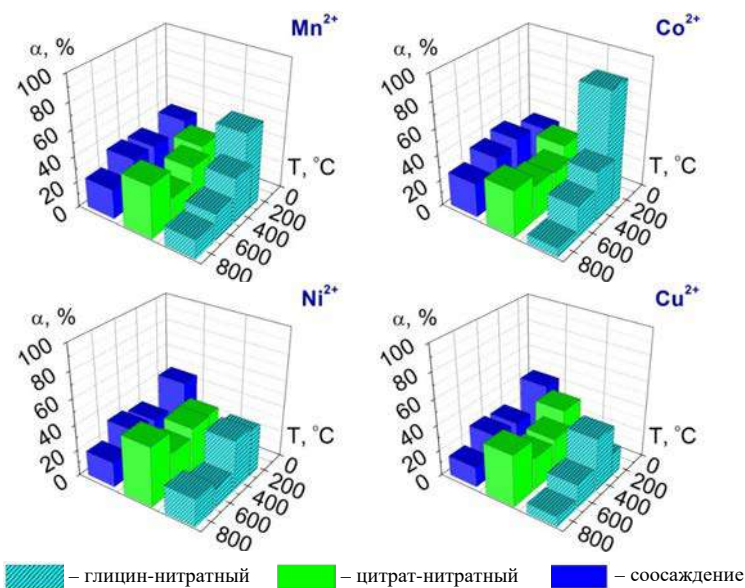


Рис. 2.5. Степень извлечения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} из модельных растворов образцами ферритов магния ($V/m = 250$ мл/г; pH 5,0; $t = 120$ мин)

Таблица 2.4. Адсорбционная емкость образцов феррита магния

Образец	$q_e(M^{2+})$, ммоль/г			
	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
ГН- $MgFe_2O_4$ -300	1,56	2,30	0,89	0,46
ГН- $MgFe_2O_4$ -400	0,86	0,95	0,98	1,01
ГН- $MgFe_2O_4$ -600	0,51	0,62	0,38	0,46
ГН- $MgFe_2O_4$ -800	0,38	0,18	0,54	0,19
ЦН- $MgFe_2O_4$ -300	0,93	0,73	1,06	1,01
ЦН- $MgFe_2O_4$ -400	0,84	0,96	0,74	0,68
ЦН- $MgFe_2O_4$ -600	0,86	0,87	0,82	0,71
ЦН- $MgFe_2O_4$ -800	0,58	0,66	0,48	0,39
С- $MgFe_2O_4$ -80	1,02	1,01	0,94	1,11
С- $MgFe_2O_4$ -400	0,75	0,63	0,90	0,69
С- $MgFe_2O_4$ -600	0,47	0,67	0,74	0,63
С- $MgFe_2O_4$ -800	1,02	0,90	1,16	1,01

По совокупности факторов среди представленных образцов феррита магния ГН- $MgFe_2O_4$ -300, полученный глицин-нитратным методом и термообработанный при 300 °C, имел наиболее высокую адсорбционную емкость 1,56, 2,30, 0,89 и 0,46 ммоль/г по отношению к ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} соответственно. Проведенные исследования показали, что размер кристаллитов

и концентрация поверхностных гидроксильных групп являются основными факторами, определяющими адсорбционную емкость ферритов магния по отношению к ионам металлов, что свидетельствует о существенном вкладе электростатического взаимодействия и внутрисферного комплексообразования в адсорбцию.

2.2. Закономерности адсорбции ионов тяжелых металлов

Адсорбция ионов металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) ферритом магния подвержена влиянию множества факторов: начальная концентрация ионов металлов, время контакта адсорбента с исследуемым раствором, pH среды и т. д. Исследование данных параметров позволит определить оптимальные условия для проведения адсорбционного эксперимента [21, 22]. Важно отметить, что одним из недостатков большинства ферритов металлов является частичное выделение токсичных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.) в раствор в процессе их использования, что зачастую приводит к вторичному загрязнению [23]. Кроме того, для регенерации данных адсорбентов после адсорбции ионов металлов многими авторами предлагается использование растворов различных кислот (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH и др.). Это обуславливает образование кислотных сточных вод, требующих последующей нейтрализации и утилизации [24].

В настоящем разделе магнитные наночастицы MgFe_2O_4 получены глицин-нитратным методом, подробные характеристики которого представлены в предыдущем разделе 2.1. Выбор данного объекта исследования обусловлен его полной безопасностью для человека и живых организмов в отличие от ферритов переходных металлов. Цель работы – установление закономерностей адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} магнитными наночастицами MgFe_2O_4 из однокомпонентных водных растворов в зависимости от различных факторов (концентрация ионов металлов, содержание адсорбента, время контакта, pH и условия регенерации).

Для оценки влияния концентрации ионов металлов и времени контакта адсорбента с раствором навеска 0,040 г феррита магния выдерживалась в аликвоте 10,0 мл модельного раствора ($V/m = 250$ мл/г; pH 5,0) с концентрацией ионов металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) 10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} , 5×10^{-3} и 10^{-2} М. Пробы отбирались после 10, 20, 40, 60 и 90 мин контакта адсорбента с исследуемым раствором и далее анализировались с помощью атомно-эмиссионного анализа. На рис. 2.6 показано влияние начальных концентраций растворов ионов металлов и времени контакта на степень извлечения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} .

Из полученных результатов следует, что во всем исследованном диапазоне концентраций модельных растворов степень извлечения ионов Co^{2+} максимальна и составляет 90–100 %. Важно отметить, что вне зависимости от исходной

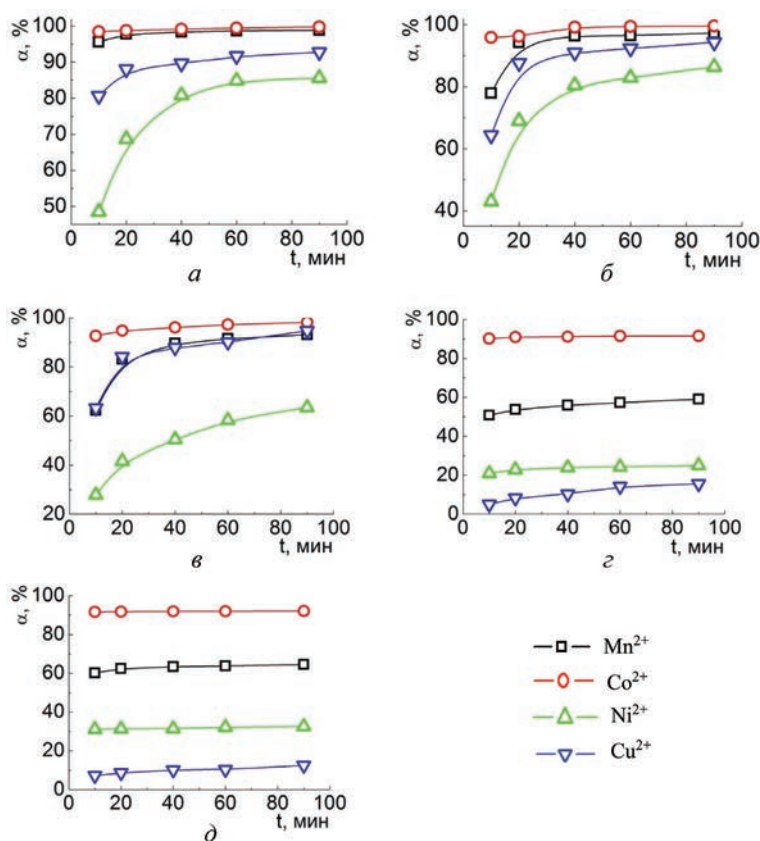


Рис. 2.6. Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени контакта и исходных концентраций: а – 10^{-4} М, б – 5×10^{-4} М, в – 10^{-3} М, г – 5×10^{-3} М, д – 10^{-2} М (рН 5,0)

концентрации Co^{2+} степень извлечения остается практически неизменной после времени контакта 10 мин, что свидетельствует о высокой скорости установления адсорбционного равновесия. Для остальных извлекаемых катионов с увеличением исходной концентрации раствора наблюдается уменьшение степени извлечения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} вплоть до значений $C_{\text{исх}} = 5 \times 10^{-2} - 10^{-2}$ М. При адсорбции из растворов с низкими концентрациями ионов металлов ($10^{-4} - 10^{-3}$ М) максимальная степень извлечения достигается в течение 20–60 мин, а с высокими концентрациями ($5 \times 10^{-2} - 10^{-2}$ М) время достижения равновесия снижается до 10–20 мин и степень извлечения не значительно изменяется в интервале до 90 мин.

Таким образом, по увеличению сродства адсорбента к извлекаемым ионам металлов можно расположить в следующий ряд Co^{2+} ($r = 0,72$ Å) > Mn^{2+} ($r = 0,80$ Å) > Ni^{2+} ($r = 0,69$ Å) > Cu^{2+} ($r = 0,73$ Å). Данный ряд не согласуется с изменением ионного радиуса r извлекаемых катионов, что свидетельствует

о сложном механизме адсорбции, включающем процессы поверхностного комплексообразования, электростатического взаимодействия и ионного обмена. Для дальнейших экспериментов по влиянию pH и условий регенерации адсорбента была выбрана исходная концентрация металлов 0,01 М.

Влияние pH на эффективность извлечения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} из соответствующих растворов было изучено путем выдерживания навески 0,040 г $MgFe_2O_4$ в аликвоте 10,0 мл модельного раствора с концентрацией 0,01 М ионов металлов ($V/m = 250$ мл/г) в диапазоне pH 3,0–7,0 в течение 120 мин. Следует отметить, что увеличение значения pH среды незначительно влияет на степень извлечения ионов металлов. Так, максимальная адсорбционная емкость для ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} составила 1,56, 2,30, 0,89 и 0,46 ммоль/г соответственно. При этом степень извлечения данных катионов существенно различается и находится в диапазоне 18–92 % в зависимости от катиона металла (рис. 2.7).

Адсорбция любых видов ионов зависит от природы поверхности адсорбента и формы нахождения данных ионов в растворе при различных значениях pH. Как известно, заряд поверхности сорбента может быть описан с помощью pH точки нулевого заряда. В случае $pH < pH_{Т.Н.З.}$ на поверхности преобладает избыточный положительный заряд, в результате чего адсорбент ведет себя как кислота Бренстеда. При $pH > pH_{Т.Н.З.}$ адсорбент будет вести себя как основание Бренстеда. Взаимодействуя с водой, ферриты со структурой шпинели образуют на поверхности слой S–OH (S – Surface, поверхность), способный взаимодействовать с ионами металлов [25].

С целью определения pH точки нулевого заряда ($pH_{Т.Н.З.}$) навеску 0,040 г $MgFe_2O_4$ помещали в аликвоту 10,0 мл ($V/m = 250$ мл/г) 0,01 М раствора NaCl в диапазоне pH 3,0–12,0 и выдерживали в течение 48 ч. Далее адсорбент отделяли от раствора и измеряли равновесное значение pH. Из рис. 2.8 видно, что для $MgFe_2O_4$ $pH_{Т.Н.З.}$ составляет 6,58, таким образом, при $pH < pH_{Т.Н.З.}$ поверхность заряжена положительно (2.3) и адсорбция ионов металлов Mn^{2+} , Co^{2+} ,

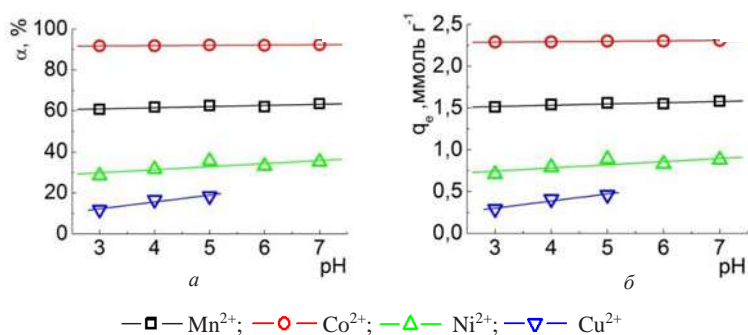


Рис. 2.7. Влияние pH на (а) эффективность извлечения ионов металлов и (б) адсорбционную емкость (время контакта – 120 мин)

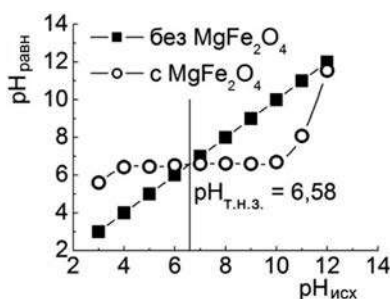
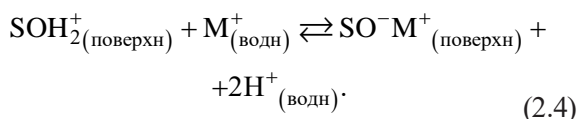
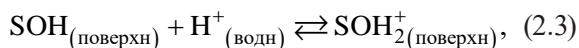


Рис. 2.8. Определение $\text{pH}_{\text{Т.Н.З}}$ для образца феррита магния ГН-300

Ni^{2+} , Cu^{2+} может быть описана уравнением (2.4). Отсутствие влияния pH в диапазоне 3,0–7,0 на адсорбционную емкость хорошо согласуется с высоким значением $\text{pH}_{\text{Т.Н.З.}}$ исследуемого адсорбента MgFe_2O_4 .



2.2.1. Моделирование изотерм адсорбции

Для построения изотерм адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} навеску 0,040 г MgFe_2O_4 помещали в аликвоту 10,0 мл ($V/m = 250$ мл/г) раствора соответствующего металла с начальной концентрацией в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} М. Для всех растворов исходное значение pH 5,0 и время контакта адсорбента с растворами составляло 120 мин. Затем адсорбент отделяли центрифугированием, а полученный раствор анализировали с помощью атомно-эмиссионного анализа. Для анализа полученных изотерм адсорбции использовались известные модели Ленгмюра (2.5) и (2.6), Фрейндлиха (2.7), Сипса (2.8) и Редлиха–Петерсона (2.9).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2.5)$$

где q_e – адсорбционная емкость, ммоль/г; C_e – равновесная концентрация адсорбата, ммоль/л; q_m – максимальная адсорбционная емкость адсорбента, ммоль/г; K_L – коэффициент, описывающий сродство между адсорбентом и адсорбатом, л/ммоль.

Если экспериментальные данные адекватно описываются уравнением Ленгмюра, то принято рассчитывать коэффициент R_L [26]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \quad (2.6)$$

где R_L – коэффициент разделения адсорбционной системы твердое тело–жидкость (безразмерная величина).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}, \quad (2.7)$$

где K_F ($(\text{ммоль/г}) \cdot (\text{ммоль/л})^{1/n_F}$) – константа Фрейндлиха; n_F – экспонента Фрейндлиха (безразмерная величина).

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}, \quad (2.8)$$

где K_S – константа Сипса, $(\text{ммоль/л})^{-1/n_S}$; n_S – экспонента Сипса, $0 < 1/n_S \leq 1$ (безразмерная величина).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}, \quad (2.9)$$

где K_{RP} – константа Редлиха–Петерсона, л/моль; a_{RP} – константа Редлиха–Петерсона, $(\text{ммоль/л})^{-g}$; g – экспонента Редлиха–Петерсона, $0 < g \leq 1$ (безразмерная величина).

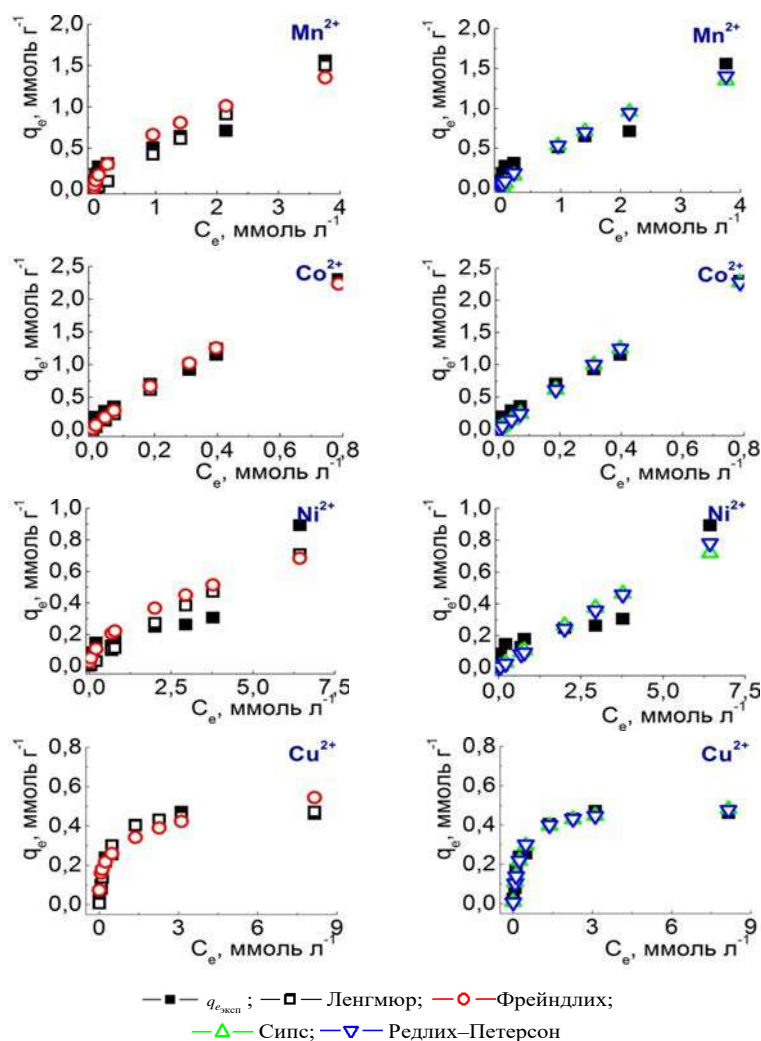


Рис. 2.9. Изотермы адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} (рН 5,0, время контакта 120 мин)

По классификации Джайлса все изотермы, представленные на рис. 2.9, относятся к L-типу. На начальных стадиях взаимодействия MgFe_2O_4 проявляет высокое сродство к ионам металлов. С возрастанием концентрации исходного раствора, соотношение между концентрациями оставшихся ионов в растворе и адсорбированных на адсорбенте уменьшается, в результате чего изотерма приобретает вид прямой. Снижение наклона связано с тем, что адсорбированные молекулы образуют плоский слой на поверхности MgFe_2O_4 , а избыточные ионы не могут найти свободные участки для адсорбции [27].

Из рассчитанных параметров изотерм адсорбции (табл. 2.5), следует, что адсорбция ионов металлов Co^{2+} и Cu^{2+} на MgFe_2O_4 может быть достоверно описана уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Значения $q_{e_{\text{расч}}}$ для данных металлов, рассчитанные из уравнения модели Ленгмюра, близки к $q_{e_{\text{эксп}}}$, а коэффициенты аппроксимации R^2 равны 0,979 и 0,977 для Co^{2+} и Cu^{2+} соответственно.

Таблица 2.5. Рассчитанные параметры изотерм адсорбции

Параметр	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Параметр	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха				
q_m , ммоль/г	11,15	13,9	2,50	0,49	K_F , (ммоль/г) / (л/ммоль) ^{n_F}	0,68	2,73	0,25	0,31
K_L , л/ммоль	0,04	0,25	0,06	3,35	n_F	1,91	1,19	1,88	3,83
R^2	0,886	0,979	0,807	0,977	R^2	0,886	0,985	0,722	0,892
$q_{e_{\text{эксп}}}$, ммоль/г	1,56	2,30	0,89	0,46	$q_{e_{\text{эксп}}}$, ммоль·г ⁻¹	1,56	2,30	0,89	0,46
$q_{e_{\text{расч}}}$, ммоль/г	1,50	2,27	0,71	0,47	$q_{e_{\text{расч}}}$, ммоль·г ⁻¹	1,36	2,23	0,68	0,54
Модель Сипса					Модель Редлиха–Петерсона				
q_m , ммоль/г	3,50	13,9	3,20	0,51	K_{RP} , л/ммоль	2704	3,45	0,12	1,71
K_S , (ммоль/л) ^{-1/n_S}	0,19	0,25	0,05	2,64	a_{RP} , (ммоль/л) ^{-g}	4885	0,25	0,001	3,57
n_S	1,10	1,00	1,00	1,13	g	0,30	0,99	0,99	0,99
R^2	0,875	0,979	0,819	0,980	R^2	0,907	0,980	0,854	0,977
$q_{e_{\text{эксп}}}$, ммоль/г	1,56	2,30	0,89	0,46	$q_{e_{\text{эксп}}}$, ммоль/г	1,56	2,30	0,89	0,46
$q_{e_{\text{расч}}}$, ммоль/г	1,35	2,28	0,72	0,48	$q_{e_{\text{расч}}}$, ммоль/г	1,40	2,28	0,78	0,48

Как можно заметить, модели Сипса и Редлиха–Петерсона также адекватно описывают изотермы адсорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , причем экспоненты n_S и g стремятся к 1,00. Данное явление подтверждает близость к уравнению Ленгмюра. Таким образом, имеет смысл рассчитать равновесный параметр R_L . Для ионов Co^{2+} параметр R_L для всех начальных концентраций стремится к 1,00, а экспонента уравнения Фрейндлиха n_F также близка к 1,00 и равняется 1,19. Из этого следует, что изотерма принимает линейный вид, что и подтверждается на рис. 2.9. Для ионов Cu^{2+} параметр R_L также стремится к 1,00, однако

экспонента Фрейндлиха превышает значение 1,00 и равняется 3,83, т. е. изотерма принимает нелинейный вид. Из табл. 2.5 видно, что из-за низких значений аппроксимации, не превышающих 0,900, изотермы адсорбции ионов металлов Mn^{2+} и Ni^{2+} не могут быть описаны ни одной из выше перечисленных моделей [28].

2.2.2. Кинетика адсорбции

Кинетика адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} изучена в условиях варьирования начальной концентрации ионов металлов в модельных растворах ($C = 10^{-4}$ – 10^{-2} М), с использованием моделей псевдо-первого (2.10) и псевдо-второго порядков (2.11) и (2.12). Кажущиеся константы скорости K_1 ($мин^{-1}$) и K_2 ($г/ммоль\ мин$), а также другие кинетические параметры ($q_{e\text{расч}}$, h) были найдены графическим методом из зависимостей в линейных координатах $\ln(q_e - q_t)$ от t и t/q_t от t соответственно [29].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t, \quad (2.10)$$

$$t / q_t = 1 / (K_2 q_e^2) + (1 / q_e) t, \quad (2.11)$$

$$h = K_2 q_e^2, \quad (2.12)$$

где q_t – адсорбционная емкость через время t , ммоль/г; h – начальная скорость адсорбции, ммоль/г·мин.

С использованием кинетических моделей Уэббера–Морриса (2.13) и Бойда (2.14) был исследован вклад внутричастичной и пленочной диффузии в адсорбцию ионов металлов ферритом магния. Константа скорости K_{id} (ммоль/г·мин^{1/2}) была найдена графическим методом из зависимости в линейных координатах q_t от $t^{1/2}$.

$$q_t = K_{id} t^{1/2}. \quad (2.13)$$

Преобразование модели Бойда (2.14) дает уравнения (2.15) и (2.16), где B_t это математическая функция от F , а F соответствует доле ионов металла, адсорбированных в момент времени t :

$$F(t) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 B_t), \quad (2.14)$$

$$B_t = 0,4977 - \ln(1 - F(t)), \quad F(t) > 0,85, \quad (2.15)$$

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F(t)}{3} \right)} \right)^2, \quad F(t) < 0,85, \quad (2.16)$$

$$F(t) = \frac{q}{q_e}. \quad (2.17)$$

На основании зависимости V_t от t делается вывод о влиянии пленочной диффузии на скорость адсорбции. Для установления соответствия полученных экспериментальных данных перечисленным моделям был рассчитан коэффициент аппроксимации:

$$R^2 = \frac{\sum (q_{e_{\text{эксп}}} - \bar{q}_{e_{\text{эксп}}})^2 - \sum (q_{e_{\text{эксп}}} - q_{e_{\text{расч}}})^2}{\sum (q_{e_{\text{эксп}}} - \bar{q}_{e_{\text{эксп}}})^2}, \quad (2.18)$$

где $q_{e_{\text{эксп}}}$ и $q_{e_{\text{расч}}}$ – адсорбционная емкость, полученная из эксперимента и уравнения соответственно, ммоль/г; $\bar{q}_{e_{\text{эксп}}}$ – среднее значение $q_{e_{\text{эксп}}}$, ммоль/г [30].

В табл. 2.6 приведены параметры кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, найденные графическим методом из зависимостей, представленных на рис. 2.10. Из полученных результатов следует, что адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} ферритом магния вне зависимости от начальной концентрации модельных растворов достоверно описывается моделью псевдо-второго порядка. Об этом свидетельствуют не только коэффициент аппроксимации $R^2 > 0,950$, но и близость значений адсорбционной емкости $q_{e_{\text{расч}}}$ и $q_{e_{\text{эксп}}}$. В порядке увеличения кажущейся константы скорости K_2 , полученной при адсорбции из модельных растворов ($C = 10^{-4}$ М), металлы можно расположить следующим образом: $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+}$. С ростом концентрации тенденция изменяется и ряд уже имеет вид: $\text{Cu}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$.

Таблица 2.6. Рассчитанные параметры кинетических моделей

Металл	C, М	$q_{e_{\text{эксп}}}$, ммоль/г	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка			
			$q_{e_{\text{расч}}}$, ммоль/г	R^2	$q_{e_{\text{расч}}}$, ммоль/г	K_2 , г/ммоль·мин	h , ммоль/г·мин	R^2
Mn^{2+}	10^{-4}	0,02	0,001	0,963	0,02	114	0,07	1,000
	5×10^{-4}	0,12	0,02	0,778	0,13	3,79	0,06	0,999
	10^{-3}	0,23	0,10	0,956	0,25	0,90	0,05	0,999
	5×10^{-3}	0,74	0,13	0,992	0,75	0,53	0,30	1,000
	10^{-2}	1,56	0,13	0,940	1,63	0,69	1,82	1,000
Co^{2+}	10^{-4}	0,03	0,001	0,987	0,03	164	0,10	1,000
	5×10^{-4}	0,12	0,01	0,978	0,13	17,2	0,27	1,000
	10^{-3}	0,25	0,02	0,987	0,25	4,52	0,28	1,000
	5×10^{-3}	1,15	0,03	0,917	1,15	4,51	5,94	1,000
	10^{-2}	2,30	0,02	0,990	2,30	5,69	30,2	1,000
Ni^{2+}	10^{-4}	0,02	0,02	0,993	0,02	6,12	0,003	0,999
	5×10^{-4}	0,11	0,08	0,965	0,12	8,18	0,12	0,999
	10^{-3}	0,16	0,12	0,986	0,19	0,38	0,01	0,998
	5×10^{-3}	0,37	0,06	0,949	0,38	1,45	0,21	0,999
	10^{-2}	0,89	0,05	0,982	0,92	1,41	1,22	0,999

Ме- талл	С, М	$q_{\text{экв}}$, ммоль/г	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка			
			$q_{\text{расч}}$, ммоль/г	R^2	$q_{\text{расч}}$, ммоль/г	K_2 , г/ммоль·мин	h , ммоль/г·мин	R^2
Cu ²⁺	10 ⁻⁴	0,02	0,004	0,946	0,02	24,5	0,01	0,999
	5×10 ⁻⁴	0,12	0,04	0,849	0,12	2,09	0,03	0,999
	10 ⁻³	0,24	0,08	0,842	0,25	0,80	0,05	0,999
	5×10 ⁻³	0,19	0,21	0,969	0,27	0,12	0,01	0,996
	10 ⁻²	0,46	0,14	0,894	0,34	0,26	0,03	0,982

С ростом начальной концентрации ионов Co²⁺, Mn²⁺ и Cu²⁺ от 10⁻⁴ до 5×10⁻⁴ М наблюдается резкое падение кажущейся константы скорости K_2 в 9,5, 30 и 11,7 раза соответственно. Дальнейшее повышение концентрации данных модельных растворов сопровождается незначительным изменением скорости адсорбции. В то же время изменение концентрации ионов Ni²⁺ от 10⁻⁴ до 10⁻² М практически не влияет на скорость адсорбции (табл. 2.6). В первую очередь данное явление связано с различным вкладом лимитирующих стадий в общую кинетику адсорбции.

Установление кинетической модели адсорбции не дает полного представления о механизме взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Как известно [29], адсорбция поллютантов на пористых адсорбентах проходит 4 стадии: 1 – перенос молекул адсорбата из объемной фазы к «пленке» растворителя, сформированной вокруг частиц адсорбента; 2 – диффузия адсорбата через «пленку»; 3 – внутричастичная диффузия адсорбата через поры адсорбента; 4 – связывание адсорбата с активными центрами в порах адсорбента. Поскольку стадии 1 и 4 протекают достаточно интенсивно, стадии 2 и 3 являются лимитирующими, т. е. они ограничивают общую скорость реакции и поэтому нуждаются в дополнительном исследовании.

Согласно модели Уэббера–Морриса (2.13), описывающей внутричастичную диффузию, зависимость q_t от $t^{1/2}$ должна иметь линейный вид, если диффузия играет роль в адсорбции, и должна пересекать точку начала координат, если внутричастичная диффузия является ее лимитирующей стадией [30]. Так только в случае ионов Ni²⁺ ($C = 10^{-4}$ М) и Cu²⁺ скорость взаимодействия ограничена внутричастичной диффузией. В остальных случаях полученные зависимости с одним и более линейных участков не проходят через точку начала координат, т. е. внутричастичная диффузия не является лимитирующей стадией адсорбции. Наличие более одного линейного участка на зависимости q_t от $t^{1/2}$, вероятно, обусловлена сложным механизмом, включающим различные стадии адсорбции (рис. 2.11, а, б).

Согласно модели пленочной диффузии Бойда (2.14)–(2.17), если зависимость V_t от t является линейной и проходит через начало координат, как на

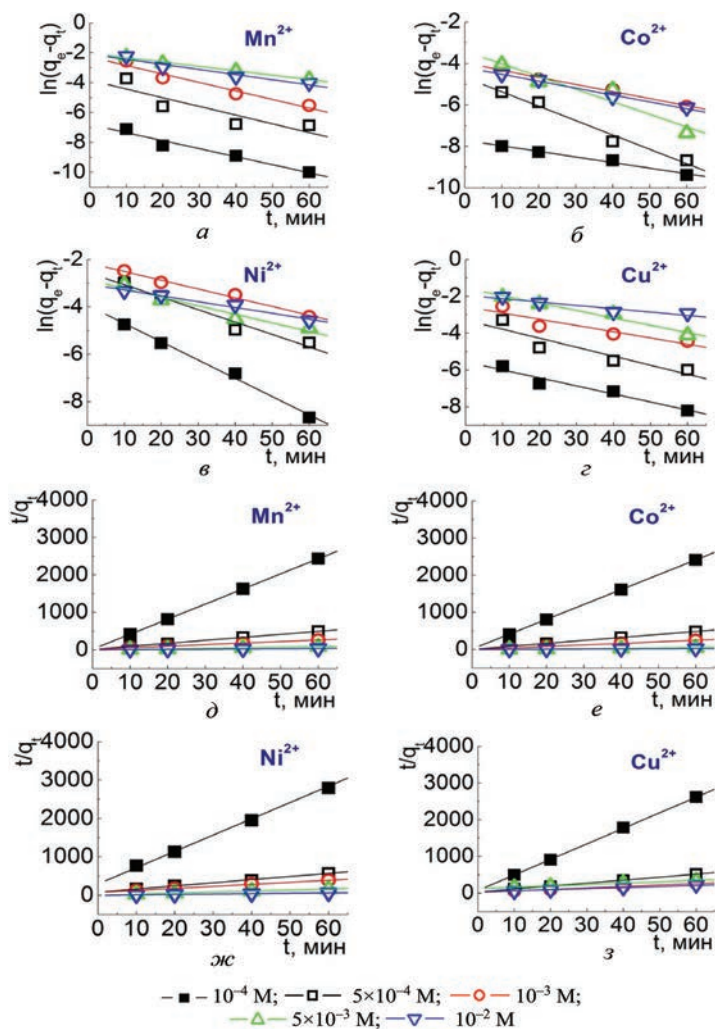


Рис. 2.10. Кинетика адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} ферритом магния в линейных координатах для моделей (а–г) псевдо-первого и (д–з) псевдо-второго порядков (рН 5,0, время контакта 120 мин)

рис. 2.11, в для ионов Ni^{2+} ($C = 10^{-4}$ М), то скорость адсорбции контролируется только внутричастичной диффузией [30]. Если же зависимость нелинейная или линейная, но не пересекает начало координат, как для ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ($C = 10^{-2}$ М) и Cu^{2+} , то общая скорость реакции лимитирована пленочной диффузией. Таким образом, можно сделать вывод о механизме адсорбции представленных ионов металлов ферритом магния: адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} ($C = 10^{-2}$ М) контролируется пленочной, а Ni^{2+} ($C = 10^{-4}$ М) – внутричастичной диффузией. Адсорбция же ионов Cu^{2+} ограничена двумя стадиями.

Одной из важнейших характеристик адсорбентов является возможность их регенерации, что позволяет использовать их для многократной очистки

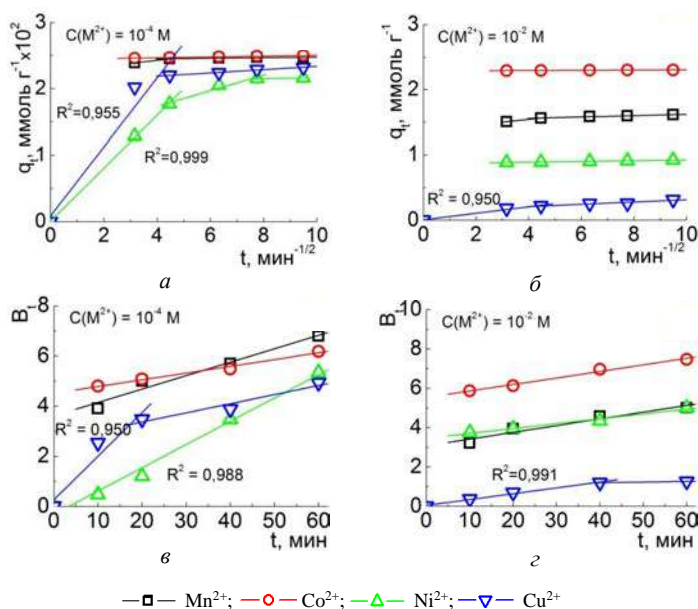


Рис. 2.11. Кинетика адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} ферритом магния в линейных координатах для диффузионных моделей Уэббера–Морриса и Бойда ($C(\text{M}^{2+})$ 10^{-4} , 10^{-2} M, pH 5,0, время контакта 120 мин)

сточных вод. Учитывая состав адсорбента MgFe_2O_4 и предложенный механизм адсорбции ионов переходных металлов, включающий поверхностное комплексообразование, электростатическое взаимодействие и ионный обмен, было высказано предположение о возможности регенерации адсорбента растворами MgCl_2 .

Так, из данных табл. 2.7 следует, что регенерацию адсорбента можно проводить в мягких условиях без использования кислот, приводящих к образованию кислотных сточных вод, требующих последующей нейтрализации и утилизации. Для всех изученных катионов металлов $q_{\text{рег}}/q_{\text{исх}} > 1$, что свидетельствует о полном восстановлении адсорбционных характеристик адсорбента MgFe_2O_4 . Важно отметить, что при высоких концентрациях (10^{-1} – 10^{-2} M) регенерационного раствора MgCl_2 наблюдается высокая остаточная концентрация ионов Mg^{2+} в растворе. Вне зависимости от условий регенерации адсорбента MgFe_2O_4 концентрация ионов Fe^{3+} в маточном растворе является незначительной и находится в диапазоне 0,19–4,51 мг/л, что свидетельствует о стабильности адсорбента и сохранении его структуры в процессе регенерации. Таким образом, оптимальным с точки зрения расхода MgCl_2 для регенерации адсорбента и минимизации остаточной концентрации ионов Mg^{2+} в маточном растворе целесообразно использовать раствор 10^{-3} M MgCl_2 .

Проведение четырех циклов адсорбции для ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} с последующей регенерацией MgFe_2O_4 с использованием раствора 10^{-3} M MgCl_2

показало возможность многократного использования адсорбента с восстановлением его емкости на уровне $100 \pm 5\%$ (рис. 2.12).

Регенерация MgFe_2O_4 после адсорбции ионов Cu^{2+} характеризуется значительным увеличением адсорбционной емкости. При этом повышенная адсорбционная емкость феррита магния, достигаемая после регенерации адсорбента, адсорбировавшего ионы Cu^{2+} , сохраняется в последующих циклах адсорбции-десорбции. Предположительно, это обусловлено адсорбцией ионов Mg^{2+} в процессе регенерации, что приводит к образованию дополнительных адсорбционных центров $\text{Mg}-\text{OH}$ с повышенным сродством к ионам Cu^{2+} . Данное явление мало описано в литературе [31, 32] и требует дополнительного изучения.

Таблица 2.7. Адсорбционная емкость образца MgFe_2O_4 до ($q_{\text{исх}}$) и после ($q_{\text{рег}}$) регенерации, степень регенерации ($q_{\text{рег}}/q_{\text{исх}}$) и количество перешедших в раствор ионов Fe^{3+} и Mg^{2+} при различных концентрациях регенерационного раствора MgCl_2

Регенерационный раствор	Металл	$q_{\text{исх}}$, ммоль/г	$q_{\text{рег}}$, ммоль/г	$q_{\text{исх}}/q_{\text{рег}}$	$C(\text{Fe}^{3+})$, мг/л	$C(\text{Mg}^{2+})$, мг/л
10^{-1} М MgCl_2	Mn^{2+}	1,56	1,59	1,02	0,29	376,7
	Co^{2+}	2,30	2,31	1,00	1,15	378,4
	Ni^{2+}	0,89	1,06	1,19	0,51	380,0
	Cu^{2+}	0,46	1,06	2,30	0,91	377,1
10^{-2} М MgCl_2	Mn^{2+}	1,56	1,57	1,00	0,52	171,2
	Co^{2+}	2,30	2,31	1,00	0,50	172,4
	Ni^{2+}	0,89	1,09	1,22	0,70	172,8
	Cu^{2+}	0,46	1,06	2,30	2,19	171,0
10^{-3} М MgCl_2	Mn^{2+}	1,56	1,65	1,06	2,31	31,8
	Co^{2+}	2,30	2,32	1,01	4,51	37,6
	Ni^{2+}	0,89	1,22	1,36	1,91	35,2
	Cu^{2+}	0,46	1,06	2,30	3,11	36,9

В случае регенерации феррита магния после адсорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} в маточных растворах содержание данных ионов составляет 0,002–0,031 ммоль/л и не превышает 1 % от адсорбированного количества. В случае регенерации адсорбента после адсорбции ионов Mn^{2+} концентрация ионов

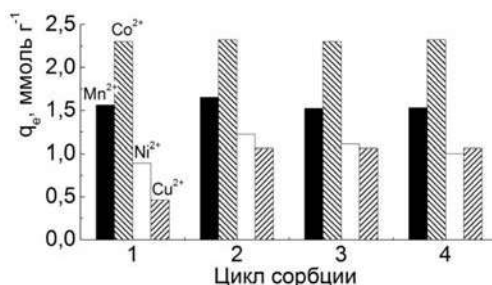


Рис. 2.12. Адсорбционная емкость MgFe_2O_4 при регенерации раствором MgCl_2 с концентрацией 10^{-3} М

в маточном растворе выше и достигает 0,418 ммоль/л, что соответствует степени десорбции металла 6,7 %.

Оценка вклада ионного обмена в адсорбцию рассчитана из значений соотношения $q_{\text{дес}}(\text{Mg}^{2+}) / q_{\text{адс}}(\text{M}^{2+})$ при анализе маточных растворов после второго цикла адсорбции. Полученные данные свидетельствуют, что адсорбированные ионы Mg^{2+} в процессе регенерации адсорбента достаточно прочно связаны с поверхностью феррита магния. Степень их десорбции по отношению к количеству адсорбированных ионов не превышает 0,1 % для низких концентраций (0,001 и 0,01 М) MgCl_2 и 2–9 % при использовании 0,1 М регенерационного раствора.

2.3. Влияние ионов Mg^{2+} на эффективность адсорбции ионов металлов

Ранее нами описан синтез, физико-химические и адсорбционные свойства феррита магния, полученного различными растворными методами с использованием NaCl в качестве защитного инертного агента, препятствующего агрегации наночастиц. Наряду с традиционными регенерационными агентами (водные растворы кислот и щелочей, органические спирты и растворители) была продемонстрирована высокая эффективность хлорида магния при регенерации феррита магния после адсорбции метиленового голубого [33]. Изучение механизма регенерации адсорбента показало принципиальное различие между использованием растворов кислот и хлорида магния в качестве регенерантов.

Принимая во внимание высокое сродство феррита магния к ионам Mg^{2+} , настоящий раздел посвящен исследованию следующих важных аспектов: 1) изучение эффективности адсорбции и механизма десорбции ионов токсичных металлов при использовании в качестве регенеранта растворов MgCl_2 (0,001–0,1 М); 2) определение адсорбционно-селективных свойств феррита магния при адсорбции ионов тяжелых металлов из многокомпонентных растворов; 3) изучение влияния присутствия MgCl_2 в модельных растворах на адсорбционные свойства феррита магния; 4) оценке стабильности адсорбента в процессе многократного использования [34].

В реальных условиях при совместном присутствии ионов тяжелых металлов, а также солей жесткости (Mg^{2+} и Ca^{2+}) данные адсорбции могут значительно отличаться от модельных растворов без фоновых электролитов. Для этого были изучены закономерности адсорбции из многокомпонентных модельных растворов, содержащих ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , с концентрацией 0,01 М каждого катиона (рН 5,0, время контакта 120 мин). Концентрация феррита магния в модельном растворе составляла 80 мг/20 мл. Для оценки влияния ионов Mg^{2+} на эффективность адсорбции ионов металлов в модельный раствор вводили MgCl_2 в диапазоне концентраций 0,001–0,1 М (рН 5,0, время контакта 120 мин). Во всех экспериментах проводили перемешивание

модельных растворов со скоростью 300 об/мин с использованием роторного шейкера ST15 (CAT, M. Zipperer GmbH, Staufen, Германия). Температура модельных растворов составляла 20 °С.

Высказанное выше предположение подтверждается результатами, приведенными в табл. 2.8. При адсорбции из многокомпонентного раствора, содержащего ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , наблюдается резкое снижение адсорбционной емкости по отношению ко всем металлам, кроме ионов Cu^{2+} . В случае конкурентной адсорбции данный результат обусловлен различным сродством адсорбента к ионам металлов и подтверждает высокое сродство феррита магния и ионам Cu^{2+} . При этом суммарная адсорбционная емкость относительно всех ионов для многокомпонентного раствора значительно меньше адсорбционной емкости ионов Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} при их извлечении из однокомпонентного раствора. Это свидетельствует об аддитивном негативном влиянии ионов тяжелых металлов на их адсорбцию при одновременном нахождении в растворе.

Таблица 2.8. Адсорбционная емкость феррита магния для одно- и многокомпонентных растворов (рН 5,0, время контакта 120 мин)

q , ммоль/г	Co^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Mg^{2+}
Однокомпонентный 0,01М M^{2+}	2,30	0,46	1,56	0,89	–
Многокомпонентный 0,01М M^{2+}	0,18	0,62	0,008	0,025	–
Многокомпонентный + фон 0,001М MgCl_2	0,50±0,02	2,41±0,05	0,44±0,04	0,56±0,02	0,75
Многокомпонентный + фон 0,01М MgCl_2					1,20
Многокомпонентный + фон 0,1М MgCl_2					4,05

Введение в многокомпонентный модельный раствор фонового электролита MgCl_2 приводит к значительному росту адсорбционной емкости феррита магния по отношению ко всем ионам металлов в сравнении с многокомпонентными растворами, содержащими только ионы тяжелых металлов. Относительно Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} адсорбционная емкость феррита не достигает значений, полученных при адсорбции из однокомпонентных растворов. В случае адсорбции ионов Cu^{2+} , значения адсорбционной емкости феррита магния до после его регенерации приблизительно одинаковы и составляют 2,41 и 2,40–2,49 ммоль/г соответственно. Это свидетельствует о положительном влиянии ионов Mg^{2+} на эффективность адсорбции ионов Cu^{2+} ферритом. В диапазоне 0,001–0,1 М MgCl_2 концентрация фонового электролита не влияет на величину адсорбционной емкости тяжелых металлов. При этом адсорбция ионов Mg^{2+} с увеличением концентрации MgCl_2 от 0,001 до 0,1 М возрастает от 0,75 до 4,05 ммоль/г соответственно.

Важнейшей характеристикой адсорбентов является их стабильность в процессах многократных циклов адсорбции и регенерации. Данные элементного анализа адсорбентов ожидаемо свидетельствуют о том, что в состав исходного

феррита магния входят железо, магний и кислород (табл. 2.9). Учитывая, что метод EDX позволяет выполнить анализ только поверхностного слоя материала на глубине до 5 мкм, можно сделать вывод о повышенном содержании атомов железа на поверхности феррита магния. Об этом свидетельствует превышение молярного соотношения $\text{Fe:Mg} = 4,3:1$ над стехиометрическим значением, равным 2:1.

Т а б л и ц а 2.9. Элементный состав феррита магния по данным EDX анализа

Образец	Содержание, ат. %							
	Fe	Mg	O	Cl	Mn	Co	Ni	Cu
До адсорбции	63,86	14,95	21,19	—	—	—	—	—
После адсорбции из многокомпонентного раствора	53,60	8,11	16,16	4,96	1,52	1,91	3,76	9,97
После регенерации 0,01 М MgCl_2	36,09	16,95	22,10	16,53	0,69	0,48	1,23	5,83

После адсорбции ионов металлов из многокомпонентного раствора в составе адсорбента обнаруживаются соответствующие атомы металлов и атомы хлора. Это подтверждает факт адсорбции ионов металлов. Присутствие хлора обусловлено использованием хлоридов металлов для приготовления модельного раствора. Содержание металлов в адсорбенте полностью согласуется с данными по его адсорбционной емкости, полученных для многокомпонентного раствора: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. При этом наблюдается снижение содержания атомов железа, магния и кислорода, обусловленное их адсорбцией.

В процессе регенерации существенно возрастает концентрация ионов магния, что обусловлено адсорбцией данных катионов. Значительный рост содержания атомов хлора также объясняется адсорбцией ионов Mg^{2+} . Незначительная десорбция ионов тяжелых металлов в процессе регенерации адсорбента подтверждается сравнительно высоким содержанием соответствующих атомов на поверхности феррита магния после регенерации.

Согласно данным EDX картирования, вне зависимости от природы катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , в процессе адсорбции наблюдается их равномерное распределение на поверхности адсорбента (рис. 2.13). Это свидетельствует о единой природе адсорбционных центров, характеризующихся различным сродством к ионам тяжелых металлов.

СЭМ изображения поверхности феррита магния позволяют оценить морфологию исходного, отработанного и регенерированного адсорбента (рис. 2.14). Исходный адсорбент (рис. 2.14, а) практически не претерпевает изменений морфологии после адсорбции (рис. 2.14, б). Его поверхность представлена крупными агрегатами (10–20 мкм) высокодисперсных частиц размером значительно менее 1 мкм. В результате регенерации данные агрегаты разрушаются и формируется высокопористая губчатая структура (рис. 2.14, в), что, вероятно, обусловлено адсорбцией ионов Mg^{2+} .

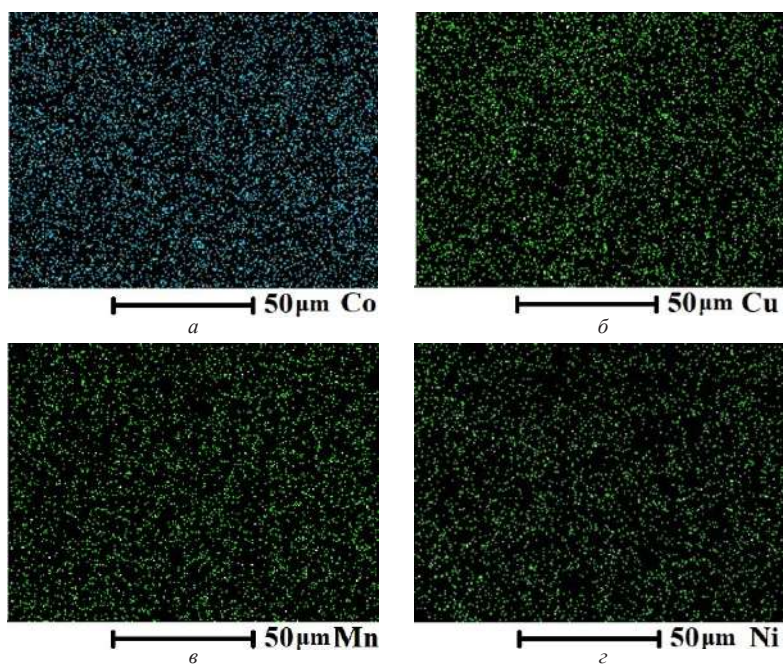


Рис. 2.13. Распределение атомов: *а* – Co, *б* – Cu, *в* – Mn и *г* – Ni на поверхности адсорбента

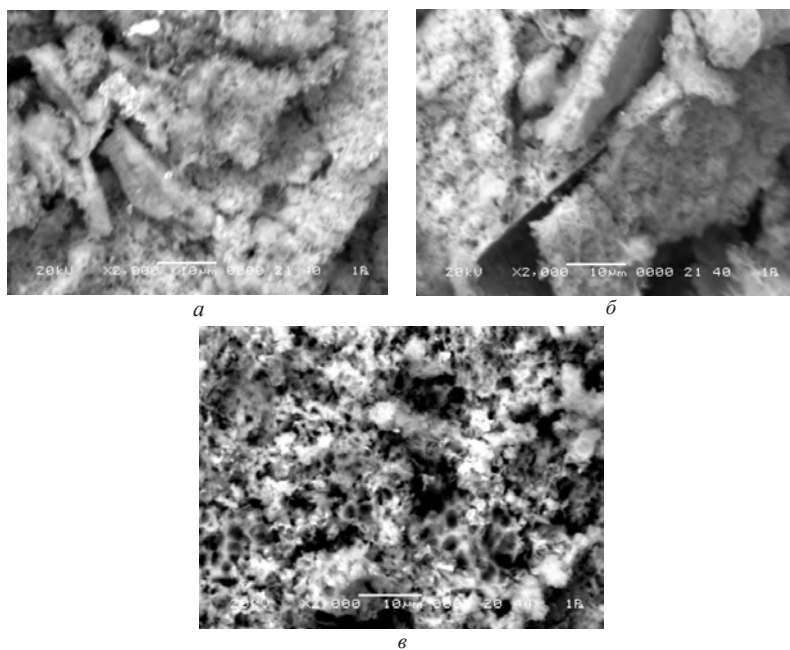


Рис. 2.14. СЭМ изображения: *а* – исходного адсорбента, *б* – после адсорбции ионов металлов и *в* – после регенерации (×2000)

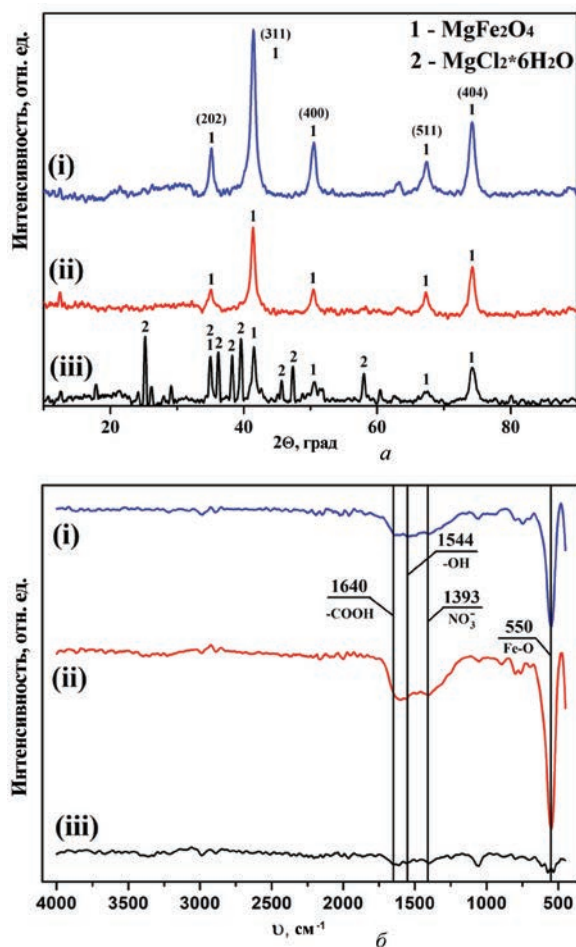


Рис. 2.15. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) (i) – исходного адсорбента, (ii) – после адсорбции ионов металлов и (iii) – после регенерации

Результаты РФА (рис. 2.15, а) и ИК-спектроскопии (рис. 2.15, б) свидетельствуют, что в процессе адсорбции ионов феррит магния практически не изменяет свою структуру. На рентгенограмме исходного феррита магния присутствуют пики, соответствующие рефлексам (311), (400), (202), (404) и (511). ИК-спектры содержат слабые полосы поглощения, относящиеся к –COOH (1640 см⁻¹), –OH (1544 см⁻¹), NO₃⁻ (1393 см⁻¹) группам. Интенсивный пик при 550 см⁻¹ относится к колебаниям связи Fe–O, характерной для ферритов [35]. При этом после регенерации адсорбент наряду с хорошо окристаллизованной фазой феррита магния содержит гексагидрат хлорида магния.

Это подтверждает протекание процесса адсорбции ионов магния при регенерации адсорбента. Таким образом, доказана стабильность кристаллической структуры феррита магния и низкая степень выщелачивания ионов Mg²⁺ и Fe³⁺ в процессе многократных циклов адсорбции и регенерации адсорбента.

2.4. Адсорбция метиленового голубого из водных растворов

Загрязнение водных сред синтетическими красителями является серьезной экологической проблемой вследствие их токсичности и низкой эффективности удаления известными методами очистки [36–38]. Ежегодно в мире производится более 7×10^5 тонн красителей, 10–15 % от которых сбрасываются в сточные воды в процессе их синтеза и применения [39]. Существует несколько подходов к классификации синтетических красителей: по химической структуре (природе хромофорных групп), растворимости в воде, заряду частиц в водной фазе, цвету и т. д., однако наиболее приемлемой считается основанная на способе применения. В ней выделяют кислотные, основные, прямые, дисперсные, протравные, реактивные, сернистые и кубовые красители [36, 40]. Известно, что азо-соединения составляют 65–70 % от общего объема производимых красителей. Обычно красители являются производными бензола, антрацена, толуола, нафталина, ксилола и др. ароматических углеводородов, что обуславливает их высокую токсичность по отношению к человеку и окружающей среде, устойчивость к воздействию химических реагентов, а также низкую степень биоразложения [36]. Даже незначительные концентрации таких соединений (<1 мг/л) вызывают негативные последствия и видимое окрашивание водных сред [37], поэтому очень важен поиск новых эффективных методов очистки.

В настоящее время известно множество химических методов, применяемых для очистки водных сред от красителей – флокуляция/коагуляция [41], мембранные технологии (ультра- и нанофильтрация, обратный осмос) [42–44], каталитическая деструкция [45], адсорбция [46–48] и др. Каждый из методов имеет свои недостатки, которые лимитируют их практическое использование. Несмотря на дешевизну и эффективность, реагентные методы подходят исключительно для удаления нерастворимых в воде (дисперсных, сернистых и кубовых) красителей. Кроме того, их основным недостатком является вторичное загрязнение водных сред [37, 41]. Мембранные методы позволяют удалять любые виды синтетических красителей. Однако их промышленное применение ограничено высокой стоимостью технологий и быстрым загрязнением мембран, что снижает их срок эксплуатации [37, 44]. Каталитические методы, такие как *Advanced Oxidation Processes (AOP)* позволяют минерализовать токсичные органические поллютанты под действием реакционноспособных кислородсодержащих частиц (РКЧ) с высоким окислительным потенциалом, преимущественно OH^\bullet радикалов (+2,80 В) [49]. Образование РКЧ и их время жизни сильно зависят от pH среды. Кроме того, неполная деградация красителей приводит к образованию нежелательных побочных продуктов и промежуточных соединений окисления [50]. Наряду со всеми методами очистки адсорбционные процессы не теряют своей актуальности благодаря высокой эффективности, универсальности и простоте исполнения.

Самым распространенным методом очистки водных сред является адсорбция активированным углем (АУ) [49, 51]. Несмотря на высокую адсорб-

ционную емкость АУ по отношению к красителям, которая обусловлена пористостью и развитой поверхностью, изготовление и регенерация таких адсорбентов требует больших затрат. Также АУ мало эффективен при удалении дисперсных и кубовых красителей [49]. Дешевой, доступной альтернативой АУ служат пористые природные адсорбенты на основе цеолитов и глинистых пород, которые могут быть легко регенерированы при помощи кислот и щелочей [52–54]. Поскольку механизм адсорбции на цеолитах и глинистых материалах преимущественно ионообменный, то возможно удаление только катионных и анионных красителей. Адсорбционная емкость таких адсорбентов сильно зависит от pH среды. Зачастую микропористая структура цеолитов малодоступна для молекул красителя, размер которых обычно превышает 1 нм [54]. К анионным глинистым сорбентам относят также слоистые двойные гидроксиды (*LDH*), которые обладают «эффектом памяти», т. е. способны после адсорбции восстанавливать свою первоначальную структуру [55]. Однако из-за гидрофильной природы поверхности *LDH* проявляют низкую селективность по отношению к гидрофобным неионогенным и катионным красителям [56]. Также хорошо изучены наноразмерные адсорбенты на основе оксидов металлов (Fe_3O_4 , MnO_2 , Al_2O_3 , MgO и др.) и их композитов, которые благодаря высокой пористости, малому размеру частиц, активной поверхности демонстрируют высокое сродство к различным органическим загрязнителям вне зависимости от размера молекул, гидрофобности и др. свойств [57–61].

Особый интерес представляют ферриты металлов с общей формулой $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ (где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), которые благодаря отличным магнитным характеристикам могут легко извлекаться из водной среды путем магнитной сепарации для последующей регенерации и повторного использования. Высокая химическая устойчивость, развитая поверхность, малый размер частиц, обуславливают их перспективность применения в качестве адсорбентов [62–67] и *AOP* катализаторов [68, 69].

В настоящем разделе представлены результаты исследования ряда малоизученных вопросов, которые важны для разработки эффективных адсорбентов синтетических красителей на примере метиленового голубого на основе феррит-шпинели магния, включая условия получения адсорбента и проведения адсорбции, подтверждение стабильности феррита магния при адсорбции-десорбции красителя.

2.4.1. Кинетические закономерности адсорбции

В ходе адсорбционного эксперимента концентрацию красителя метиленового голубого в модельных растворах определяли с использованием сканирующего спектрофотометра *Lambda 45* (*Perkin Elmer Instruments*, США), pH растворов был измерен на pH-метре *340i* ($\pm 0,02$) (*Mettler Toledo*, США). Адсорбент выдерживался в аликвотах раствора красителя при постоянном перемешивании при 300 об/мин и температуре 20 °С.

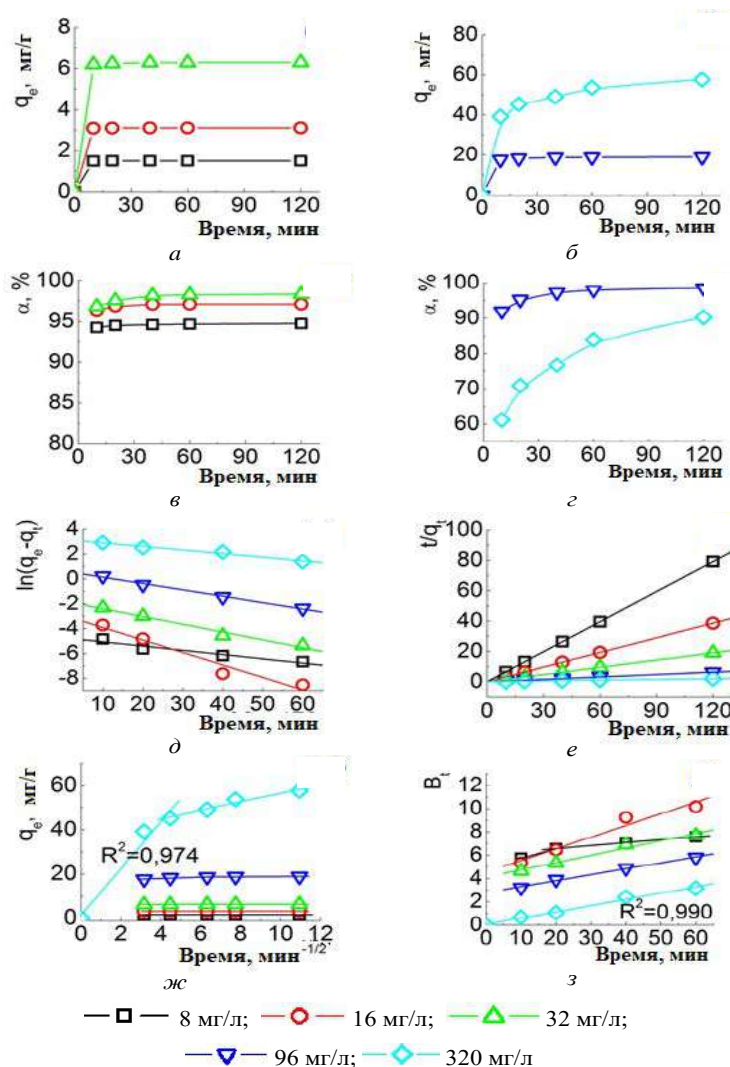


Рис. 2.16. Влияние исходной концентрации красителя на кинетику адсорбции (а, б) и эффективность адсорбции (в, г); линейные графики: д – псевдо-первого и е – псевдо-второго порядков, жс – внутричастичной и з – тонкопленочной диффузии

Влияние исходной концентрации метиленового голубого на адсорбционную емкость феррита магния оценивалось в зависимости от времени контакта адсорбента с раствором. Навеска 0,250 г адсорбента выдерживалась в аликвотах 50,0 мл модельного раствора при pH 5,0 с концентрациями красителя 8, 16, 32, 96 и 320 мг/л. Пробы для анализа были отобраны после 10, 20, 40, 60 и 120 мин контакта адсорбента с раствором (рис. 2.16). Так, во всем диапазоне исходной концентрации в течение первых 10 мин наблюдается интенсивный рост адсорбционной емкости, что свидетельствует о высоком сродстве адсор-

бента к красителю (рис. 2.16, *а* и *б*). Дальнейшее взаимодействие адсорбента с красителем при невысоких концентрациях ($C_0 = 8,0\text{--}96,0$ мг/л) сопровождается незначительным увеличением адсорбционной емкости от 1,52 до 18,9 мг/г соответственно. При этом максимальная степень извлечения красителя находится в диапазоне 95–98 % (рис. 2.16, *в* и *г*). При максимальной концентрации красителя 320 мг/л адсорбционное равновесие наступает через 120 мин, что соответствует адсорбции 57,7 мг/г и степени извлечения метиленового голубого 90 % (рис. 2.16, *б*). Благодаря высокой эффективности удаления красителя ферритом магния в последующих экспериментах использовали растворы с концентрацией 320 мг/л.

В табл. 2.10 приведены параметры кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, найденные графическим методом из зависимостей, представленных на рис. 2.16, *д* и *е*. Адсорбция красителя на феррите магния вне зависимости от исходной концентрации модельного раствора достоверно описывается моделью псевдо-второго порядка. Об этом свидетельствуют высокое значение коэффициента аппроксимации $R^2 > 0,99$ и близость значений адсорбционной емкости $q_{\text{расч}}$ и $q_{\text{эксп}}$.

Таблица 2.10. Кинетические параметры адсорбции МГ ферритом магния

C_0 (МГ), мг/л	C MgFe ₂ O ₄ , г/л	$q_{\text{эксп}}$, мг/г	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок			
			$q_{\text{расч}}$, мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	$q_{\text{расч}}$, мг/г	k_2 , г/мг·мин	h , мг/г·мин	R^2
8,0	5,0	1,52	0,01	0,03	0,929	1,52	10,2	23,5	1,00
16,0		3,11	0,05	0,10	0,956	3,11	5,36	51,8	1,00
32,0		6,29	0,17	0,06	0,979	6,31	0,98	38,9	1,00
96,0		18,9	1,90	0,05	0,994	19,0	0,07	24,4	1,00
320		57,7	24,2	0,03	0,978	60,6	0,002	8,45	0,99
320	1,0	78,1	23,0	0,07	0,856	80,0	0,01	31,7	0,99
	5,0	55,9	30,3	0,03	0,990	60,2	0,002	6,12	1,00
	10,0	31,2	6,27	0,05	0,900	31,7	0,02	18,9	1,00

С ростом исходной концентрации красителя происходит резкое падение в ~5100 раз кажущейся константы скорости k_2 . Это обусловлено тем, что с ростом концентрации требуется больше времени для достижения адсорбционного равновесия. Также причиной может служить различный вклад лимитирующих стадий в общую кинетику адсорбции [29].

Согласно модели Уэббера–Морриса, описывающей внутричастичную диффузию, зависимость q_t от $t^{1/2}$ должна иметь линейный вид, если диффузия играет роль в адсорбции, и должна пересекать точку начала координат, если внутричастичная диффузия является ее лимитирующей стадией [30]. Только при максимальной концентрации красителя 320 мг/л скорость адсорбции ограничена внутричастичной диффузией (рис. 2.16, *ж*). Наличие более одного линейного участка на представленной зависимости, вероятно, обусловлено множественностью механизмов, протекающих при адсорбции. При этом зави-

симость B_t от t является линейной и проходит через точку начала координат (рис. 2.16, з). Это подтверждает, что скорость адсорбции контролируется исключительно внутримагистичной диффузией. При невысоких концентрациях МГ 8,0–96,0 мг/л зависимости q_t от $t^{1/2}$ имеют линейный вид, однако не проходят через начало координат, что свидетельствует о значительном вкладе пленочной диффузии в адсорбцию.

Влияние концентрации адсорбента в диапазоне 1,0, 5,0, 10,0 г/л на эффективность адсорбции красителя было изучено в зависимости от времени контакта с отбором проб после 10, 20, 40, 60 и 120 мин. Для этого навески адсорбента 0,050, 0,250 и 0,500 г были помещены в аликвоты 50,0 мл раствора с концентрацией красителя 320 мг/л и рН 5,0. С ростом концентрации адсорбента возрастает эффективность удаления красителя, что связано с ростом количества активных центров, принимающих участие в адсорбции. Так, при концентрации феррита магния 1,0, 5,0 и 10,0 г/л степень извлечения метиленового голубого составляет 24, 88 и 98 % соответственно (рис. 2.17, а и б). Концентрация 5,0 г/л была выбрана в качестве оптимальной вследствие дости-

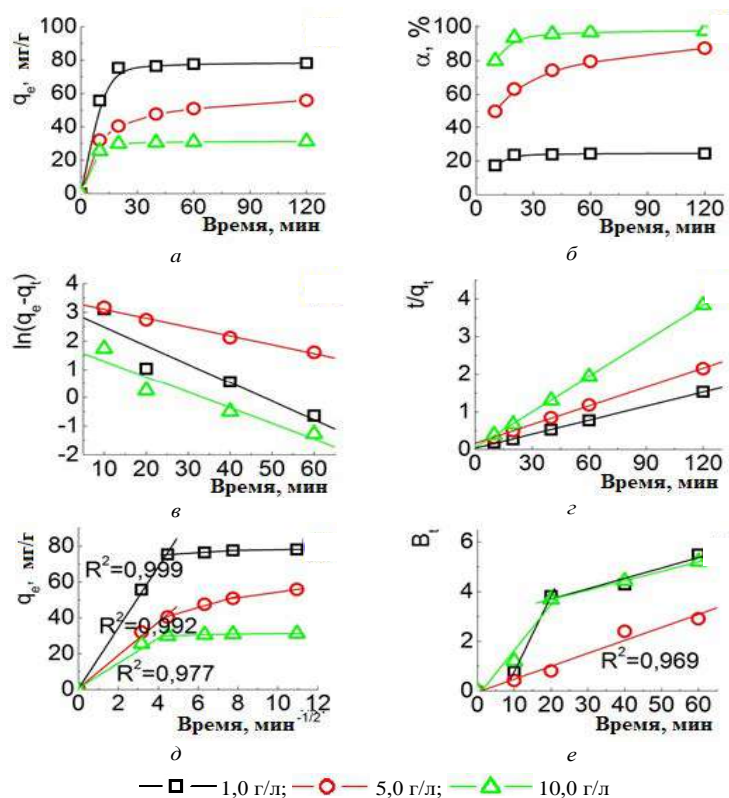


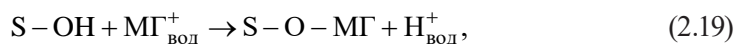
Рис. 2.17. Влияние концентрации адсорбента на кинетику адсорбции (а, б) и эффективность адсорбции (в, г); линейные графики: д – псевдо-первого и е – псевдо-второго порядков, ж – внутримагистичной и з – тонкопленочной диффузии

жения высокой степени извлечения метиленового голубого при минимальном количестве адсорбента.

Зависимости q_t от t при различных дозах адсорбента были проанализированы с использованием кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (рис. 2.17, в и з). Так, адсорбция красителя на феррите магния для всех концентраций адсорбента достоверно описывается кинетической моделью псевдо-второго порядка (табл. 2.10). На рис. 2.17, д представлены зависимости в координатах модели Уэббера–Морриса, из которых следует, что общая скорость адсорбции ограничена внутричастичной диффузией, поскольку зависимости q_t от $t^{1/2}$ имеют линейный вид и пересекают точку начала координат. Наличие более одного линейного участка указывает на сложный механизм адсорбции. Так, при содержании адсорбента 1,0 и 10,0 г/л дополнительный вклад в кинетику адсорбции вносит пленочная диффузия, что следует из нелинейных зависимостей модели Бойда (рис. 2.17, е). При концентрации адсорбента 5,0 г/л зависимость V_t от t принимает линейный вид и пересекает начало координат, что подтверждает влияние внутричастичной диффузии на адсорбцию метиленового голубого.

Для оценки влияния pH навеска 0,050 г адсорбента помещалась в аликвоты 10,0 мл модельного раствора 320 мг/л МГ при времени контакта 120 мин и pH 3,0–11,0. Влияние температуры прокаливания на адсорбционные свойства феррита магния изучали по данным кинетики адсорбции красителя при начальной концентрации 320 мг/л, концентрация адсорбента составляла 5,0 г/л и pH раствора 5,0. Как известно, на поверхности (Surface = S) феррита магния расположены гидроксильные группы, которые выступают в качестве основных центров для связывания различных катионных и анионных загрязнителей [69]. Так, при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Т.Н.З.}}$ поверхность адсорбента будет заряжена положительно – $\text{S}-\text{OH}_2^+$, а в случае $\text{pH} > \text{pH}_{\text{Т.Н.З.}}$ – отрицательно – $\text{S}-\text{O}^-$.

Метиленовый голубой (МГ) – основной тиазиновый краситель, который за счет низкого значения pK_a 0,04 легко диссоциирует в водном растворе на катионы MG^+ и анионы хлора Cl^- [70]. В зависимости от pH среды адсорбцию катионного красителя на феррите магния можно описать с помощью уравнений (2.19)–(2.21):



Отрицательно заряженная поверхность адсорбента при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{Т.Н.З.}}$ способствует адсорбции основного красителя благодаря силам притяжения. И напротив, из-за увеличения сил отталкивания при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Т.Н.З.}}$ зачастую наблюдается снижение эффективности извлечения красителя из водных растворов [70]. Действительно, с переходом pH среды от $\text{pH}_{\text{Т.Н.З.}}$ 6,58 к 11,0 наблюдается

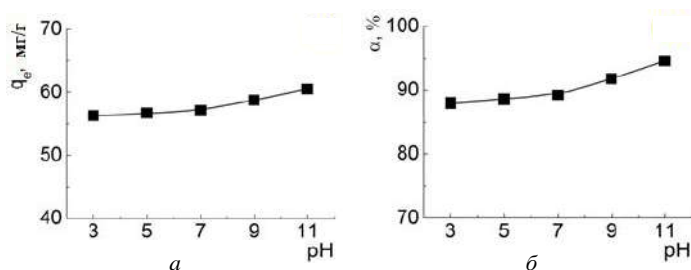
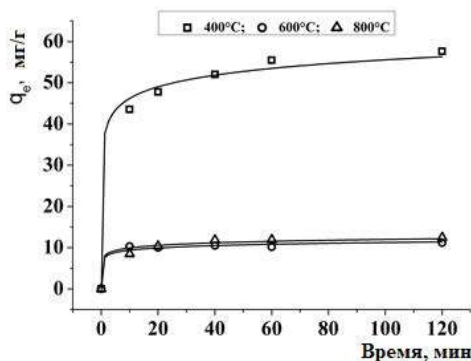


Рис. 2.18. Влияние pH раствора на адсорбционную емкость (а) и степень адсорбции (б) МГ ферритом магния

рост адсорбции (рис. 2.18, а) и степени извлечения метиленового голубого от 89 до 95 % (рис. 2.18, б). В то же время во всем диапазоне pH 3,0–6,58 степень адсорбции составляет ~89 %. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности феррита магния в широком диапазоне pH.

Для дальнейшего адсорбционного эксперимента использован модельный раствор красителя с pH 5,0, что обусловлено близостью к естественному значению pH раствора метиленового голубого. Выбор данных условий адсорбции позволяет избежать внесения дополнительных конкурирующих ионов вследствие корректировки pH кислотами или щелочами.

Адсорбционные свойства металлооксидных адсорбентов существенно зависят от температуры термообработки. Это обусловлено существенными изменениями состава поверхностных функциональных групп, а также трансформацией кристаллической и пористой структуры [69, 71]. Результаты изучения кинетики адсорбции метиленового голубого на образцах феррита магния, полученных при прокаливании в диапазоне 400–800 °С представлены на рис. 2.19.



Образец	q_e , мг/г	$q_{расч}$, мг/г	$k_2 \cdot 10^3$, г/мг мин	R^2
MgFe-400	57,7	45,5	3,1	0,994
MgFe-600	11,2	12,7	31,2	0,997
MgFe-800	12,5	11,0	15,7	0,999

Рис. 2.19. Влияние температуры прокаливании феррита магния на кинетику адсорбции МГ

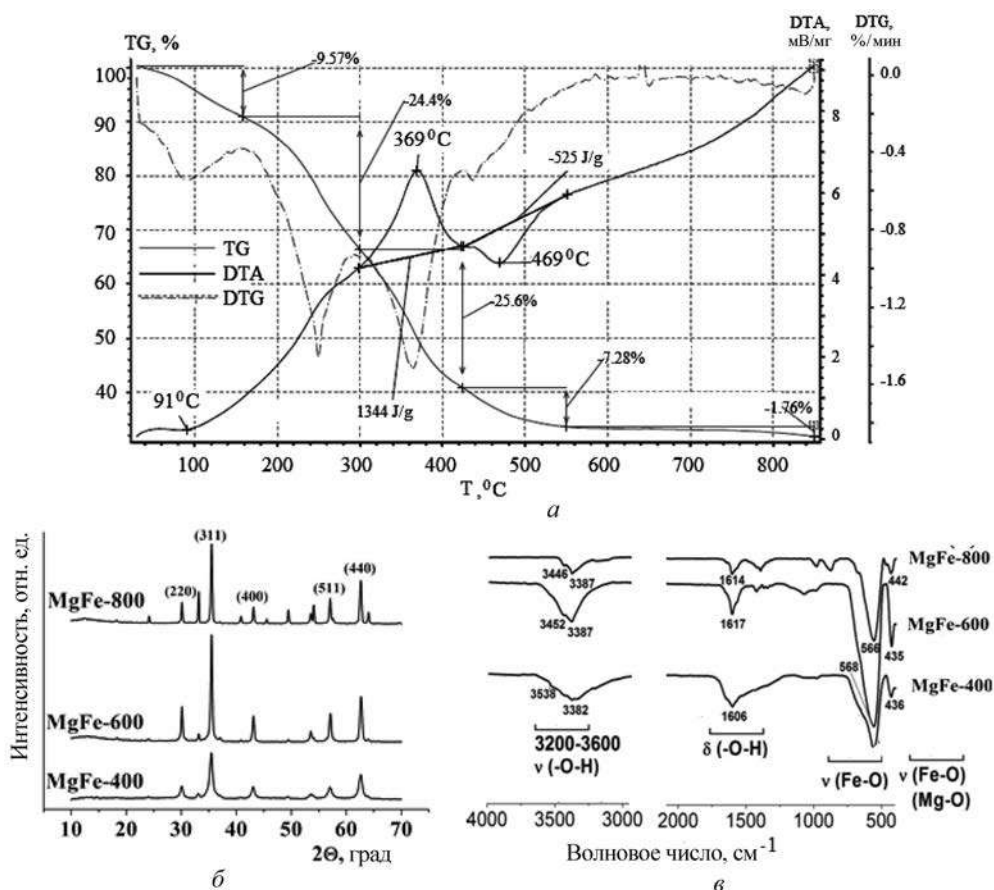


Рис. 2.20. Дериватограмма глицин-нитратной смеси (а), рентгенограммы (б) и ИК-спектры (в) прокаленных образцов феррита магния

Общий вид кинетических кривых свидетельствует о быстром достижении адсорбционного равновесия в течение 40–60 мин. Кинетические данные хорошо описываются моделью псевдо-второго порядка. При этом увеличение температуры прокаливания сопровождалось ростом кажущейся константы скорости, что обусловлено существенным снижением адсорбционной емкости с 57,8 до 8–10 мг/г для феррита магния, полученного при 400 и 600–800 °C и одинаковом времени установления адсорбционного равновесия.

Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис. 2.20, а), синтез феррита магния протекает в результате самовоспламеняющегося процесса, что подтверждает сильно экзотермический эффект (1344 Дж/г) с максимумом при 369 °C и общей потерей массы ~60 %. Дальнейший нагрев приводит к менее значительной потере массы 7,28 %, что сопровождается эндотермическим тепловым эффектом (–525 Дж/г) при 469 °C.

Анализ рентгенограмм (рис. 2.20, б) и ИК-спектров (рис. 2.20, в) спектров позволяет отнести второй процесс к стадии удаления химически связанной

воды (дегидроксилирования), а также к процессу кристаллизации феррита магния. Так, широкие полосы поглощения в диапазоне 3200–3600 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ОН-групп, а полосы в области 1600 см⁻¹ – деформационным колебаниям ОН-групп в адсорбированных молекулах воды. С увеличением температуры обработки от 400 до 800 °С интенсивность характеристических полос ОН-групп заметно снижается. Наличие интенсивных полос в диапазоне 560–580 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связей Fe³⁺–O²⁻, расположенных в А пустотах, а полос при ~440 см⁻¹ к колебаниям связей Mg²⁺–O²⁻ и Fe³⁺–O²⁻ в В пустотах, что подтверждает образование феррита магния со структурой шпинели [72].

Так, с ростом температуры термообработки значительно изменяется размер кристаллитов образцов. При увеличении температуры прокаливания феррита магния от 400 до 800 °С наблюдается пятикратный рост размера кристаллитов от 11,1 до 499 Å и незначительный рост параметра *a* кристаллической решетки от 8,370 до 8,389 Å (табл. 2.11). Совокупность вышеуказанных факторов (содержание поверхностных гидроксильных групп и размер кристаллитов), преимущественно обуславливают негативное влияние температуры прокаливания на адсорбцию красителя ферритом магния.

Таблица 2.11. Параметры кристаллической решетки феррита магния

Образец	Температура, °С/ регенерант	Параметр, <i>a</i> , Å	Объем ячейки, <i>V</i> , Å ³	Размер кристаллитов, <i>d</i> , нм
Исходный адсорбент	400	8,391	590,73	11,0
	600	8,375	587,46	21,3
	800	8,373	586,92	27,3

Эффективность приготовленного адсорбента сравнивалась с различными ферритами, оксидами металлов, высокоэффективными адсорбентами на основе углерода и композитными материалами (табл. 2.12). Адсорбционная способность по отношению к метиленовому голубому для феррита магния была выше, чем для С-легированного *g*-C₃N₄ [48], углеродных нанотрубок [49] и композита GO-MnFe₂O₄ [46]. Композитные адсорбенты ZnFe₂O₄-дрожжи и MnO импрегнированные углеродом адсорбенты продемонстрировали несколько более высокую эффективность, в то время как для адсорбента N-TiO₂ была установлена превосходная адсорбционная способность [73].

Таблица 2.12. Адсорбционная емкость метиленового голубого адсорбентами

Адсорбент	Адсорбционная емкость, мг/г	Источник
GO-MnFe ₂ O ₄	78,1	[46]
ZnFe ₂ O ₄ -дрожжи	108,3	[50]
MnO-С импрегнат	124,1	[47]
N-TiO ₂	410,1	[73]
Углеродные нанотрубки	46,2	[49]
С-допированный <i>g</i> -C ₃ N ₄	57,9	[48]
MgFe ₂ O ₄	78,1	Данная работа

Следует отметить, что для эффективной регенерации углеродсодержащих композиционных адсорбентов необходимо использовать кислые растворы или токсичные органические растворители. В то время как экологически нетоксичные растворы хлорида магния были успешно применены для регенерации адсорбента из феррита магния.

2.4.2. Исследование регенерации феррита магния

Эффективность практического применения адсорбентов во многом определяется возможностью их регенерации. При этом важно, чтобы в процессе многократных циклов адсорбции-десорбции адсорбент сохранял свои адсорбционные характеристики, что определяется многими факторами, включая стабильность структурных параметров [74]. Использование неорганических кислот (HCl , HNO_3) и хлорида магния позволяет проводить регенерацию феррита магния после адсорбции метиленового голубого с эффективностью ~82–85 % (рис. 2.21, а).

Использование водных растворов, а также отсутствие образования вторичных токсичных стоков в виде отработанных регенерационных растворов делает перспективным раствор хлорида магния для многократного применения адсорбента на основе феррита магния [75].

Данные РФА свидетельствуют о стабильности кристаллической структуры феррита магния в процессе его регенерации с использованием 0,01 М растворов кислот и хлорида магния (рис. 2.21, б). Рентгенограммы всех образцов имеют практически идентичный вид как по положению рефлексов (311), (440), (220), (400), (511), относящихся к кубической шпинели феррита магния, так и по их интенсивности. Рассчитанные параметры кристаллической решетки свидетельствуют о незначительном изменении параметра решетки, объема элементарной ячейки и среднего размера кристаллитов регенерированных образцов по сравнению с исходным ферритом магния (табл. 2.13).

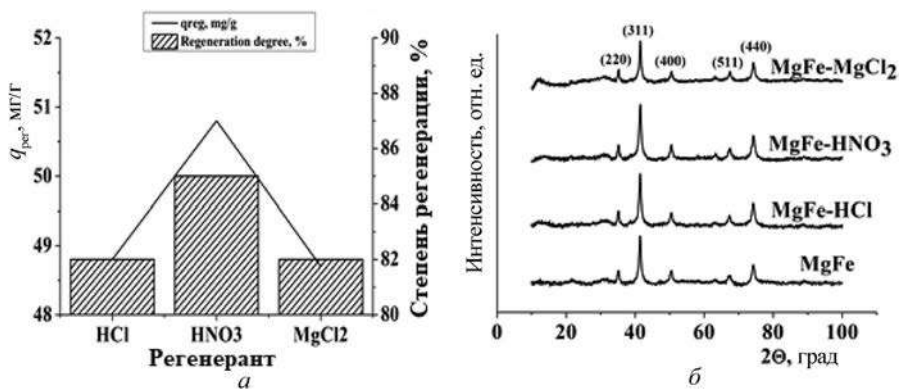


Рис. 2.21. Эффективность регенерации феррита магния (а) и рентгенограммы исходного адсорбента (б), после адсорбции и после регенерации

Таблица 2.13. Параметры кристаллической решетки феррита магния

Образец	Регенерант	Параметр, \AA	Объем ячейки, $V, \text{\AA}^3$	Размер кристаллитов, $d, \text{нм}$
После регенерации	0,01 М HCl	8,388	590,18	10,8
	0,01 М HNO ₃	8,381	588,79	10,9
	0,01 М MgCl ₂	8,380	588,42	8,9

Дополнительная информация о структурных параметрах образцов феррита магния была получена с использованием РФЭС анализа. На рис. 2.22, *а* приведены РФЭС-спектры исходных, после адсорбции и после регенерации образцов феррита магния. Наличие пиков при 1303,6, 1304,0 и 1304,6 эВ на рис. 2.22, *б* соответствует существованию характерного пика Mg 1s и подтверждает степень окисления Mg²⁺ [70]. На рис. 2.22, *в* показаны спектры O 1s образцов феррита магния. Наличие пика при 529,6, 529,8 и 530,1 эВ в исходных, после сорбции и после регенерации образцах объясняется кислородом решетки, в то время как пик при 531,2, 530,9 и 530,3 эВ соответствует адсорбированным кислородным или поверхностным гидроксильным частицам в вышеупомянутых образцах соответственно (рис. 2.22, *в*). Присутствие C 1s 287,5, 288,3 и 288,6 эВ в исходных, после адсорбции и после регенерации образцах феррита магния связано с эталоном (рис. 2.22, *з*) [41]. Наличие пика N 1s 398,8, 399,1 и 399,5 эВ (рис. 2.22, *д*) можно отнести к пиридиноподобным видам C=N [76–80]. На рис. 2.22, *е* показан характеристический пик 2p орбитали Fe в диапазоне 710,0–725,0 эВ, который можно отнести к Fe 2p_{1/2} и Fe 2p_{3/2} соответственно [81]. Положение пика Fe 2p_{3/2} было сообщено многими научными исследователями между 710,7 и 711,1 эВ [82]. В настоящем исследовании энергии связи для 2p_{3/2} исходных, после адсорбции и после регенерации образцов феррита магния составили 710,8, 710,7 и 711,1 эВ соответственно, что хорошо согласуется с представленными исследованиями. В случае Fe 2p_{1/2} исследованных образцов энергии связи составили 724,4, 724,2 и 724,7 эВ соответственно [83]. Пик Fe 2p_{3/2} имеет связанные сопутствующие пики при 719,0 эВ [84]. Схожесть РФЭС-спектров исследованных образцов феррита магния позволяет предположить, что условия регенерации не влияли на свойства феррита магния и, следовательно, могут быть использованы для многократных циклов адсорбции и десорбции метиленового голубого.

С целью установления механизма регенерации феррита магния была предпринята попытка интерпретировать полученные результаты в современных представлениях о структуре двойного электрического слоя. Таким образом, необычное поведение MgFe₂O₄ во время регенерации может быть обусловлено различными механизмами регенерации ионами OH₃⁺ и Mg²⁺. Для кислотной регенерации основным процессом была неспецифическая адсорбция ионов OH₃⁺ в диффузионном слое и замещение адсорбированного метиленового голубого за счет электростатических сил [85]. В случае ионов Mg²⁺ в качестве реагента при регенерации наблюдалась специфическая адсорбция за счет завер-

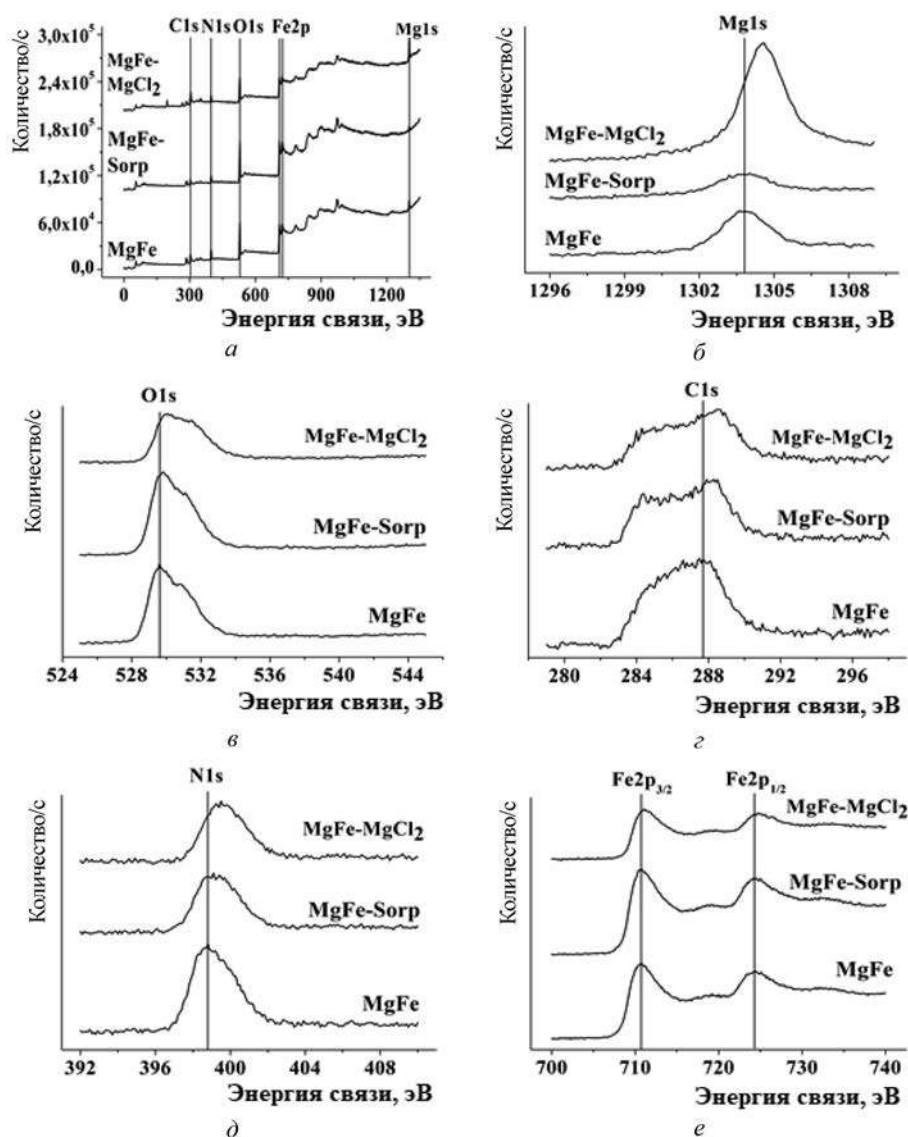


Рис. 2.22. Общие РФЭС-спектры (а), спектры Mg 1s (б), O 1s (в), C 1s (г), N 1s (д) и Fe 2p (е) исходного адсорбента, после адсорбции и после регенерации

нения кристаллической решетки наночастиц MgFe_2O_4 ионами Mg^{2+} (в соответствии с правилом Фаянса–Паннета) с образованием новых центров адсорбции Mg-ОН и суперэквивалентной адсорбции ионов Mg^{2+} (согласно теории ДЛФО), сопровождающейся перезарядкой поверхности MgFe_2O_4 [86].

Для подтверждения данного предположения и установления роли ионов магния в процессах адсорбции и десорбции метиленового голубого был выполнен адсорбционный эксперимент с использованием многокомпонентного рас-

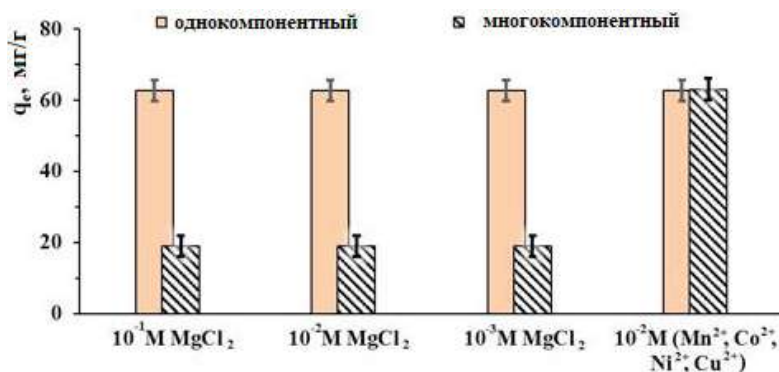


Рис. 2.23. Адсорбционная емкость феррита магния при адсорбции метиленового голубого из одно- и многокомпонентных растворов (рН 5,0, время контакта 120 мин)

твора, содержащего помимо красителя фоновые электролиты MgCl_2 (10^{-3} – 10^{-1} М) и $(\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+})$ с концентрацией каждого иона металла 10^{-2} М (рис. 2.23).

Полученные результаты показали, что ионы Mg^{2+} оказывают значительное негативное влияние на адсорбцию метиленового голубого. Во всем диапазоне концентраций (10^{-3} – 10^{-1} М) фонового электролита MgCl_2 адсорбционная емкость была в три раза меньше, чем для адсорбции из однокомпонентного раствора красителя. С другой стороны, для многокомпонентного модельного раствора, содержащего катионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} с концентрации 10^{-2} М для каждого иона, адсорбционная способность MgFe_2O_4 по отношению к метиленовому голубому была близка к результатам, полученным для однокомпонентного раствора (рис. 2.23). Это указывает на специфическую адсорбцию ионов Mg^{2+} .

Важно отметить, что сродство адсорбента MgFe_2O_4 к исследуемым катионным загрязнителям может быть расположено в следующем порядке [33]:

$$\text{Mg}^{2+} \gg \text{Mg} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}. \quad (2.22)$$

Установленные особенности регенерации MgFe_2O_4 с использованием ионов Mg^{2+} необходимо учитывать в теории и практике адсорбции.

Выводы к главе 2. Методами глицин-нитратного (ГН- MgFe_2O_4), цитрат-нитратного (ЦН- MgFe_2O_4) и соосаждения (С- MgFe_2O_4) получены адсорбенты на основе наночастиц феррита магния. Образцы ГН- MgFe_2O_4 и ЦН- MgFe_2O_4 характеризуются кубическим типом кристаллической решетки с параметром ячейки a близким к MgFe_2O_4 , имеют мезопористую структуру ($A_{\text{БЭТ}} = 14$ и $113 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{sp des}} = 0,030$ и $0,334 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{sp des}} = 8$ и 13 нм соответственно) и представлены в виде сферических агломератов размером около 1 мкм, состоящих из кристаллитов размером 8,2 и 12 нм соответственно. Образцы С- MgFe_2O_4 являются рентгеноаморфными мезопористыми материалами ($A_{\text{БЭТ}} = 179 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{sp des}} = 0,140 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{sp des}} = 3 \text{ нм}$) и представлены крупными оплавленными

агломератами размером 3–10 мкм. Показано, что при увеличении температуры прокаливания от 300 до 800 °С происходит рост кристаллитов, снижение текстурных и адсорбционных характеристик. Ферриты магния располагаются в следующем порядке по увеличению адсорбционной емкости: ГН- MgFe_2O_4 > ЦН- MgFe_2O_4 > С- MgFe_2O_4 . Максимальная адсорбционная емкость ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} составляет 1,56, 2,30, 0,89 и 0,46 ммоль/г для образца ГН- MgFe_2O_4 -300, характеризующегося кубической структурой феррит-шпинели (параметр ячейки $a = 8,393 \text{ \AA}$, размер кристаллитов 82 \AA) и мезопористой структурой ($A_{\text{БЭТ}} = 14 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{sp\ des} = 0,030 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{sp\ des} = 8 \text{ нм}$) [11].

По увеличению сродства феррита магния, полученного глицин-нитратным методом, к извлекаемым ионам металлы располагаются в ряд $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Максимальная адсорбционная емкость ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} при pH 5,0 составляет 1,56, 2,30, 0,89 и 0,46 ммоль/г. Вне зависимости от исходной концентрации степень извлечения ионов металлов остается практически неизменной после 20–60 мин контакта с адсорбентом. Эффективность адсорбции практически не зависит от pH в изученном диапазоне 3,0–7,0 вследствие $\text{pH}_{\text{т.н.з.}} \text{MgFe}_2\text{O}_4$, равной 6,58. Адсорбция ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на MgFe_2O_4 достоверно описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Адсорбция ионов Mn^{2+} и Co^{2+} не может быть описана ни одной из изученных моделей адсорбции [32].

Установлено, что размер кристаллитов и концентрация поверхностных гидроксильных групп являются основными факторами, определяющими адсорбционную емкость ферритов магния по отношению к ионам металлов. Показана высокая эффективность регенерации (~100 %) феррита магния водными растворами хлорида магния. Методами РФА, ИК-спектроскопии и EDX-анализа доказана ключевая роль адсорбции ионов Mg^{2+} при регенерации феррита магния. Обнаружено резкое снижение адсорбционной емкости феррита магния при адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из многокомпонентных растворов по сравнению с однокомпонентными. Выявлено положительное влияние введения ионов Mg^{2+} на эффективность адсорбции ионов тяжелых металлов [34].

Феррит магния изучен в качестве высокоэффективного адсорбента метиленового голубого, определены оптимальные условия (pH 11,0, концентрация адсорбента 1,0 г/л и время контакта 120 мин) достижения максимальной адсорбции красителя ($q_e = 78,1 \text{ мг/г}$). Модель псевдо-второго порядка хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для начальной концентрации метиленового голубого 320 мг/л внутричастичная диффузия являлась лимитирующей стадией, а при концентрации красителя в диапазоне 8,0–96,0 мг/л – пленочная диффузия. Показано резкое снижение адсорбционной емкости с 57,8 до 8–10 мг/г при прокаливании адсорбента в диапазоне 400–800 °С. Данные РФА и РФЭС исходного и регенерированного адсорбента 0,01 М растворами HCl, HNO_3 и MgCl_2 показали высокую стабильность шпинели феррита магния. Предложен механизм регенерации феррита магния при адсорбции метиленового голубого с использованием теории строения двойного электрического слоя [33].

Список использованных источников к главе 2

1. Schweitzer, L. Water contamination and Pollution / Schweitzer, L. // Green Chem. Elsevier Inc. – 2017. – P. 261–290.
2. Speight, J. Sources of water pollution / J. Speight // Natural Water Remediation: Chem. Tech., Elsevier Inc. – 2020. – P. 165–198.
3. Pujari, M. Heavy metals in the ecosystem: Sources and their effects / M. Pujari, Dh. Kapoor, in: V. Kumar, A. Cerdà (Eds.) // Heavy Metals in the Environment: Impact, Assessment, and Remediation, Elsevier Inc. – 2021. – P. 1–7.
4. Kapoor, Dh. Heavy metal contamination in water and its possible sources / Dh. Kapoor, M. P. Singh, in: V. Kumar, A. Cerdà (Eds.) // Heavy Metals in the Environment: Impact, Assessment, and Remediation, Elsevier Inc. – 2021. – P. 179–189.
5. Reddy, D. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? / D. Reddy, Y.-S. Yun // Coord. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 315. – P. 90–111.
6. Arsenic adsorption on cobalt and manganese ferrite nanoparticles / S. Martinez-Vargas [et al.] // J. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 52. – P. 6205–6215.
7. Effective Removal of Pb(II) from Aqueous Media by a New Design of Cu-Mg Binary Ferrite / Ch. V. Tran [et al.] // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – P. 7298–7306.
8. Comparative study on the synthesis of magnetic ferrite adsorbent for the removal of Cd(II) from wastewater / F. Liu [et al.] // Adsorpt. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 36. – P. 1456–1469.
9. Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption / R. Asadi [et al.] // Adsorpt. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 31. – P. 1480–1489.
10. Sreekala, G. Removal of lead (II) ions from water using copper ferrite nanoparticles synthesized by green method / G. Sreekala, A. F. Beevi, R. R. B. Beena // Mater. Today: Proc. – 2020. – Vol. 45. – P. 11–16.
11. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups / A. Ivanets [et al.] // Chem. Eng. J. – 2021. – Vol. 411. – P. 128523.
12. Beneficiation of acid mine drainage (AMD): A viable option for the synthesis of goethite, hematite, magnetite, and gypsum / V. Akinwekomi [et al.]; Gearing towards a circular economy concept // Miner. Eng. – 2020. – Vol. 148. – P. 106204.
13. Silva, J. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders / J. Silva, W. deBrito, N. Mohallem // Mater. Sci. Eng., B. – 2004. – Vol. 112. – P. 182–187.
14. Effect of heat treatment on magnetic MgFe_2O_4 nanoparticles / M. Kubota [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – Vol. 92. – P. 461–463.
15. Šepelák, V. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite / V. Šepelák, D. Baabe, F. J. Litterst // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – P. 5884–5893.
16. Srivastava, V. Application of nano-magnesso ferrite ($\text{n-MgFe}_2\text{O}_4$) for the removal of Co^{2+} ions from synthetic wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / V. Srivastava, Y. Sharma, M. Sillanpää // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 338. – P. 42–54.
17. Pradeep, A. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe_2O_4 and XRD, FTIR and VSM study / A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran // J. Magn. Magn. Mater. – 2008. – Vol. 320. – P. 2774–2779.
18. Ahalya, K. Effect of pH and annealing temperatures on structural, magnetic, electrical, dielectric and adsorption properties of manganese ferrite nano particles / K. Ahalya, N. Suriyanarayanan, S. Sangeetha // Mater. Sci. Semicond. Proc. – 2014. – Vol. 27. – P. 672–681.
19. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2015. – Vol. 87. – P. 1051–1069.
20. Sreekala, G. Removal of lead (II) ions from water using copper ferrite nanoparticles synthesized by green method / G. Sreekala, A. F. Beevi, R. R. B. Beena // Mater. Today: Proc. – 2020.

21. Srivastava, V. Potential of cobalt ferrite nanoparticles (CoFe_2O_4) for remediation of hexavalent chromium from synthetic and printing press wastewater / V. Srivastava, T. Kohout, M. Sillanpää // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4, N 3. – P. 2922–2932.
22. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) spinel ferrites / L. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 181–182. – P. 72–79.
23. Reddy, D. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? / D. Reddy, Y.-S. Yun // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 315. – P. 90–111.
24. Srivastava, V. Application of nano-magnesso ferrite ($\text{n-MgFe}_2\text{O}_4$) for the removal of Co^{2+} ions from synthetic wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / V. Srivastava, Y. Sharma, M. Sillanpää // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Vol. 338. – P. 42–54.
25. McCafferty, E. Acid-Base Properties of Surface Oxide Films, in *Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes* / E. McCafferty. – Springer: Cham, 2015. – IX, 89 p.
26. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions / K. Hall [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1966. – Vol. 5, N 2. – P. 212–223.
27. Giles, C. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm / C. Giles, D. Smith // *J. Colloid Interface Sci.* – 1974. – Vol. 47. – P. 755–765.
28. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement / G. Limousina [et al.] // *Appl. Geochem.* – 2007. – Vol. 22. – P. 249–275.
29. Ho, Y. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. Ho, G. McKay // *Process Biochem.* – 1999. – Vol. 34. – P. 451–465.
30. Plazinski, W. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review / W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 152. – P. 2–13.
31. Acid–base and photocatalytic properties of TiO_2 -based nanomaterials / O. Yanushevska [et al.] // *Appl. Nanosci.* – 2021. N 1709.
32. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution / A. Ivanets [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – P. 9097–9104.
33. Unusual behavior of MgFe_2O_4 during regeneration: desorption versus specific adsorption / A. Ivanets [et al.] // *Water Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 80, N 4. – P. 654–658.
34. Effect of Mg^{2+} ions on competitive metal ions adsorption/desorption on magnesium ferrite: Mechanism, reusability and stability studies / A. Ivanets [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2021. – Vol. 411. – P. 124902.
35. Pradeep, A. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe_2O_4 and XRD, FTIR and VSM study / A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – Vol. 320. – P. 2774–2779.
36. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches / C. Holkar [et al.] // *J. Environ. Manage.* – 2016. – Vol. 182. – P. 351–366.
37. Asghar, A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review / A. Asghar, A. Raman, W. Daud // *J. Clean. Prod.* – 2015. – Vol. 87. – P. 826–838.
38. A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes / L. Yao [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – Vol. 301. – P. 462–470.
39. Gupta, V. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review / V. Gupta, Suhas // *J. Environ. Manage.* – 2009. – Vol. 90. – P. 2313–2342.
40. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review / M. Yagub [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 209. – P. 172–184.
41. Verma, A. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters / A. Verma, R. Dash, P. Bhunia // *J. Environ. Manage.* – 2012. – Vol. 93. – P. 154–168.
42. Effective dye purification using tight ceramic ultrafiltration membrane / M. Jiang [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 566. – P. 151–160.
43. Kebria, M. SiO_2 modified polyethyleneimine-based nanofiltration membranes for dye removal from aqueous and organic solutions / M. Kebria, M. Jahanshahi, A. Rahimpour // *Desalination.* – 2015. – Vol. 367. – P. 255–264.

44. Fouling characteristics and fouling control of reverse osmosis membranes for desalination of dyeing wastewater with high chemical oxygen demand / Y. Tan [et al.] // *Desalination*. – 2017. – Vol. 419. – P. 1–7.
45. Nidheesh, P. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review / P. Nidheesh // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 51. – P. 40552–40577.
46. Enhanced adsorption of methylene blue onto graphene oxide-doped XFe_2O_4 ($\text{X} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) nanocomposites: kinetic, isothermal, thermodynamic and recyclability studies / L. Bach [et al.] // *Res. Chem. Intermed.* – 2018. – Vol. 44. – P. 1661–1687.
47. Facile synthesis of manganese oxide-embedded mesoporous carbons and their adsorbability towards methylene blue / Th. Van Tran [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 227. – P. 455–461.
48. Carbon-doped graphitic carbon nitride as environment-benign adsorbent for methylene blue adsorption: Kinetics, isotherm and thermodynamics study / R. Bin [et al.] // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 88. – P. 114–120.
49. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes / Y. Yao [et al.]. *Bioresour. Technol.* – 2010. – Vol. 101. – P. 3040–3046.
50. Zhang, W. Development of ZnFe_2O_4 nanoparticle functionalized baker's yeast composite for effective removal of methylene blue via adsorption and photodegradation / W. Zhang // *J. Water Process Eng.* – 2020. – Vol. 37. – P. 101234.
51. Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review / H. Tran [et al.] // *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 49. – P. 2155–2219.
52. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review / T. Ngulube [et al.] // *J. Environ. Manage.* – 2017. – Vol. 191. – P. 35–57.
53. Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater / K. Hor [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2016. – Vol. 118. – P. 197–209.
54. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: A review / Z. Yang [et al.] // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 83. – P. 79415–79436.
55. Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution / B. Zhang [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2017. – Vol. 49. – P. 208–218.
56. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review/ C. Santhosh [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 306. – P. 1116–1137.
57. Flower-like core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ microspheres: Synthesis and selective removal of Congo red dye from aqueous solution / Q. Yang [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 234. – P. 18–23.
58. Akar, S. Conversion of natural mineral to effective geosorbent by coating MnO_2 and its application potential for dye contaminated wastewaters / S. Akar, S. Aslan, T. Akar // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 189. – P. 887–897.
59. Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters / M. Wawrzekiewicz [et al.] // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – Vol. 250. – P. 128–147.
60. Kinetics and thermodynamics of reactive and vat dyes adsorption on MgO nanoparticles / T. Venkatesha [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 198. – P. 1–10.
61. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution / A. Ivanets [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – P. 9097–9104.
62. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) spinel ferrites / L. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 181. – P. 72–79.
63. Konicki, W. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles / W. Konicki // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 398. – P. 152–160.
64. A hierarchically porous $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water/ W. Konicki [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 283. – P. 524–534.

65. Magnetic nickel zinc ferrite nanocomposite as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes from aqueous solutions / A. Afkhami [et al.] // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 21. – P. 920–924.
66. Synthesis of 3D porous ferromagnetic NiFe_2O_4 and using as novel adsorbent to treat wastewater / X. Hou [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 362. – P. 477–485.
67. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe_2O_4 as Fenton-like catalysts / A. Ivanets [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2019. – Vol. 571. – P. 17–26.
68. Reddy, D. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? / D. Reddy, Y. Yun // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 315 – P. 90–111.
69. Unusual behavior of MgFe_2O_4 during regeneration: desorption versus specific adsorption / A. Ivanets [et al.] // *Water Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 80. – P. 654–658.
70. One-pot solvent-free synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles from ferrous sulfate waste / H. Xiang [et al.] // *Mater. Manuf. Process.* – 2020. – Vol. 35. – P. 590–597.
71. Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu^{2+} and Cd^{2+} ion sorption / E. Deze [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 209. – P. 537–546.
72. Synthesis of novel Ag-doped S-MgO nanosphere as an efficient UVA/LED-activated photocatalyst for non-radical oxidation of diclofenac: Catalyst preparation and characterization and photocatalytic mechanistic evaluation / M. Moradi [et al.] // *Appl. Catal. B.* – 2020. – Vol. 260. – P. 118–128.
73. A comparative study for the removal of methylene blue dye by N and S modified TiO_2 adsorbents / Sh. Jafari [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 207. – P. 90–98.
74. Effect of Mg^{2+} ions on competitive metal ions adsorption/desorption on magnesium ferrite: mechanism, reusability and stability studies / A. Ivanets [et al.] // *J. Haz. Mat.* – 2021. – P. 124902.
75. Tan, K. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions / K. Tan, B. Hameed // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 74. – P. 25–48.
76. Chemical functionalization of N-doped carbon nanotubes: a powerful approach to cast light on the electrochemical role of specific N-functionalities in the oxygen reduction reaction / G. Tuci [et al.] // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 16. – P. 6226–6236.
77. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC / M. Ahmed [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 273. – P. 507–514.
78. Interpretation of X-ray photoelectron spectra of carbon-nitride thin films: New insights from in situ XPS / N. Hellgren [et al.] // *Carbon.* – 2016. – Vol. 108. – P. 242–252.
79. Tai, J. Two-step synthesis of boron and nitrogen co-doped graphene as a synergistically enhanced catalyst for the oxygen reduction reaction / J. Tai, J. Hu, Z. Chen, H. Lu // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 61437–61443.
80. Yaolan, N. Continuous Adsorption of Copper Ions by Chitosan-Based Fiber in Adsorption Bed / N. Yaolan, Y. Diwen, J. Jinping // *J. Environ. Eng.* – 2019. – Vol. 145. – P. 4019041.
81. Cobalt and Magnesium Ferrite Nanoparticles: Preparation Using Liquid Foams as Templates and Their Magnetic Characteristics / T. Bala [et al.] // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 10638–10643.
82. Yamashita, T. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials / T. Yamashita, P. Hayes // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 2441–2449.
83. Influence of Mg^{2+} replacement on the structure and magnetic properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1\text{--}0.5$) ferrites / J. Zhao [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2021. – Vol. 32, N 2.
84. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds / A. Grosvenor [et al.] // *Surf. Interface Anal.* – 2004. – Vol. 36. – P. 1564–1574.
85. Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science / J. Lyklema // Academic Press. Electric. Double Layers. – 1995. – Chapter 3, N 2. – P. 3-1-3-232.
86. Interface Science and Technology / S.-J Park [et al.] // *Intermolecular Force.* – 2011. – Chapter 1. – P. 1–57.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФЕНТОН-ПОДОБНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ МАГНИЯ

С интенсивным развитием текстильной промышленности, био- и фармтехнологий проблема загрязнения водных ресурсов токсичными органическими соединениями (красители [1, 2], фармацевтические субстанции [3, 4] и др.) является актуальной для многих стран мира. Использование в процессах очистки сточных вод сильных окислителей, таких как ClO_2 (+1,5 В), H_2O_2 (+1,77 В), O_3 (+2,07 В), не всегда позволяет достигнуть необходимого уровня очистки и тем более полной минерализации загрязнителей [5]. *Advanced Oxidation Process (AOP)* – эффективный метод очистки водных сред от токсичных органических соединений под действием реакционно-активных кислородсодержащих частиц с высоким окислительным потенциалом (+ 1,8–2,8 В), преимущественно OH^\bullet радикалов (+2,80 В), которые не селективно взаимодействуют с поллютантами до их полной деградации с минимальным образованием вторичных продуктов [6]. *AOP* протекает за счет взаимодействия сильных окислителей O_3 , O_2 , H_2O_2 с полупроводниками (например, графеноподобным нитридом углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, оксидами и халькогенидами переходных металлов или под воздействием радиационного, УФ или УЗ воздействия [7–9].

Реакция Фентона является одной из наиболее изученной разновидностью *AOP*, в которой OH^\bullet радикалы могут образовываться по двум различным механизмам: 1) одноэлектронный перенос при взаимодействии ионов Fe^{2+} с H_2O_2 (механизм Хабер–Вайсса); 2) при окислении ионов Fe^{2+} реагентом H_2O_2 по двухэлектронному механизму посредством переноса атома О в $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ (механизм Брэй–Горина) [10]. Из-за существенных недостатков применение классической реакции Фентона ограничено [11], и поэтому наибольший интерес представляет так называемый Фентон-подобный процесс, в котором вместо раствора соли Fe^{2+} используются гетерогенные катализаторы на основе оксидов железа (Fe_3O_4 , α , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, α , $\delta\text{-FeOOH}$ и т. д.) [12–15].

Ферриты металлов характеризуются высокой стабильностью, развитой поверхностью, малым размером частиц, что обуславливает их перспективность как катализаторов в Фентон-подобных реакциях [16,17]. Более высокая эффективность ферритов металлов по сравнению с оксидами железа преимущественно обусловлена образованием гидроксильных OH^\bullet радикалов с участием не только ионов Fe^{3+} , а также ионов M^{2+} [17]. В настоящей главе представлены результаты исследования ферритов магния в качестве гетерогенных Фентон-подобных катализаторов.

3.1. Влияние адсорбции ионов тяжелых металлов на каталитическую активность феррита магния

Важно отметить, что помимо каталитических свойств, ферриты металлов используются в качестве адсорбентов [18, 19]. Такое поведение особенно важно, так как реальные сточные воды представляют собой сложную многокомпонентную систему, содержащую красители, ионы тяжелых металлов и другие загрязнители, что осложняет задачу их очистки. Одной из главных причин снижения эффективности очистки сточных вод сложного состава является конкурирующая адсорбция положительно заряженных ионов металлов и красителей на активных центрах ферритов металлов. Данное явление мало описано в литературе [20] и требует дополнительного изучения.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что адсорбция ионов переходных металлов будет оказывать влияние на каталитическую деструкцию органических загрязнителей при использовании ферритов металлов и их эффективность в АОР. В работе [21] нами впервые установлено влияние предварительной адсорбции ионов переходных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) на каталитическую активность наночастиц $MgFe_2O_4$ в процессе окислительной деструкции метиленового голубого. Выбор данных ионов металлов обусловлен их токсичностью и присутствием в различных сточных водах, а также их переменной валентностью, что обуславливает интерес к ферритам данных металлов в качестве гетерогенных Фентон-подобных катализаторов.

Наночастицы $MgFe_2O_4$ (образец $MgFe$), синтезированные глицин-нитратным методом [22], и образцы после адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} были использованы в качестве Фентон-подобных катализаторов в реакции окислительной дегградации красителя метиленового голубого в присутствии H_2O_2 . Металл-модифицированные катализаторы получали путем адсорбции из соответствующих водных растворов MCl_2 с начальными концентрациями металлов 10^{-4} и 10^{-2} М ($MgFe$ -М-4, $MgFe$ -М-2). В ходе адсорбции навеска $MgFe$ 0,040 г выдерживалась в течение 120 мин в аликвоте 10,0 мл раствора ($V/m = 250$ мг/л; pH 5,0). Выбор концентраций основан на ранее определенных начальной и конечной точках изотерм адсорбции [22]. Установлено, что при концентрации ионов металлов 10^{-2} М достигается предельная адсорбционная емкость ионов металлов. pH водных растворов контролировали с помощью pH-метра 340i ($\pm 0,02$) (*Mettler Toledo*, США). После адсорбции образцы отделяли от раствора центрифугированием при 5000 об/мин в течение 3 мин. Для определения остаточной концентрации ионов растворы анализировали с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на *iCAP 6300* (*Thermo Electron Corporation*, США). Количество адсорбированных ионов металлов (q_e , мг/г) катализаторами рассчитывали по формуле (3.1):

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) V, \quad (3.1)$$

где m – масса навески феррита магния, г; V – объем раствора, л; C_i и C_e – начальная и равновесная концентрации ионов металлов, мг/л.

Определение фазового состава синтезированных катализаторов осуществляли методом РФА на рентгеновском дифрактометре *ADVANCE D8 (Bruker, Германия)*. Параметр a кристаллической решетки и оценку размеров частиц рассчитывали по формуле Шеррера [23]. Морфологию поверхности изучали методом СЭМ на микроскопе *JSM-5610 LV (JEOL, Япония)* (давление – 10 Па, ускорение электронов – 20 кВ). Размеры частиц исследовали методом ПЭМ на микроскопе *HITACHI 7700*. Для ПЭМ анализа наночастицы $MgFe_2O_4$ диспергировали в этаноле с последующей 20-минутной УЗ обработкой. Затем каплю суспензии осаждали на медной сетке с углеродным покрытием (толщина углеродной пленки 3 нм, 400 меш). Адсорбционные свойства и текстуру образцов оценивали из изотерм адсорбции-десорбции азота (–196 °С), измеренных объемным методом на анализаторе удельной поверхности и пористости *Micromeritics-Tristar II Plus*. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ ($A_{БЭТ}$). Адсорбционный объем пор ($V_{sp\ ads}$) и средний диаметр пор ($D_{sp\ ads}$) рассчитывали методом одной точки. Адсорбционную кумулятивную площадь поверхности пор диаметром 1,7–300 нм (A_{BJHads}), адсорбционный кумулятивный объем пор (V_{BJHads}), средний адсорбционный диаметр пор (D_{BJHads}), дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам ($dV/d\log D$) рассчитывали методом Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ, ВЖН).

Каталитический эксперимент проводили при температуре 20 °С и естественном освещении. Степень деструкции красителя метиленового голубого (МГ) оценивалась с использованием сканирующего спектрофотометра *SP-8001 (Metertech, Тайвань)* с определением максимума абсорбции при характеристической для метиленового голубого длине волны $\lambda = 664$ нм. Во всех экспериментах растворы МГ после добавления катализаторов выдерживали в темноте в течение 30 мин до достижения адсорбционного равновесия.

Для изучения влияния концентрации катализатора в аликвоты 50,0 мл раствора красителя ($C = 10$ мг/л, pH 6,0) помещали образец $MgFe$ при концентрациях 0,2, 0,5, 1,0 г/л. Затем в раствор вносили H_2O_2 ($C = 20$ ммоль/л) и отбирали пробы через 0, 5, 10, 20, 30 мин для последующего анализа. Определение оптимальной концентрации H_2O_2 , как прекурсора OH^\bullet радикалов, проводили при концентрациях 10, 20 и 30 ммоль/л. К аликвоте 50,0 мл красителя ($C = 10$ мг/л, pH 6,0) вносили 25 мг катализатора $MgFe$ с заданной концентрацией H_2O_2 . Для определения оптимального pH раствора каталитической дегградации МГ образец $MgFe$ с содержанием 0,5 г/л и концентрацией H_2O_2 20 ммоль/л помещали в 50,0 мл раствора красителя ($C = 10$ мг/л) при pH 4,0, 6,0 и 8,0.

После определения оптимальных условий катализа для исходного образца $MgFe$, была исследована каталитическая активность модифицированных образцов $MgFe$ -М-4, $MgFe$ -М-2, которые помещали в аликвоты 50,0 мл раствора МГ ($C = 10$ мг/л, pH 6,0). После добавления H_2O_2 ($C = 20$ ммоль/л) отбирали

пробы через 0, 5, 10, 20, 30 мин для последующего анализа на сканирующем спектрофотометре.

Во всех экспериментах степень деструкции (α , %) красителя рассчитывалась по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_0}{C_t} \cdot 100 \%, \quad (3.2)$$

где C_0 – начальная концентрация МГ, мг/л; C_t – концентрация МГ через время t , мг/л; t – время, мин.

В соответствии с литературными данными реакция фотокаталитической деструкции органических загрязнителей наиболее достоверно описывается уравнением псевдо-первого порядка [17, 24] и подчиняется кинетике Ленгмюра–Хиншельвуда [25]. Кажущаяся константа скорости k' была найдена графическим методом из зависимости в линейных координатах $-\ln(C/C_0)$ vs t , полученной из уравнения (3.3):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k't. \quad (3.3)$$

Механизм реакции Фентона можно установить путем оценки реакционной способности радикалов, принимающих участие в основных превращениях. Известно [26], что в реакции деградации органических соединений наибольшее влияние оказывают следующие реакционно-активные частицы $O^{\bullet 2-}$, h^+ и OH^{\bullet} . Для оценки их вклада в деструкцию красителя использовались различные «ловушки», которые вносили в модельные растворы 50 мл перед добавлением реагента H_2O_2 . В качестве «ловушки» для радикалов $O^{\bullet 2-}$ выступал гидрохинон (50 мкл 0,1 М $C_6H_4(OH)_2$), для h^+ – оксалат аммония (50 мкл 0,1 М $(NH_4)_2C_2O_4$) и для OH^{\bullet} – изопропанол (100 мкл C_3H_7OH) [27, 28]. Исследования проводились в оптимальных условиях: $C(МГ) = 10$ мг/л, pH 6,0, концентрация катализатора 0,5 г/л, $C(H_2O_2) = 20$ ммоль/л. Для описания кинетики деградации МГ в присутствии «ловушек» радикалов были рассчитаны кажущиеся константы скорости k' .

Образец катализатора MgFe представляет собой феррит магния $MgFe_2O_4$ с низкой степенью кристалличности. Рентгенограммы на рис. 3.1 показывают, что адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} образцом MgFe приводит к увеличению интенсивности пиков, характерных для фазы $MgFe_2O_4$. Это свидетельствует о повышении степени кристалличности образцов. Рассчитанный параметр a кристаллической решетки для образцов MgFe-М составляет 8,360–8,370 Å, что очень близко к справочному значению для $MgFe_2O_4$ (8,370 Å). В то же время параметр a кристаллической решетки для исходного MgFe составляет 8,393 Å, что свидетельствует о наличии дефектов в кристаллической структуре. Размер кристаллитов для образцов MgFe и MgFe-М, рассчитан-

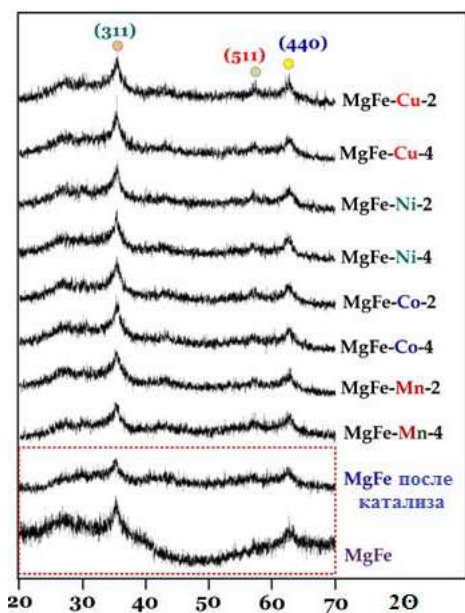


Рис. 3.1. Рентгенограммы исходного образца катализатора MgFe_2O_4 и после адсорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

22,1 нм (рис. 3.3). Полученные результаты отличаются от рассчитанных по формуле Шеррера. Известно, что формула Шеррера дает заниженный результат, поскольку наблюдаемые на рентгенограммах уширения пиков связывается с искажениями и дефектами кристаллической решетки.

Таблица 3.1. Физико-химические свойства образцов катализаторов на основе феррита магния

Образец	q_e , мг/г	Текстурные характеристики			Параметры кристаллической решетки	
		$A_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	$D_{sp\ des}$, нм	a , Å	d , нм
MgFe	—	14	0,075	11	8,393	8,2
MgFe-Mn-4	1,36	18	0,095	21	8,373	8,9
MgFe-Mn-2	85,7	15	0,083	21	8,373	8,1
MgFe-Co-4	1,45	17	0,075	22	8,373	8,3
MgFe-Co-2	136	25	0,031	18	8,367	8,2
MgFe-Ni-4	1,28	16	0,094	5	8,380	8,2
MgFe-Ni-2	52,4	16	0,091	24	8,377	8,3
MgFe-Cu-4	1,52	14	0,036	23	8,364	8,2
MgFe-Cu-2	29,3	17	0,044	10	8,366	8,2

Хорошо известно, что протекание Фентон реакции сильно зависит от выбора условий, таких как концентрация катализатора, pH раствора, концентрация окислителя и загрязняющих веществ и т. д. Изучение влияния этих факторов

ный по формуле Шеррера, составляет 8,1–8,3 нм, кроме образца MgFe-Mn-4 (8,9 нм) (табл. 3.1).

Как видно из данных табл. 3.1 адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} не оказывает влияния на удельную поверхность $A_{\text{БЭТ}}$ (14–18 мг/г), объем пор $V_{sp\ des}$ (0,038–0,044 см³/г) и средний размер пор $D_{sp\ des}$ (10–11 нм) образца MgFe. Следует отметить, что для MgFe-Co-2 удельная поверхность $A_{\text{БЭТ}}$ составила 25 мг/г и объем пор $V_{sp\ des} = 0,065$ см³/г, что, может быть обусловлено высоким сродством образца MgFe по отношению к ионам Co^{2+} ($q_e = 136$ мг/г). Исходный образец MgFe является мезопористым и характеризуется мономодальным распределением пор по размерам (рис. 3.2).

Согласно данным СЭМ и ПЭМ, все образцы MgFe и MgFe-M-2 имеют вид высокодисперсных сферических агломератов с размером частиц от 14,7 до

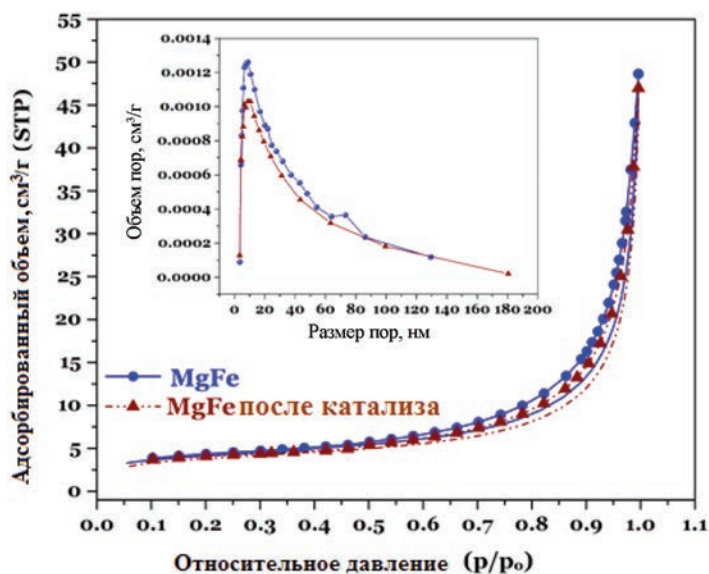


Рис. 3.2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами феррита магния до и после каталитического теста

позволяет определить условия, при которых достигается наиболее высокая эффективность окисления органических поллютантов.

Так, в начале реакции с увеличением концентрации катализатора степень деструкции C/C_0 красителя МГ сильно возрастает. Однако при дальнейшем протекании реакции угол наклона кривых для всех модельных растворов сильно уменьшается и, как следствие, снижается скорость реакции. Таким образом, через 10 мин после начала реакции соотношение C/C_0 составляет 0,46, 0,25, и 0,07, а через 30 мин – 0,14, 0,05, и 0,02 при концентрации катализатора 0,2, 0,5 и 1,0 г/л соответственно. При содержании катализатора 0,5 и 1,0 г/л за равный промежуток времени (30 мин) краситель МГ полностью обесцвечивается. Так, в последующих реакциях концентрация катализатора 0,5 г/л была выбрана как оптимальная (рис. 3.4, а).

Важным условием протекания Фентон реакции является величина pH среды, от которой зависит скорость генерации OH^\bullet радикалов. В обзорах [27–29] описано, что наилучшим образом OH^\bullet радикалы образуются в кислой среде. Данное явление подтверждается результатами, представленными на рис. 3.4, б для pH 4,0. С возрастанием pH окислительный потенциал OH^\bullet радикалов уменьшается, а следовательно, снижается и их окислительная способность. Кроме того, в щелочной среде ускоряется реакция разложения H_2O_2 с образованием O_2 и H_2O [30]. На рис. 3.4, б показано, что несмотря на интенсивное протекание реакции на начальном этапе при pH 4,0, через 30 мин для всех модельных растворов достигается близкая степень деструкции красителя 92–95 %. Это свидетельствует о высокой эффективности катализатора MgFe в широком

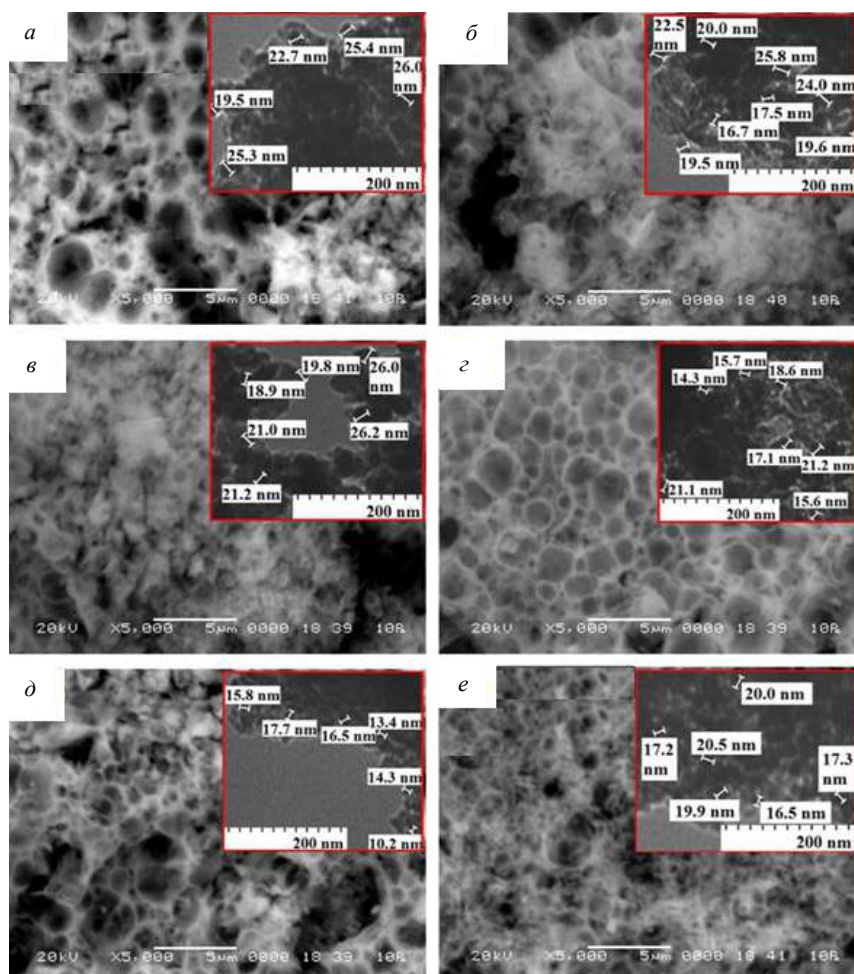


Рис. 3.3. СЭМ ($\times 5000$) и ПЭМ ($\times 50,000$) изображения образцов катализаторов: *a* – MgFe, *б* – MgFe-Mn-2, *в* – MgFe-Co-2, *г* – MgFe-Ni-2, *д* – MgFe-Cu-2 и *е* – MgFe после каталитического теста

диапазоне pH, что позволяет избежать дополнительной корректировки значения pH путем подкисления очищаемых вод и, как следствие, образования нежелательных кислых сточных вод [31]. Дальнейшие исследования каталитической деструкции красителя проводились в условиях близких к нейтральным pH 6,0.

Влияние концентрации H_2O_2 на эффективность каталитической деструкции красителя можно оценить из данных на рис. 3.4, в. Так, с увеличением концентрации H_2O_2 скорость реакции сильно возрастает на начальном этапе и через 30 мин для всех модельных растворов достигается практически полная деструкция красителя (94–96 %) во всем диапазоне концентраций H_2O_2 от 10 до 30 ммоль/л. В качестве оптимальной для последующих эксперимен-

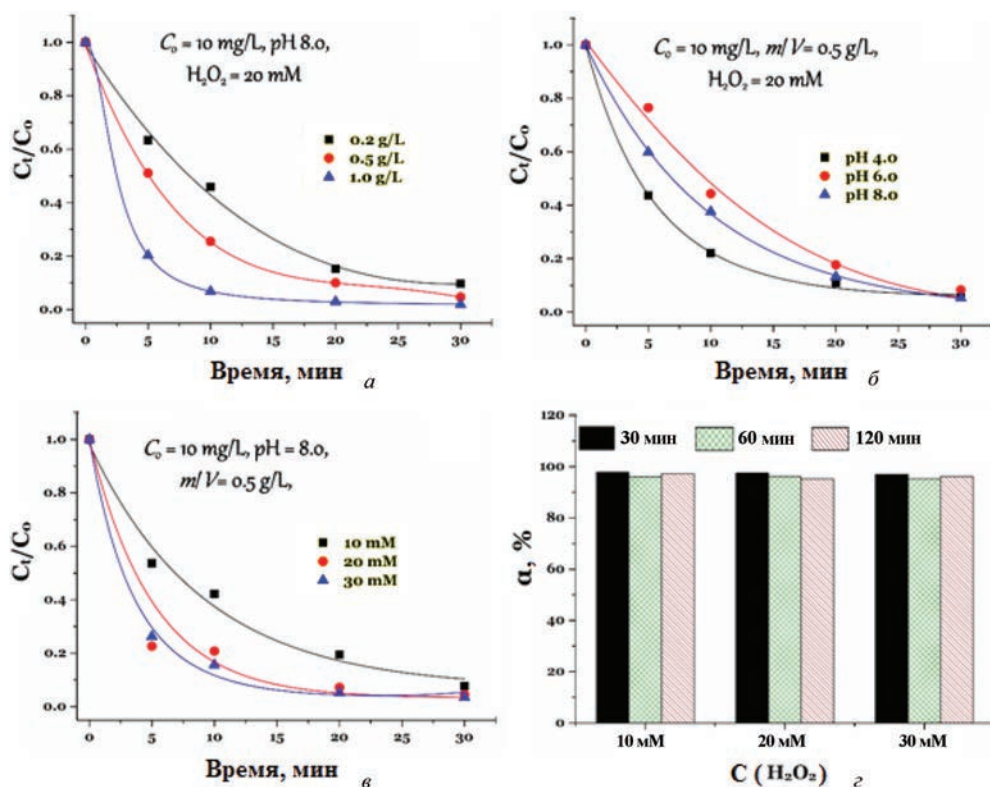


Рис. 3.4. Влияние а – концентрации катализатора MgFe, б – pH раствора и в – концентрации H_2O_2 на кинетику деструкции, г – степень минерализации красителя

тов выбрана концентрация H_2O_2 20 ммоль/л, позволяющая достигнуть высокой степени деструкции МГ без перерасхода реагента. Важно отметить и высокую степень минерализации красителя (96–98 %), которая достигается уже через 30 мин реакции.

В табл. 3.2 приведено сравнение эффективности деструкции различных органических соединений в присутствии ферритов металлов. Так, синтезированный катализатор MgFe обладает сопоставимой каталитической активностью и в отличие от описанных в литературе ферритов переходных металлов может эффективно использоваться для очистки водных сред в отсутствие источника видимого света или УФ-облучения.

При оптимальных условиях образец MgFe показал полную деградацию красителя МГ через 30 мин. Адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} вне зависимости от концентрации исходного раствора MCl_2 снижает каталитическую активность исходного MgFe (рис. 3.5, а и б). Для детального исследования механизма каталитического окисления МГ в присутствии полученных образцов были построены кинетические зависимости в линейных координатах и рассчитаны кажущиеся константы скорости k' .

Т а б л и ц а 3.2. Каталитические свойства различных ферритов металлов

Образец	C_0 , мг/л	$C_{\text{кат.}}$, г/л	pH	T , °C	H_2O_2 , mM	Облучение	t , мин	α , %	Источник
Imidachlorid									
CuFe_2O_4	10	0,3	3,0	30	40	—	300	100	[23]
Methylene blue dye									
CoMnFeO_4	15	0,02	2,0	—	—	400 W Hg лампа	20	99	[33]
MgFe_2O_4	10	0,5	8,0	20	20	Естественный свет	30	95	Данная работа
Remazol Black 5									
CoFe_2O_4	50	0,5	2,5	20	8,8	150 W Xe лампа	30	96	[32]
CuFe_2O_4	50	0,5	2,5	20	8,8		15	95	
NiFe_2O_4	50	0,5	2,5	20	8,8		30	97	
ZnFe_2O_4	50	0,5	2,5	20	8,8		15	95	
Remazol Turquoise Blue									
CoMnFeO_4	60	0,02	2,0	—	—	400 W Hg лампа	30	99	[33]

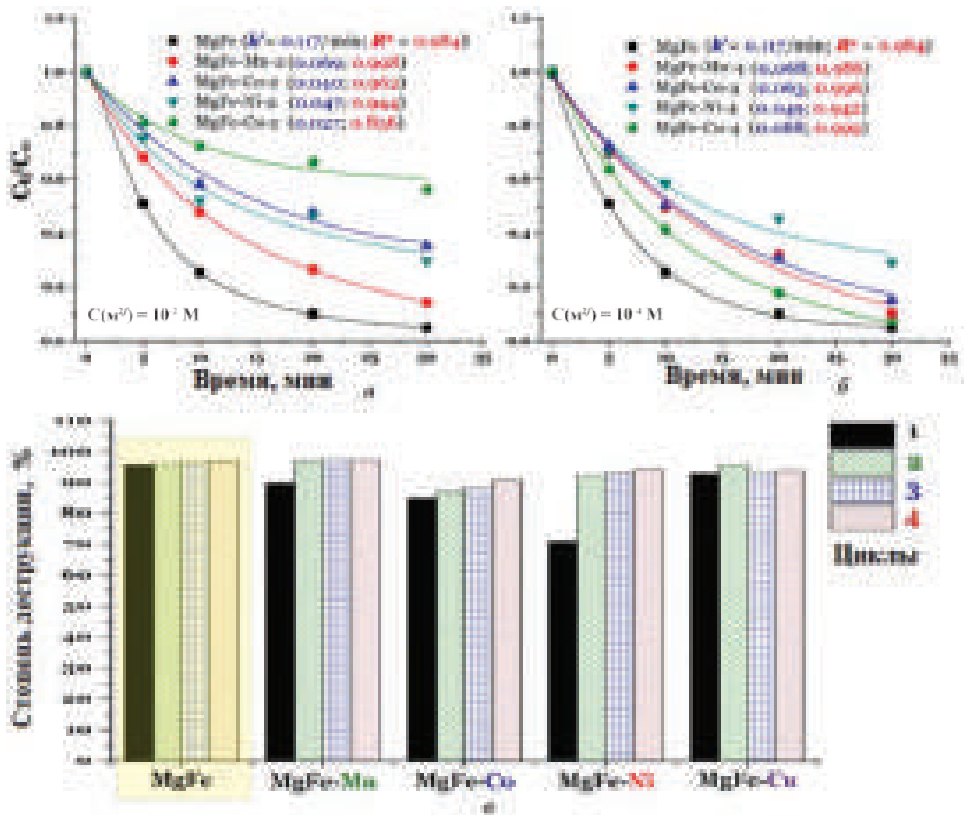


Рис. 3.5. Кинетика разрушения метиленового голубого (а, б) на образцах катализаторов феррита магния и эффективность разрушения красителя (в) в каталитических циклах

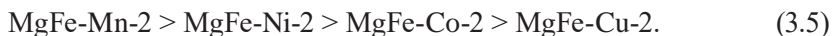
Показано, что деструкция красителя в присутствии катализаторов MgFe и MgFe-M описывается уравнением псевдо-первого порядка, что подтверждается значениями коэффициентов аппроксимации ($R^2 > 0,95$), за исключением образцов MgFe-Cu-2 и MgFe-Ni-4,2 (рис. 3.5). Так, с увеличением количества адсорбированного металла каталитическая активность образцов снижается незначительно. Вероятно, это обусловлено блокированием Fe-содержащих активных центров, участвующих в образовании гидроксильных радикалов, в результате взаимодействия поверхностного слоя S–OH феррита магния с ионами металлов с образованием связи $SO-M^+$ [16, 21].

Гетерогенный Фентон катализ основан на частичном высвобождении ионов железа из октаэдрических пустот, которые могут легко занимать адсорбированные ионы переходных металлов, расположенные в приповерхностном слое. Кроме того, ионы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} могут быть инициаторами или ингибиторами каталитической реакции, участвуя в генерировании или захвате реакционно-активных OH^\bullet радикалов. Все описанные факторы оказывают комплексное воздействие на эффективность деструкции МГ.

По увеличению каталитической активности образцы MgFe-M-4 можно расположить в ряд:



а образцы с максимально высоким содержанием адсорбированных ионов переходных металлов MgFe-M-2 образуют другой ряд:

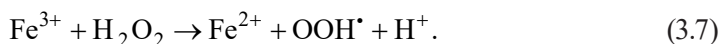
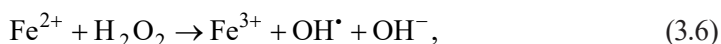


Инверсия в рядах активности в зависимости от содержания адсорбированных металлов может быть обусловлена различной подвижностью ионов переходных металлов при достижении максимальной адсорбционной емкости MgFe, так и их различной активностью в участии разложения H_2O_2 с образованием OH^\bullet радикалов.

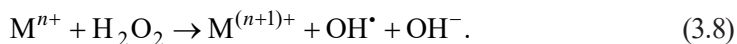
Важным свойством катализатора является сохранение его эффективности в течение длительного применения. На рис. 3.5, в показано, что в 4 циклах катализа для образцов MgFe-M-4 характерно полное восстановление их каталитической активности на уровне 100 ± 5 %. Обнаружено, что степень деструкции красителя для образца MgFe-Ni-4 в первом цикле катализа составила 71 %, а в последующих – 92–94 %. Это свидетельствует об улучшении каталитической активности MgFe-M-4 и требует дополнительного исследования.

С целью определения стабильности катализатора образец MgFe после каталитической реакции деструкции красителя анализировали методами РФА, СЭМ, ПЭМ и адсорбции-десорбции азота. На рентгенограмме (см. рис. 3.1) для MgFe после каталитического теста наблюдается увеличение интенсивности пиков, характерных для фазы феррита магния. На рис. 3.2 и 3.3 показано, что для образца катализатора MgFe в процессе каталитической реакции отсутствуют изменения в морфологии и адсорбционных свойствах по сравнению с исходным образцом, а размер частиц находится в диапазоне 16,5–20,5 нм.

Феррит магния имеет инверсионную структуру ($x = 0,9$) шпинели с формулой $(\text{Mg}_{0,1}^{2+}\text{Fe}_{0,9}^{3+})[\text{Mg}_{0,9}^{2+}\text{Fe}_{2-1,1}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$, где в круглых скобках указаны катионы, занимающие тетраэдрические A пустоты, а в квадратных – октаэдрические B [34]. Известно, что в структуре феррита ионы металлов в A пустотах каталитически неактивны, в отличие от ионов в B пустотах [35, 36]. Это объясняется тем, что октаэдрические пустоты расположены исключительно на поверхности ферритов. Кроме того, большое расстояние между B -катионами способствует их взаимодействию с молекулами H_2O_2 [37]. Таким образом, каталитическая активность MgFe зависит от нахождения Fe^{3+} в B пустотах. В Фентон-реакции ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} имеют большое значение в образовании гидроксильных радикалов OH^\bullet , как показано в уравнениях (3.6) и (3.7) [17, 38, 39].



Ионы переходных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}), адсорбированные образцом MgFe , как было отмечено выше, также могут принимать участие в образовании OH^\bullet радикалов (3.8) [17, 38]:



Следует отметить, что основной вклад в образование реакционно-активных частиц и, как следствие, деструкцию красителя вносят именно подвижные катионы Fe^{3+} и M^{2+} , расположенные в приповерхностном слое феррита магния. Анализ модельных растворов после катализа позволил оценить устойчивость металл-модифицированных образцов (табл. 3.3). Рассчитанная величина $Q(\text{M}^{2+})$ показывает удельное количество десорбировавшихся ионов M^{2+} из катализатора в раствор, а величина $Q(\text{M}^{2+})/q_e(\text{M}^{2+})$ 100 % – соотношение адсорбированных и выделившихся ионов (табл. 3.3).

С возрастанием подвижности ионов каталитическая активность образцов увеличивается. По увеличению концентраций ионов Fe^{3+} и M^{2+} в модельных растворах образцы MgFe-M-4 можно расположить в ряд:



а образцы MgFe-M-2 :

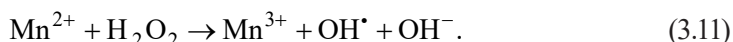


Исключения из общей тенденции объясняются воздействием на катализ других факторов, например, фотокаталитическое генерирование пар e^-/h^+ . Среди металл-модифицированных образцов MgFe-Cu-4 самый неустойчивый катализатор ($Q(\text{M}^{2+}) / q_e(\text{M}^{2+})$ 7,87 %) с наиболее близкой кажущейся константой скорости k' ($0,088 \text{ мин}^{-1}$) к исходному MgFe ($0,117 \text{ мин}^{-1}$). Резкое снижение каталитической активности для MgFe-Cu-2 ($k' = 0,027 \text{ мин}^{-1}$) по сравнению MgFe-Cu-4 требует дополнительного исследования.

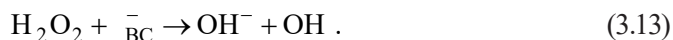
Таблица 3.3. Выделение ионов металлов в раствор в процессе каталитической деструкции красителя

Образец	Концентрация ионов металлов в растворе			$Q(M^{2+})$, мг/г	$Q(M^{2+})/q_c(M^{2+})$, %
	M^{2+} , мг/л	Fe^{3+} , мг/л	Mg^{2+} , мг/л		
MgFe-Mn-4	0,01	0,65	2,59	0,02	1,47
MgFe-Mn-2	2,76	0,56	1,31	5,52	6,44
MgFe-Co-4	0,01	0,37	1,39	0,02	1,38
MgFe-Co-2	0,03	0,38	2,01	0,06	0,04
MgFe-Ni-4	0,03	0,29	1,54	0,06	4,69
MgFe-Ni-2	0,30	0,32	2,46	0,60	1,14
MgFe-Cu-4	0,06	0,37	1,86	0,12	7,87
MgFe-Cu-2	0,32	0,26	3,13	0,64	2,18

Из данных табл. 3.3 видно, что при использовании образца MgFe-Mn-2 в раствор высвобождается значительное количество ионов Mn^{2+} (2,76 мг/л), сильно превышающее количество ионов Fe^{3+} (0,56 мг/л). Можно предположить, что ионы Mn^{2+} имеют большее значение в образовании гидроксильных радикалов OH^\bullet , чем ионы Fe^{3+} , что подтверждают рассчитанные потенциалы ΔE^0 для уравнений (3.6) и (3.11), равные 1,15 и 1,98 В соответственно. Однако более низкая константа скорости в присутствии MgFe-Mn-2 ($k' = 0,069 \text{ мин}^{-1}$) по сравнению с исходным образцом MgFe ($k = 0,117 \text{ мин}^{-1}$) объясняется связыванием поверхностных (S) железосодержащих активных центров с образованием связи $SO-Mn^+$:



Поскольку деструкция красителя происходит в условиях видимого света (BC), то на поверхности генерируется пара электрон/дырка (e_{BC}^- / h_{BC}^+), которая также участвует в образовании гидроксильных радикалов OH^\bullet (3.12) и (3.13) [40]:



На рис. 3.6 представлены результаты каталитического эксперимента с использованием «ловушек» радикалов. Рассчитанные кажущиеся константы скорости k' показали, что основной вклад в деградацию красителя вносят OH^\bullet радикалы и дырки h_{BC}^+ .

Как указано выше, каталитическая активность образцов MgFe-M-2 и MgFe-M-4 повышалась с увеличением подвижности ионов Fe^{3+} и Mg^{2+} в кристаллической решетке и ранее адсорбированных ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} катализатором MgFe. Это может быть вызвано конкурирующей адсорбцией МГ

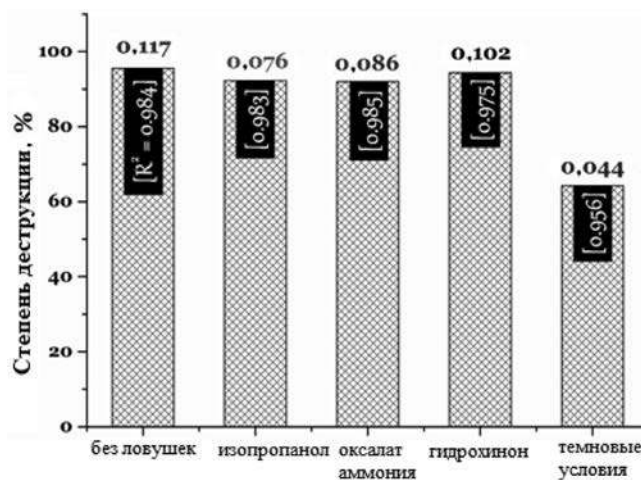


Рис. 3.6. Степень деструкции метиленового голубого и кажущаяся константа скорости k' (мин^{-1}) в присутствии «ловушек»

и дальнейшей десорбцией ионов металлов. Анализ адсорбции из многокомпонентного раствора был проведен для оценки конкурирующего адсорбционного поведения между МГ и ионами металлов на катализаторе MgFe. Адсорбцию проводили при pH 5,0, что близко к естественному значению pH многокомпонентного раствора. Это помогает избежать образования нерастворимых гидроксидов металлов при более высоких значениях pH. В результате процесс адсорбции всех компонентов из многокомпонентного раствора может быть удовлетворительно описан уравнением псевдо-второго порядка ($R^2 = 0,98\text{--}0,99$) (рис. 3.7, e).

Показано, что наибольшее значение k_2 (0,374 г/мг·мин) получено для адсорбции МГ. Важно, что как для однокомпонентных, так и для многокомпонентных растворов степень адсорбции красителя варьировалась от 97 до 98 % (рис. 3.7, a). Это свидетельствует о том, что частичная десорбция ионов металлов связана с интенсивной адсорбцией МГ.

Примечательно, что образец MgFe продемонстрировал наибольшее сродство к ионам Co^{2+} среди изученных ионов металлов [28]. Это явление объясняет высокую эффективность удаления Co^{2+} из многокомпонентного раствора, как показано на рис. 3.7, в, и низкую концентрацию ионов Co^{2+} в растворе ($C_{\text{равн}} = 0,03$ мг/л) после катализа для образца MgFe-Co-2. Первичное заполнение активных центров феррита магния красителем привело к снижению эффективности удаления других металлов или их частичной десорбции в приповерхностный слой, что было очевидно для ионов Mn^{2+} (рис. 3.7, б). Результаты согласуются с интенсивным выщелачиванием ионов Mn^{2+} ($C_{\text{равн}} = 2,76$ мг/л) из образца MgFe-Mn-2 в модельный раствор в ходе каталитического теста.

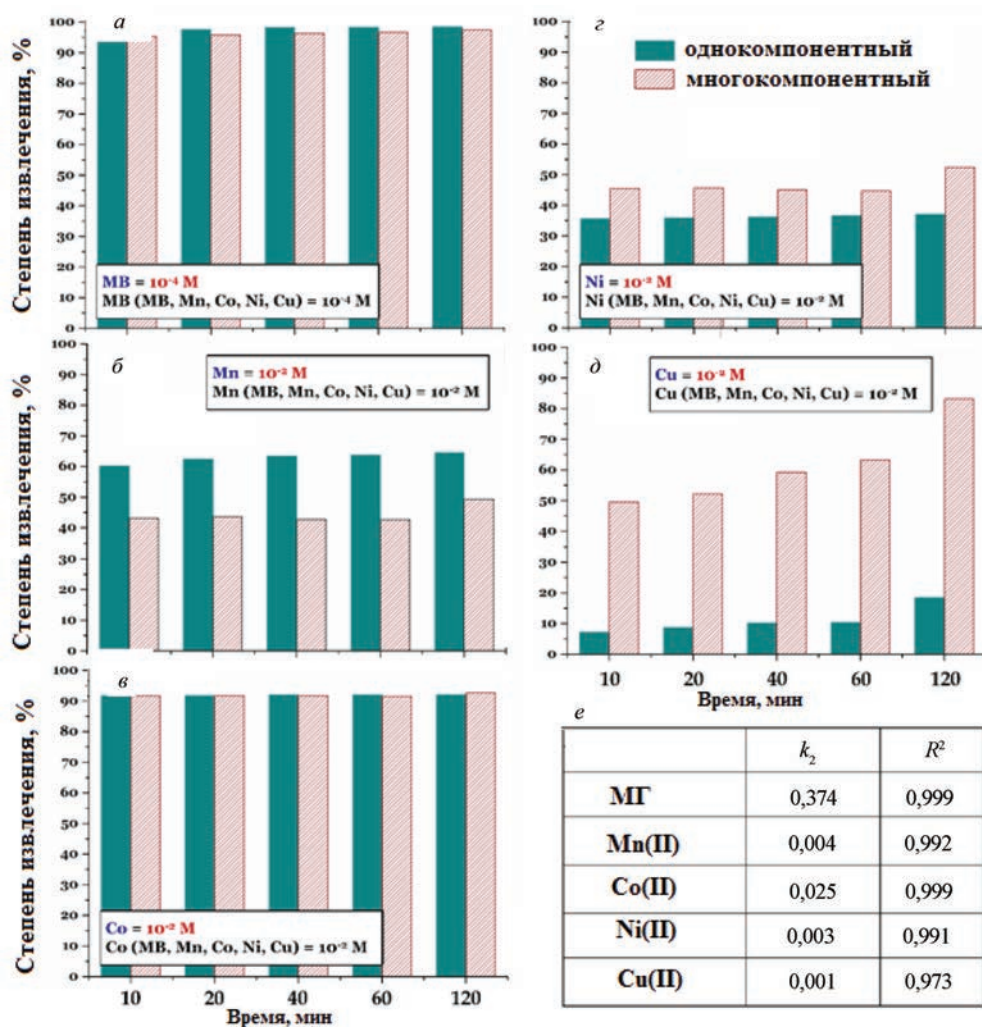


Рис. 3.7. Эффективность адсорбции (а) МГ, б–д – ионов металлов (Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺) из одно- и многокомпонентных растворов (pH 5,0); е – кажущаяся константа псевдо-второго порядка k_2 (г/мг мин) при адсорбции из многокомпонентного раствора

Эффективность удаления ионов Ni²⁺ (52 %) и Cu²⁺ (83 %) из многокомпонентного раствора была выше, чем у соответствующих однокомпонентных растворов (37 и 18 % соответственно), что, вероятно, связано со специфической адсорбцией этих ионов металлов в присутствии красителя МГ (рис. 3.7, д и е). Данные табл. 3.2 указывают на незначительную десорбцию ионов Ni²⁺ и Cu²⁺ во время катализа ($C_{\text{равн}} = 0,30$ мг/л). Таким образом, результаты конкурирующей адсорбции из многокомпонентных растворов полностью согласуются со стабильностью модифицированных ионами металлов образцов в ходе каталитической реакции.

3.2. Каталитическая очистка водных растворов от фармацевтически активных соединений

В настоящее время фармацевтически активные соединения (ФАС) и их метаболиты повсеместно обнаруживаются в сточных, грунтовых, поверхностных водах и даже в питьевой воде, представляя большую угрозу здоровью людей и водной экосистеме [41, 42]. Обладая высокой стабильностью, низкой летучестью, аккумулятивными и мутагенными свойствами, загрязнение антибиотиками, гормональными и нестероидными противовоспалительными препаратами приводит к необратимым негативным последствиям для человека и окружающей среды. Основными источниками загрязнения окружающей среды данными поллютантами являются сельское хозяйство, сточные воды фармацевтических предприятий, захоронение мусора и др. Многие ФАС полностью не разрушаются в процессе метаболизма людьми и животными и обнаруживаются в бытовых и сельскохозяйственных стоках [43, 44].

Несмотря на токсикологические исследования побочных эффектов лекарств на здоровье человека и животных, потенциальные экологические последствия фармацевтического производства лишь в 2000-х годах стали темой научных интересов [45]. О присутствии ФАС в сточных и поверхностных водах было сообщено еще в 1970-е годы в США, что в то время не вызвало особого беспокойства [46]. Позже было обнаружено, что даже незначительные количества метаболитов ФАС влияют на окружающую среду и живые организмы [41]. Непрерывное увеличение численности населения за прошедшие несколько десятилетий, его заметное старение во многих странах, глобализация и рост инвестиций в здравоохранение привели к существенному повышению использования фармацевтических препаратов [47]. Важно отметить, что большинство лекарственных средств не удаляются в процессе очистки сточных и бытовых вод, вследствие низкой эффективности очистных сооружений в процессах удаления ФАС и их метаболитов [48]. Это обуславливает актуальность разработки новых материалов и технологий очистки природных и сточных вод.

Наиболее высокую эффективность в решении вышеуказанной задачи обеспечивает применение адсорбционных и каталитических методов. В первом случае следует учитывать важность обеспечения регенерации отработанных адсорбентов для их многократного применения, а также необходимость утилизации неизбежно образующихся регенерационных вод с высоким содержанием токсичных ФАС. Это обуславливает целесообразность использования адсорбентов при очистке водных сред с низкими (мкг/л) и следовыми (нг/л) концентрациями извлекаемых поллютантов [49].

Каталитическая деструкция органических соединений, устойчивых к химическому и биологическому разложению, в том числе и ФАС, является одним из наиболее перспективных методов их удаления. В связи с чем в последние два десятилетия ведутся активные исследования по разработке и применению

Advanced Oxidation Processes (AOP), которые предполагают использование химически стабильных, нетоксичных и высокоактивных к широкому спектру органических загрязнителей каталитических систем на основе наноразмерных оксидов металлов [50]. При этом значительным преимуществом *AOP* является возможность полной минерализации органических загрязнителей за счет генерирования сильных окислителей на основе кислородсодержащих реакционно-активных частиц, преимущественно OH^\bullet радикалов.

3.2.1. Закономерности окислительной деструкции ибупрофена

Ибупрофен (*IBP*) – нестероидный противовоспалительный препарат, который широко используется для лечения лихорадки, боли и воспаления при незначительных травмах. *IBP* был первым представителем производных пропионовой кислоты, введенных в 1969 г. Он используется как обезболивающее и жаропонижающее средство для взрослых и детей. *IBP* был оценен как самый безопасный обычный нестероидный противовоспалительный препарат системами отчетности о спонтанных побочных реакциях на лекарственные средства в Великобритании [51]. Высокое годовое потребление составляет около 200 т в год, а низкая конверсия *IBP* в метаболиты в организме человека приводит к присутствию производных *IBP* на очистных сооружениях, в поверхностных водах и даже в питьевой воде [52]. Попадание *IBP* в окружающую среду приводит к значительным негативным последствиям. На муниципальной станции очистки сточных вод обычные процессы очистки воды, такие как коагуляция/флокуляция, фильтрация и биологическая очистка, не позволяют эффективно удалять фармацевтические препараты и средства личной гигиены, что свидетельствует о важности разработки новых методов удаления этих продуктов из водных объектов [53, 54].

Адсорбция, сонолиз и окисление соно-Фентона, фотокаталитическое окисление, некаталитическое и каталитическое озонирование, *Advanced Oxidation Prozesse* на основе персульфата и гетерогенные процессы Фентона широко используются для удаления *IBP* из сточных вод. Применение вышеупомянутых методов ограничено их техническими или экономическими недостатками. Таким образом, методы адсорбции хорошо подходят для удаления следовых количеств фармацевтических препаратов и очистки относительно небольших объемов воды. В противном случае регенерация адсорбента требует уничтожения адсорбированных токсичных лекарственных препаратов или их метаболитов [55]. Электрохимическое окисление и озонирование относятся к методам с высоким энергопотреблением, что не всегда экономически целесообразно. Кроме того, эти методы характеризуются образованием больших количеств продуктов окисления, которые более токсичны, чем оригинальные фармацевтические препараты [56, 57].

Несмотря на их привлекательность в лабораторных условиях, фотокаталитические методы не находят широкого применения в промышленных мас-

штабах [58, 59]. Это связано с их высокой чувствительностью к мутности сточных вод, сложностью конструкции каталитических реакторов, обеспечивающих необходимые условия для эффективного уничтожения загрязняющих веществ, и необходимостью использования ультрафиолетового облучения для достижения высокой степени минерализации фармацевтических загрязняющих веществ [60, 61].

Чтобы избежать этих недостатков, перспективным решением является применение гетерогенных катализаторов на основе оксидов железа и ферритов металлов [62]. Феррит магния является хорошим кандидатом в качестве эффективного Фентон-подобного катализатора, благодаря сродству к различным загрязнителям [63], высокой каталитической активности в широком диапазоне pH [64] и низкому выщелачиванию ионов металлов [65]. Также феррит магния обладает высоким сродством к неорганическим и органическим загрязнителям, что повышает его каталитическую эффективность за счет концентрирования удаляемых молекул на участках поверхности [66]. В литературе детально описано разложение карбамазепина и ципрофлоксацина [67], бисфенола А [68] и текстильных красителей [69, 70] на Фентон-подобных катализаторах на основе ферритов переходных металлов. Однако применение феррита магния для разложения фармацевтических препаратов все еще мало изучено.

В данной работе наноструктурный феррит магния, полученный золь–гель методом, исследован в качестве гетерогенного Фентон-подобного катализатора деградации *ИБР*. В частности, изучено влияние основных параметров каталитического процесса: концентрации катализатора, концентрации окислителя H_2O_2 и pH раствора для оптимизации деструкции *ИБР*. Также исследованы кинетические закономерности каталитической деструкции *ИБР* методами ВЭЖХ и ТОС анализа для установления степени минерализации *ИБР* [71].

Каталитический эксперимент проводили при температуре 20 °С и естественном освещении. К аликвоте 50,0 мл ибупрофена ($C = 10,0$ мг/л) вносили 25,0 мг катализатора MgFe_2O_4 с заданными pH и концентрацией H_2O_2 . Для установления влияния условий проведения каталитического процесса на эффективность окислительной деструкции ибупрофена варьировали концентрацию катализатора (0,2–1,0 г/л) и H_2O_2 (10,0–30,0 ммоль/л), pH (4,0–8,0) и время контакта (5–40 мин). Во всех экспериментах растворы ибупрофена после добавления катализаторов выдерживали в темноте в течение 30 мин до достижения адсорбционного равновесия. Степень деструкции и минерализации ибупрофена оценивались с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии ВЭЖХ (*LC-20, Shimadzu*) и анализатора общего органического углерода ООУ (*TOC analyzer, Shimadzu*) соответственно.

Кажущуюся константу скорости (k' , мин⁻¹) определяли графическим методом из уравнения псевдо-первого порядка (3.14):

$$\ln(C_0/C) = k't. \quad (3.14)$$

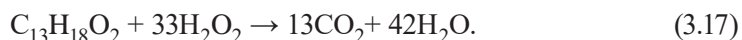
Степень деструкции ($\alpha_{\text{ВЭЖХ}}$, %) и минерализации ($\alpha_{\text{ООУ}}$, %) ибупрофена рассчитывали по уравнениям (3.15) и (3.16):

$$\alpha_{\text{ВЭЖХ}} = (1 - C_0/C_t)100 \%, \quad (3.15)$$

$$\alpha_{\text{ООУ}} = (1 - \text{TOC}_0/\text{TOC}_t)100 \%, \quad (3.16)$$

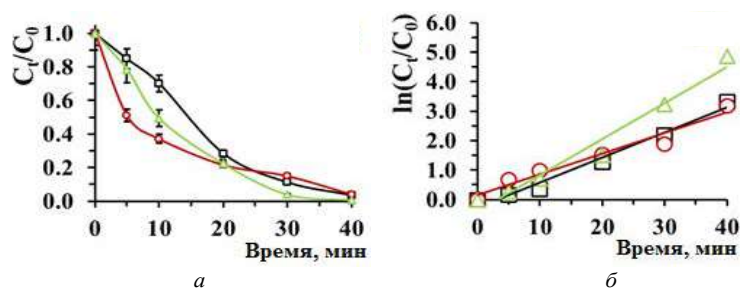
где C_0 и C_t – исходная и в момент времени t концентрация ибупрофена, мг/л; TOC_0 и TOC_t – исходный и в момент времени t общий органический углерод, мгО₂/л; t – время, мин.

Предварительно было проверено, что добавление 10,0–30,0 ммоль/л Н₂О₂ без катализатора не привело к окислению *IBP* (10,0 мг/л) в течение 2 ч. При этом на стадии адсорбции концентрация *IBP* снижалась примерно на 2–10 % в зависимости от концентрации катализатора (0,2–1,0 г/л). Эти изменения концентрации *IBP* были приняты во внимание при расчете данных каталитического окисления. Следует отметить, что предварительная адсорбция является благоприятным процессом для эффективного окисления органических загрязнителей [66]. После этого в суспензию *IBP*/катализатор добавляли необходимое количество Н₂О₂ для начала инициирования каталитического процесса. Для испытания эффективности разложения *IBP* с интервалом 5, 10, 20, 30 и 40 мин отбирали 5,0 мл реакционной суспензии. Жидкую фазу отделяли с помощью центрифуги (модель *Eppendorf 5810R*) со скоростью 5000 об/мин в течение 3 мин. Согласно эмпирической химической реакции, описывающей полную минерализацию *IBP* с использованием Н₂О₂ в качестве окислителя (3.17), стехиометрическое количество Н₂О₂ (1,60 ммоль/л) намного меньше, чем использовалось в каталитических экспериментах:



Использование такого избыточного количества Н₂О₂ может быть обусловлено: 1) низкой эффективностью образования активных кислородсодержащих соединений; 2) низким временем жизни ОН-радикалов; 3) быстрой рекомбинацией образующихся пар дырка–электрон [72]. Выбранный интервал концентрации Н₂О₂ хорошо коррелирует с другими результатами, описанными в литературе для окисления *IBP* в присутствии гетерогенных катализаторов Фентона [73].

Кинетические кривые деструкции *IBP* на наночастицах феррита магния в зависимости от концентрации катализатора показаны на рис. 3.8. Эффективность окисления *IBP* резко возрастала с увеличением концентрации катализатора от 0,2 до оптимального значения 0,5 г/л. Дальнейшее повышение концентрации феррита магния до 1,0 г/л положительно сказалось только в течение 20 мин. Интересно, что в течение 30–40 мин времени каталитической реакции эффективность деструкции *IBP* была одинаковой. Повышение каталитической эффективности зависит от концентрации катализатора и не является линейной. Это согласуется с тем, что концентрация активных каталитических центров на поверхности катализатора в гетерогенном процессе Фентона при



	Концентрация катализатора, г/л		
Псевдо-первый порядок	0,2 —■—	0,5 —●—	1,0 —▲—
k' , мин ⁻¹	0,019	0,070	0,099
R^2	0,981	0,975	0,962

Рис. 3.8. Кинетические кривые (а) и линейные графики (б) в координатах модели псевдо-первого порядка деструкции ИВР в зависимости от концентрации феррита магния

концентрации 0,5–1,0 г/л не ограничивает параметры для получения активных форм кислорода. Это наблюдение согласуется с предыдущими исследованиями деструкции метиленового голубого [66]. По сравнению с гомогенным процессом Фентона, где эффективность катализа зависит от концентрации ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, для гетерогенного процесса Фентона в основном активность катализатора зависит от состояния поверхностных участков $\text{Fe}-\text{OH}$. Это связано с низкой концентрацией ионов железа, перешедших в раствор из феррита магния (менее 0,05 мг/л при концентрации катализатора 1,0 г/л). В то же время более высокие различия в скорости деструкции ИВР на начальной стадии (до 10 мин) для разных концентраций катализатора указывают на участие перешедших в раствор ионов железа в каталитическом процессе.

Основываясь на коэффициенте корреляции (R^2), модель псевдо-первого порядка является наиболее подходящей и достоверно описывающей кинетику каталитической деструкции ИВР на наночастицах феррита магния. Рассчитанные значения кажущейся константы скорости для содержания катализатора 0,2, 0,5 и 1,0 г/л составили 0,019, 0,070 и 0,099 мин⁻¹ соответственно. Большое количество каталитически активных центров для разложения H_2O_2 и образования активных форм кислорода может являться основными факторами положительного влияния увеличения содержания катализатора.

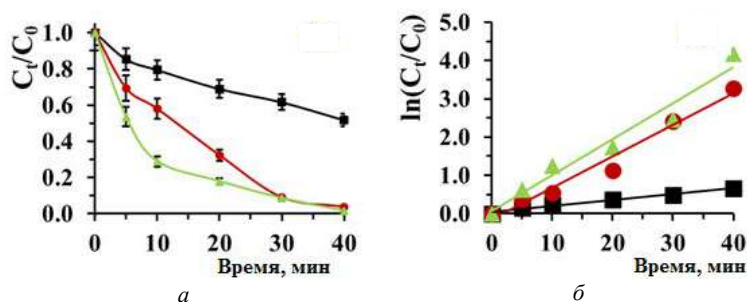
Хорошо известно, что при высокой концентрации H_2O_2 может действовать как ловушка OH^\bullet радикалов (3.18), снижая эффективность каталитической деструкции органических соединений [74, 75]. Поэтому эффективность гетерогенного процесса Фентона возрастает только до достижения оптимальной концентрации H_2O_2 . Для оценки оптимального количества H_2O_2 были проведены испытания на каталитическую деструкцию ИВР при начальной концентрации 10,0, 20,0 и 30,0 ммоль/л.



Согласно рис. 3.9, скорость деградации *IBP* пропорционально увеличилась в диапазоне концентраций H_2O_2 10,0–30,0 ммоль/л. Увеличение концентрации H_2O_2 от 10,0 до 30,0 ммоль/л сопровождается повышением кажущейся константы скорости псевдо-первого порядка от 0,035 до 0,107 мин⁻¹. Следует отметить, что используемые концентрации H_2O_2 значительно превышали стехиометрическое значение, необходимое для полной минерализации *IBP*. Это может быть результатом разложения H_2O_2 без образования OH^\bullet радикалов [76] или образования небольших органических соединений, ингибирующих атаку образующихся реакционно-активных кислородсодержащих частиц [77].

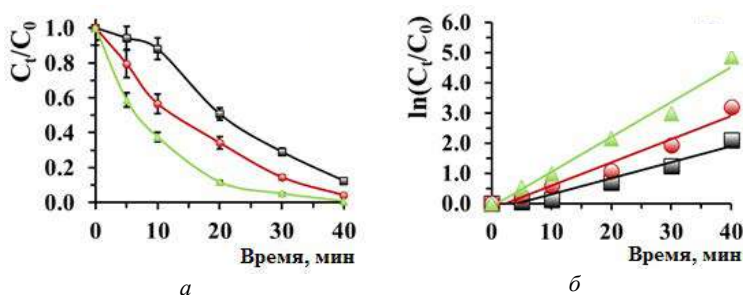
Значение pH раствора является определяющим параметром, который ограничивает эффективность гомогенного Фентон процесса. Это связано с существованием различных форм ионов железа, таких как ионы железа, моно- или полигидроксиядерные комплексы, коллоидные частицы и т. д. Как правило, наибольшая активность гомогенного процесса Фентона достигается при pH 2,8 [78]. Тогда как гетерогенная реакция Фентона может эффективно протекать не только в кислой среде, но и близкой к нейтральной [79]. Влияние pH исследовали при pH 4,0–8,0, в то время как исходный раствор *IBP* имел pH 4,5. Диапазон pH был выбран близким к реальным сточным водам фармацевтических заводов [80].

Наибольшая эффективность деградации *IBP* $k' = 0,082$ и $0,091$ мин⁻¹ была достигнута при pH, близком к нейтральному значению 6,0 и 8,0 (рис. 3.10). Принимая во внимание pK_a (*IBP*) 5,3 (табл. 3.4) и pH_{т.н.з.} феррита магния 6,58, в изученном диапазоне pH *IBP* присутствует в анионной форме, а катализатор



Псевдо-первый порядок	C(H ₂ O ₂), моль/л		
	10,0 —■—	20,0 —●—	30,0 —▲—
k' , мин ⁻¹	0,035	0,062	0,107
R^2	0,954	0,968	0,983

Рис. 3.9. Кинетические кривые (а) и линейные графики (б) в координатах модели псевдо-первого порядка каталитической деструкции *IBP* в зависимости от концентрации H_2O_2



Псевдо-первый порядок	pH		
	4,0	6,0	8,0
$k', \text{мин}^{-1}$	0,063	0,082	0,091
R^2	0,977	0,958	0,967

Рис. 3.10. Кинетические кривые (а) и линейные графики (б) в координатах модели псевдо-первого порядка каталитической деструкции *IBP* в зависимости от pH

имеет отрицательный заряд, что приводит к их электростатическому отталкиванию. Это означает, что активные участки катализатора не блокируются под действием *IBP* и свободны для взаимодействия с H_2O_2 . Аналогичные результаты были получены для деструкции метиленового голубого на феррите магния [66].

Таблица 3.4. Структура и свойства *IBP* [81]

Структура молекулы	CAS N	Формула	Молекулярная масса, г/моль	pK_a	$\log K_{ow}$	Растворимость в воде, мг/л
	15687-27-1	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	206,29	5,3	3,97	21

Как правило, деструкция *IBP* сопровождается образованием различных побочных продуктов. В работе [73] сообщается об образовании 14 продуктов трансформации *IBP* (1-гидрокси-*IBP*, 2-гидрокси-*IBP*, 4-изобутилацетофенон и др.) во время Фентон окисления на Fe-содержащем цеолите. Этот результат коррелирует с низкой степенью минерализации *IBP*, которая составляет менее 0,6 в соответствии с данными ТОС анализа. Для подтверждения эффективности минерализации *IBP* на Фентон катализаторе на основе феррита магния на рис. 3.11 представлены данные ВЭЖХ и ТОС для модельного раствора после 40 мин реакции. Изучено влияние концентрации катализатора, концентрации H_2O_2 и pH растворов на степень деструкции и минерализации *IBP*.

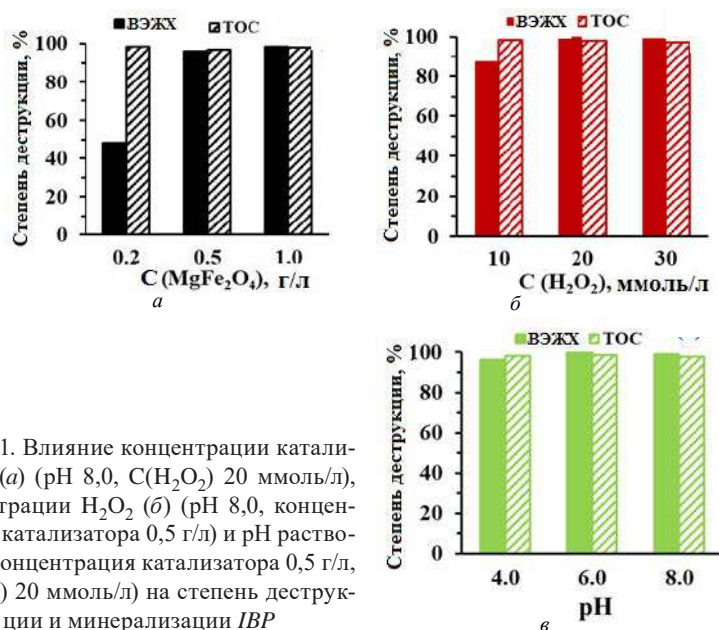


Рис. 3.11. Влияние концентрации катализатора (а) (рН 8,0, $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ 20 ммоль/л), концентрации H_2O_2 (б) (рН 8,0, концентрация катализатора 0,5 г/л) и рН раствора (в) (концентрация катализатора 0,5 г/л, $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ 20 ммоль/л) на степень деструкции и минерализации *IBP*

Важно отметить, что для всех условий эксперимента степень минерализации *IBP* была близка к 98–100 %. Только для самой низкой концентрации катализатора (0,2 г/л) и концентрации H_2O_2 (10,0 ммоль/л) наблюдались различия в данных ВЭЖХ и ТОС (рис. 3.11, а и б), когда степень минерализации *IBP* составляла около 48 и 88 % соответственно. Сравнительные данные по каталитической деструкции *IBP* (табл. 3.5) показывают, что феррит магния демонстрирует высокую каталитическую активность и превосходит многие Фентон-подобные и фотокатализаторы при сравнении значений кажущейся константы скорости.

Таблица 3.5. Сравнительные характеристики Фентон-подобных и фотокатализаторов

Катализатор	Условия	k' , мин ⁻¹	Источник
TiO_2 TiO_2 -нитрид бора нанокомпозит	[кат] = 0,1 г/л, [IBP] = 5 мг/л, рН 7,0, УФ-облучение, t = 180 мин	0,047 0,054	[60]
Fe-цеолит (<i>of ZSM5 type</i>)	[кат] = 4,8 г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 6,4 ммоль/л, рН 4,3, [IBP] = 20 мг/л ⁻¹ , T = 25 °C, t = 180 мин	0,014	[73]
Активированная частица железа	[кат] = 0,25 г/л, [PDS] = 0,5 ммоль/л, рН 7,0, [IBP] = 10 мкг/л, T = 25 °C, t = 30 мин	0,140	[82]
Цеолит- TiO_2 -УФ/УЗ/ H_2O_2	[кат] = 1,5 г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,05 ммоль/л, рН 5,0, T = 20 °C, t = 120 мин, УФ мощн = 6 Вт	0,031	[83]
УЗ/ BaTiO_3 наночастицы пьезоэлектрический ката- литический персульфат	[кат] = 2,0 г/л, [PS] = 1,0 ммоль/л, [IBP] = 6,0 мг/л, t = 60 мин	0,082	[84]

Катализатор	Условия	k' , мин ⁻¹	Источник
Co ₃ O ₄ :Bi (1:2) наноккомпозит	[кат] = 0,8 г/л, [IBP] = 10,0 мг/л, pH 11,3, T = 20 °C, t = 60 мин, видимый свет	0,094	[85]
TiO ₂ /УФ g-C ₃ N ₄ /видимый свет	[кат] = 2,7 г/л, [IBP] = 5,0 мкг/л, pH 5,1, T = 25 °C, t = 10 мин, УФ мощн = 15 Вт [кат] = 0,8 г/л, [IBP] = 5,0 мкг/л, pH 2,5, T = 25 °C, t = 120 мин, LED мощн = 10 Вт	1,000 0,030	[86]
FeO _x -MnO _x /SBA-15	[кат] = 1,0 г/л, [Oxone] = 6,25 ммоль/л, [IBP] = 24,2 мкг/л, pH 6,4, T = 25 °C, t = 175 мин	0,032	[87]
10 мас.% g-C ₃ N ₄ /MIL-68(In)-NH ₂	[кат] = 0,15 г/л, [IBP] = 20,0 мг/л, pH 4,0, T = 25 °C, t = 120 мин, LED мощн = 300 Вт	0,017	[88]
MgFe ₂ O ₄	[кат] = 0,5 г/л, [H ₂ O ₂] = 20,0 ммоль/л, [IBP] = 10,0 мг/л, pH 8,0, T = 20 °C, t = 40 мин	0,091	Данная работа

Важным преимуществом полученного катализатора является высокая скорость окисления *IBP*. Почти полная минерализация была достигнута в течение 40 мин. В то время как для других катализаторов требуется от 60 до 180 мин, что важно для практического применения. Относительно высокая концентрация H₂O₂, используемая в данной работе, обусловлена проведением каталитического процесса при естественном освещении и высокой концентрацией *IBP* в модельных растворах. Основным преимуществом разработанного Фентон-подобного катализатора является полная минерализация *IBP* во время окислительной деструкции.

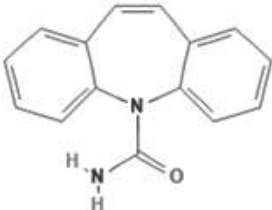
3.2.2. Закономерности окислительной деструкции карбамазепина

Одним из фармацевтически активных соединений, производство и потребление которого в мире превышает 1000 т в год, является карбамазепин (*CBZ*). Он широко применяется для лечения таких заболеваний, как биполярное расстройство, эпилепсия и заболевания, поражающие центральную нервную систему, например невралгия тройничного нерва, депрессия и эпизоды мании [89, 90]. В то же время *CBZ* практически не поддается биологическому разложению и является одним из наиболее часто обнаруживаемых фармацевтически активных соединений в природных водных системах и бытовых сточных водах с уровнями концентрации от нг/л до мкг/л [91]. Этот факт обусловлен как неполным метаболизмом *CBZ* в организме человека, так и его недостаточной биоразлагаемостью. Так, с помощью активного ила трудно эффективно разложить этот фармацевтический препарат более чем на 10 % [92]. Поэтому поиск и разработка эффективных технологий очистки систем водоснабжения от фармацевтически активных соединений, в том числе *CBZ*, является актуальной задачей, решение которой позволит снизить токсическое воздействие на здоровье человека и природные экосистемы.

Каталитические эксперименты проводились в пробирках объемом 50 мл при температуре 20 °C при естественном освещении. Учитывая, что *CBZ* [93]

является сильной кислотой (pK_a -3,8) с растворимостью в воде 125 мг/л (табл. 3.6), рабочий раствор *CBZ* (25 мг/л) был приготовлен путем растворения требуемого образца порошка в деионизированной воде при интенсивном перемешивании. Концентрация исходного раствора *CBZ* (25 мг/л) намного выше, чем следовые концентрации, обычно встречающиеся в водных системах, включая сточные воды, что позволяет лучше обнаруживать и анализировать побочные продукты реакции.

Таблица 3.6. Структура и свойства *CBZ* [93, 94]

Структура молекулы	CAS N	Формула	Молекулярная масса, г/моль	pK_a	$\log K_{ow}$	Растворимость в воде, мг/л
	298-46-4	$C_{15}H_{11}N_2O$	206,29	-3,8	2,45	125

Для определения влияния условий каталитического процесса на эффективность разложения *CBZ* варьировали концентрацию катализатора (0,1–1,0 г/л), концентрацию H_2O_2 (10,0–30,0 ммоль/л), pH раствора (4,0–8,0) и время контакта (5–40 мин). Для оценки степени каталитической деструкции и минерализации *CBZ*, $MgFe_2O_4$ добавляли в 50,0 мл аликвоту *CBZ* (25,0 мг/л). Следует отметить, что предварительная адсорбция является благоприятным процессом для эффективного окисления органических загрязнителей. Поэтому во всех экспериментах растворы *CBZ* выдерживали в темноте в течение 40 мин после добавления катализаторов до достижения адсорбционного равновесия. Согласно полученным данным, на стадии адсорбции катализатором $MgFe_2O_4$ концентрация *CBZ* снижалась примерно на 0,5–0,9, 0,6–1,7 и 0,6–1,3 % в зависимости от концентрации катализатора, pH раствора *CBZ* и концентрация H_2O_2 соответственно.

Согласно литературным данным, теоретическое стехиометрическое количество H_2O_2 для полной минерализации *CBZ* составляет 5,6 мг (0,165 ммоль) H_2O_2 / 1 мг *CBZ* в отсутствие катализатора и при начальном pH, близком к 3 [21]. Поэтому было проверено возможное влияние pH модельных растворов после внесения H_2O_2 (20,0 ммоль/л) на окисление *CBZ*. По сравнению с [95] были выбраны значения pH, близкие к нейтральным (4,0–8,0), что обусловлено схожестью с реальными сточными водами, содержащими *CBZ*, и обеспечением наибольшей активности гетерогенной реакции Фентона. Таким образом, в течение 90 мин в выбранном диапазоне pH наблюдалось значительное снижение (до 56 %) концентрации исходных растворов *CBZ*. Этот факт был учтен при моделировании каталитического эксперимента.

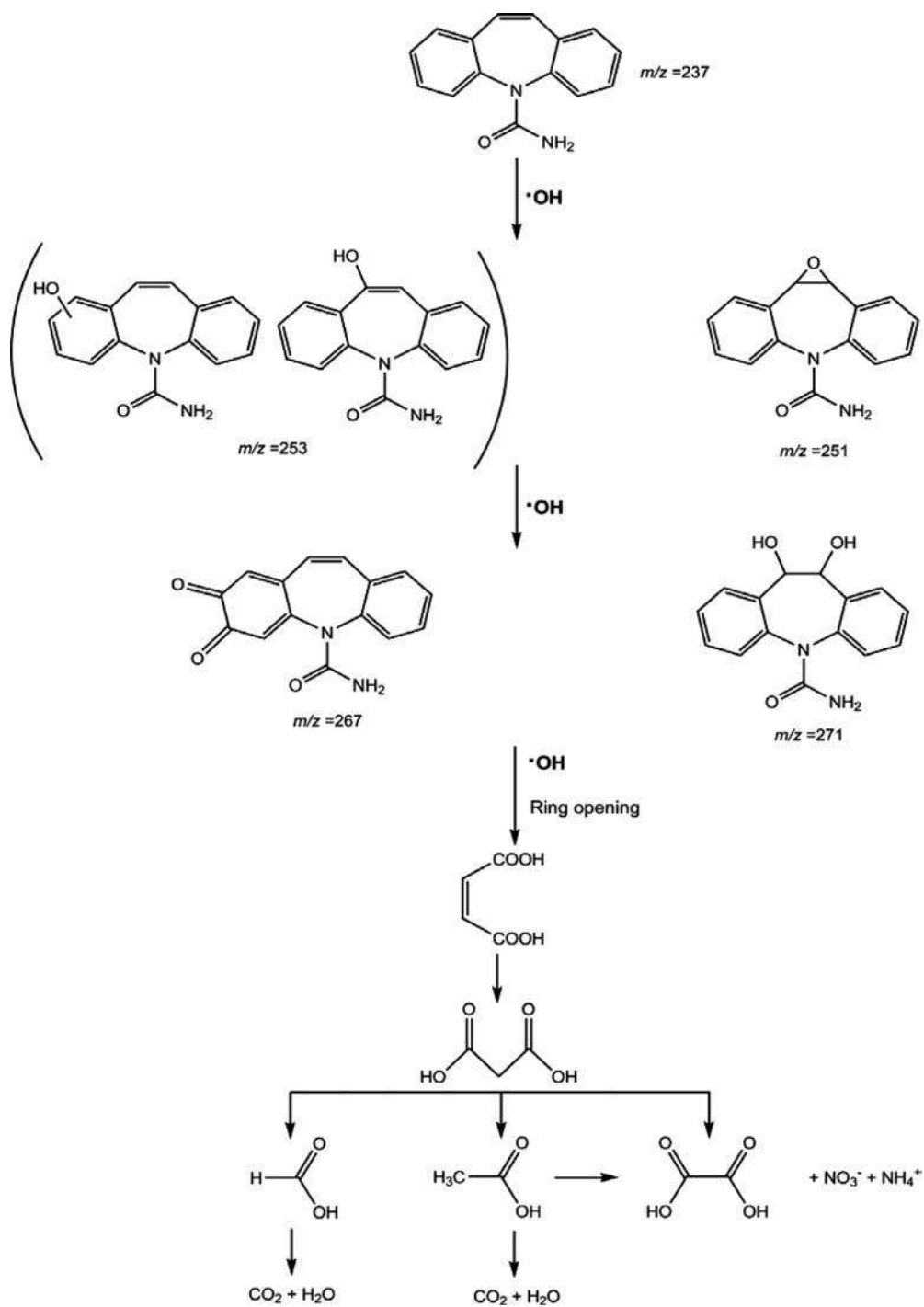
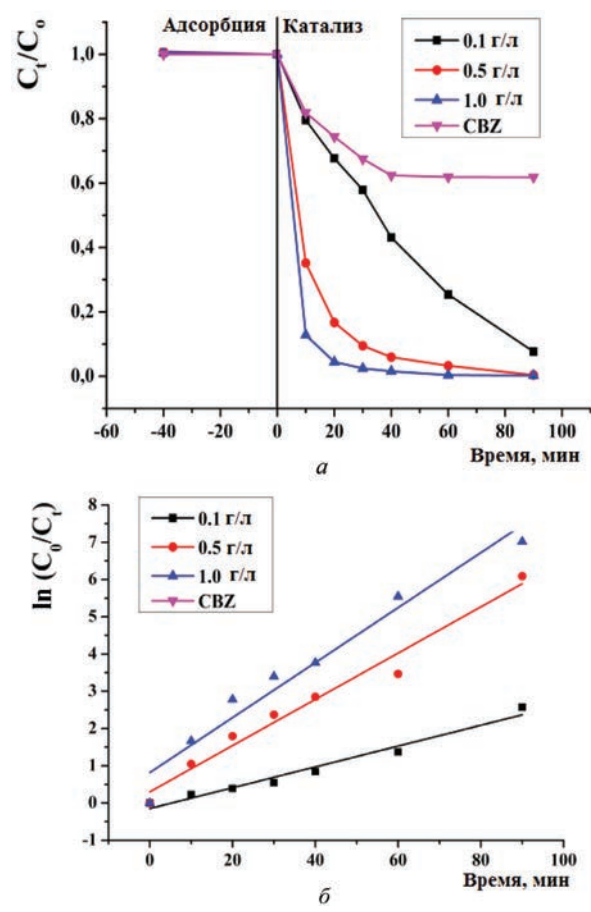


Рис. 3.12. Механизм каталитической деструкции для Фентон и Фентон-подобного окисления CBZ [95]

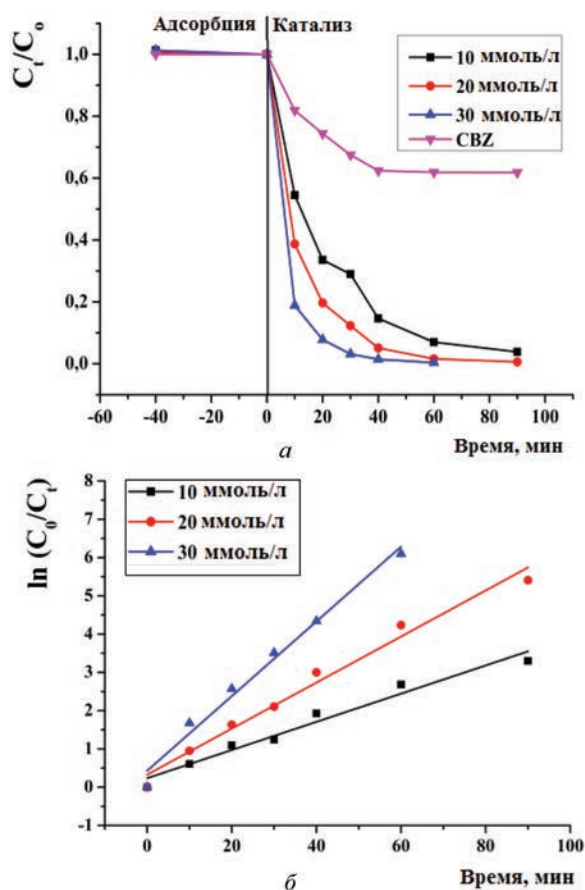
Также стоит отметить, что в соответствии с предложенным механизмом каталитической деструкции, предложенным для Фентон и Фентон-подобного окисления *CBZ* (рис. 3.12), стехиометрическое количество H_2O_2 (4,1 ммоль/л) намного меньше, чем использовалось в каталитических экспериментах (10,0–30,0 ммоль/л). Кинетические кривые деструкции *CBZ* в присутствии феррита магния в зависимости от концентрации катализатора представлены на рис. 3.13.

Деструкция *CBZ* резко возрастала с увеличением концентрации катализатора от 0,1 до 0,5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора



Псевдо-первый порядок	Концентрация катализатора, г/л		
	0,2 ■	0,5 ●	1,0 ▲
$k', \text{мин}^{-1}$	0,028	0,062	0,07
R^2	0,970	0,975	0,959

Рис. 3.13. Кинетические кривые (а) и линейные графики (б) в координатах модели псевдо-первого порядка каталитической деструкции *CBZ* в зависимости от концентрации феррита магния

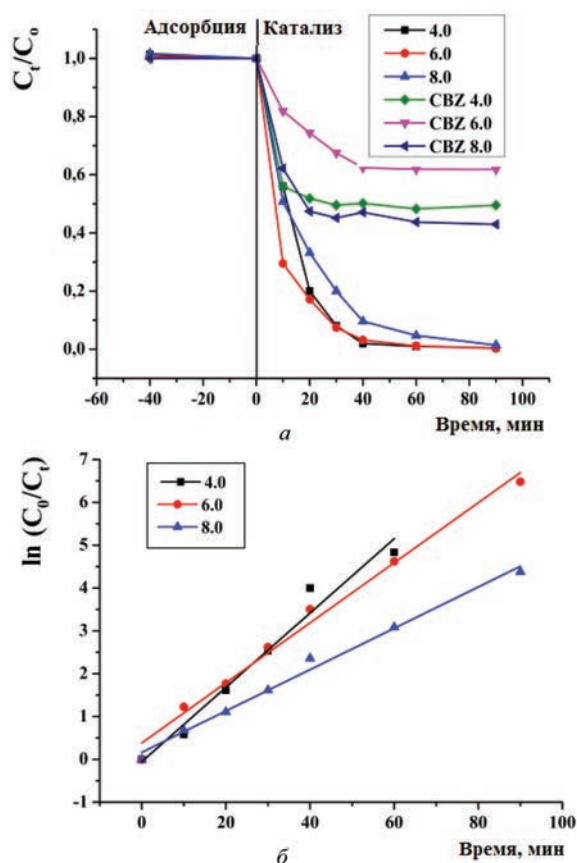


Псевдо-первый порядок	C(H ₂ O ₂), моль/л		
	10,0 ■	20,0 ●	30,0 ▲
$k', \text{мин}^{-1}$	0,037	0,060	0,098
R^2	0,96	0,982	0,984

Рис. 3.14. Кинетические кривые (а) и линейные графики (б) в координатах модели псевдо-первого порядка каталитической деструкции *CBZ* в зависимости от концентрации H₂O₂

до 1,0 г/л положительно сказалось только в течение 30 мин реакции. Следует отметить, что полная деструкция *CBZ* достигается в течение 60 мин при концентрации феррита магния 0,1 г/л. Это наблюдение согласуется с предыдущими исследованиями деструкции метиленового голубого и ибупрофена [21, 71]. При этом более высокие различия в скорости деградации *CBZ* на начальной стадии (до 10 мин) для разных концентраций катализаторов указывают на участие ионов железа, перешедших в раствор, в каталитическом процессе.

На основе анализа линейных графиков используемых кинетических моделей (рис. 3.13, б) и коэффициентов корреляции (R^2) модель псевдо-первого



Псевдо-первый порядок	pH		
	4,0 ■ 4.0	6,0 ● 6.0	8,0 ▲ 8.0
k' , мин ⁻¹	0,087	0,070	0,048
R^2	0,972	0,989	0,992

Рис. 3.15. Кинетические кривые (а) и линейные графики (б) в координатах модели псевдо-первого порядка каталитической деструкции *CBZ* в зависимости от pH

порядка является наиболее подходящей, описывающей каталитическую кинетику деструкции *CBZ* на феррите магния. Это хорошо согласуется с данными, представленными в научной литературе. Как правило, Фентон-подобные каталитические процессы обычно хорошо характеризуются кинетической моделью Ленгмюра–Хиншельвуда, которая описывает кинетику псевдо-первого порядка при низкой начальной концентрации фармацевтически активных соединений.

Для оценки оптимального количества H_2O_2 были проведены испытания каталитической деструкции *CBZ* при начальной концентрации 10,0, 20,0 и 30,0 ммоль/л (рис. 3.14, а).

Скорость деструкции *CBZ* пропорционально увеличилась в диапазоне концентраций H_2O_2 10,0–30,0 ммоль/л. В этом случае полная минерализация для концентраций H_2O_2 20,0 и 30,0 ммоль/л достигается в течение 60 мин. При этом для полной деструкции *CBZ* с использованием раствора H_2O_2 10,0 ммоль/л 90 мин реакции недостаточно. Повышение концентрации H_2O_2 от 10,0 до 30,0 ммоль/л сопровождается увеличением кажущейся константы скорости деструкции *CBZ* от 0,037 до 0,098 мин⁻¹.

Влияние pH исследовали при условиях, близких к нейтральным (pH 4,0–8,0). Также был выбран диапазон pH, близкий к реальным сточным водам [43]. Влияние pH модельного раствора *CBZ* на окислительную деструкцию на катализаторе MgFe_2O_4 наиболее выражено в течение первых 10 мин реакции (рис. 3.15, а). После 40 мин взаимодействия скорость реакции существенно замедляется и изменения концентрации *CBZ* вплоть до 90 мин несут незначительные изменения.

Согласно данным рис. 3.15 и рассчитанным значениям кажущейся константы скорости псевдо-первого порядка, наибольшая эффективность разложения *CBZ* $k' = 0,087$ и $0,087$ мин⁻¹ была достигнута в кислой среде (pH 3,0). Процесс каталитической деструкции *CBZ* при различных значениях pH модельных растворов с высокой степенью достоверности описывается кинетической моделью Ленгмюра–Хиншельвуда. Следует отметить, что для феррита магния с увеличением pH от 4,0 до 6,0 и 8,0 наблюдается уменьшение кажущейся константы скорости в 1,2 и 1,5 раза соответственно.

3.3. Влияние допирования ионами лантаноидов на физико-химические свойства и каталитическую активность феррита магния

Ферриты со структурой шпинели благодаря своим структурным, химическим и магнитным свойствам находят применение для биомедицинских, адсорбционных и каталитических приложений. В идеальном случае нормальные шпинели с общей формулой AB_2O_4 состоят из двухвалентных катионов А, занимающих 1/8 тетраэдрических позиций, и трехвалентных катионов В, занимающих 1/2 октаэдрических позиций. Таким образом, часть пустот остается незаполненными, что дает возможность для перераспределения ионов металлов между пустотами. Промежуточное состояние между нормальной и обращенной шпинелью приводит к образованию смешанной шпинели, что характерно для ряда ферритов металлов. При этом на свойства промежуточных шпинелей большое влияние оказывает природа и соотношение катионов, расположенных в тетраэдрических и октаэдрических позициях.

Феррит магния (MgFe_2O_4) относится к смешанному типу шпинели (степень инверсии $\delta \sim 0,9$), является мягким ферромагнетиком и полупроводником *n*-типа с кубической кристаллической решеткой, относящейся к пространственной группе *Fd3m*. Возможность размещения различных катионов, ионный радиус которых находится в диапазоне 0,6–0,9 Å, в октаэдрических

и тетраэдрических позициях позволяет направленно варьировать свойства ферритов металлов. Это важно для управления физико-химическими свойствами феррита магния.

Настоящий раздел посвящен исследованию влияния допирования ионами лантаноидов на физико-химические характеристики, включая кристаллическую структуру, морфологию и размер частиц, а также каталитические свойства полученных катализаторов на основе феррита магния.

3.3.1. Структура лантаноид-допированных ферритов магния

Допирование ферритов даже незначительным количеством лантаноидов приводит к существенным структурным искажениям и деформации их решетки, что обуславливает изменение физико-химических и соответственно функциональных свойств. Из-за большего радиуса ионов лантаноидов, как правило, замещение происходит только в октаэдрических пустотах, что приводит к увеличению параметра кристаллической решетки a [96, 97]. Замещение ионов металлов на ионы лантаноидов в кристаллической решетке ферритов может привести к росту эффективности каталитической деструкции органических молекул несколькими путями.

Так, в случае Фентон-подобной реакции, внесение лантаноида в матрицу феррита может привести к улучшению обратимости окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ответственной за генерацию OH^\bullet радикалов за счет взаимодействия $3d$ - $4f$ орбиталей. В случае фото-Фентон реакции введение ионов лантаноидов может способствовать улучшению адсорбции видимого света за счет формирования примесных состояний в запрещенной зоне за счет меньшей энергии перехода электронов из валентной зоны на $4f$ -орбитали иона лантаноида. Кроме того, некоторые ионы лантаноидов могут образовывать собственные окислительно-восстановительные пары, например $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, и тем самым активировать Фентон-подобные процессы параллельно с участием пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [98]. Авторами [99] показано, что допирование феррита магния ионами Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} приводит к структурным искажениям и значительно изменяет его электрические, магнитные и каталитические свойства в реакции разложения 4-хлорфенола.

Цель работы – разработка гетерогенных катализаторов Фентона на основе допированного лантаноидами (La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}) феррита магния и установление влияния ионов лантаноидов на параметры кристаллической структуры, морфологию и строение феррита магния [100].

Для синтеза ферритов магния использовали реактивы без дополнительной очистки: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, NaCl и глицин (аминоуксусная кислота, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$). Допированные ферриты магния (La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+}) получали модифицированным глицин-нитратным методом [71] с дополнительным введением в реакционную смесь нитратной соли лантаноида в количестве 10,0 мол. % по отношению к ионам железа.

Глицин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ вводили в реакционную смесь в качестве комплексообразующей добавки и топлива для протекания самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для предотвращения агрегации высокодисперсных частиц феррита магния использовали добавку хлорида натрия, формирующую инертную оболочку на поверхности образующихся оксидных наночастиц.

Реакционную смесь предварительно упаривали при постоянном интенсивном перемешивании до образования вязкого темно-коричневого геля, который далее нагревали в печи SNOL 1,7/1300 со скоростью 5 °/мин и выдержкой при 300 и 600 °С в течение 5 ч. Наночастицы феррита магния отделяли методом магнитной сепарации путем многократной промывки полученного в результате реакции черного порошка дистиллированной водой.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов феррита магния проводили с помощью рентгеновского дифрактометра *Empyrean* (PANalytical, Нидерланды) с излучением $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,1789$ нм) в диапазоне 2θ 20–70°. Для определения фазового состава исследуемых образцов были использованы программы «*PowderX*» и «*WinXpow*», а также база рентгенографических порошковых стандартов «*JCPDS PDF2*». Анализ размеров кристаллитов осуществлялся с помощью программы «*Size/Strain*» программного комплекса «*WinXpow*» по уравнению Шеррера:

$$d = 0,9\lambda/\beta\cos\theta, \quad (3.19)$$

где d – средний размер кристаллитов, нм; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад; θ – Брэгговский угол, град.

ИК-спектры допированных образцов феррита магния записывали на спектрометре с Фурье-преобразователем IR Affinity-1 (Shimadzu, Япония) в диапазоне ν 400–4000 см^{-1} . Предварительно образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в таблетки с KBr. Морфологию и элементный состав ферритов магния изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с приставкой JED-2201 (JEOL, Япония) и просвечивающем электронном микроскопе 7700 (Hitachi, Япония).

Согласно данным рентгенофазового анализа, образец, полученный без введения ионов-допантов при 300 °С, является слобоокристаллизованным ферритом магния с малоинтенсивными рефлексами, соответствующими плоскостям (220), (311), (400), (511), (404) (рис. 3.16, а). Повышение температуры прокаливания до 600 °С приводит к заметному росту интенсивности данных рефлексов, что свидетельствует о протекании процесса кристаллизации феррита магния (рис. 3.16, б). Допирование ионами лантаноидов приводит к заметной аморфизации феррита магния, что подтверждается отсутствием рефлексов феррита магния на дифрактограммах образцов, полученных при 300 °С (рис. 3.16, а). Незначительные рефлексы хлорида натрия присутствуют на рентгенограммах, что обусловлено не полным отмыванием полученных образцов.

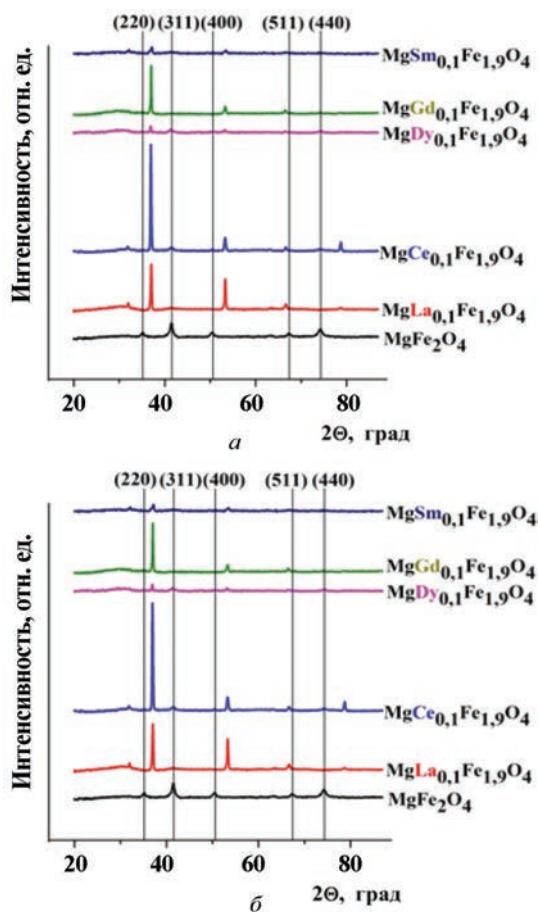


Рис. 3.16. Рентгенограммы образцов феррита магния, полученных при 300 (а) и 600 °С (б)

Термообработка допированных образцов при 600 °С сопровождается кристаллизацией феррита магния и появлением рефлексов, характерных для кубической магниево-феррит-шпинели (рис. 3.16, б). Важно отметить, что все синтезированные образцы являются однофазными продуктами и не содержат примесей оксидов железа, ортоферритов либо оксидов лантаноидов. Это подтверждает образование твердых растворов допированных ферритов магния. Установленные закономерности хорошо согласуются с результатами, полученными при изучении влияния ионов лантаноидов на кристаллическую структуру и магнитные свойства феррита кобальта [96].

Для подтверждения образования фазы феррит-шпинели проанализированы ИК-спектры полученных образцов (рис. 3.17). Для образцов, полученных при 300 °С, идентифицируются широкие полосы в области 1600–1650 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний ОН-групп в адсорбированных молекулах воды, а также незначительные полосы поглощения при 1400 см⁻¹,

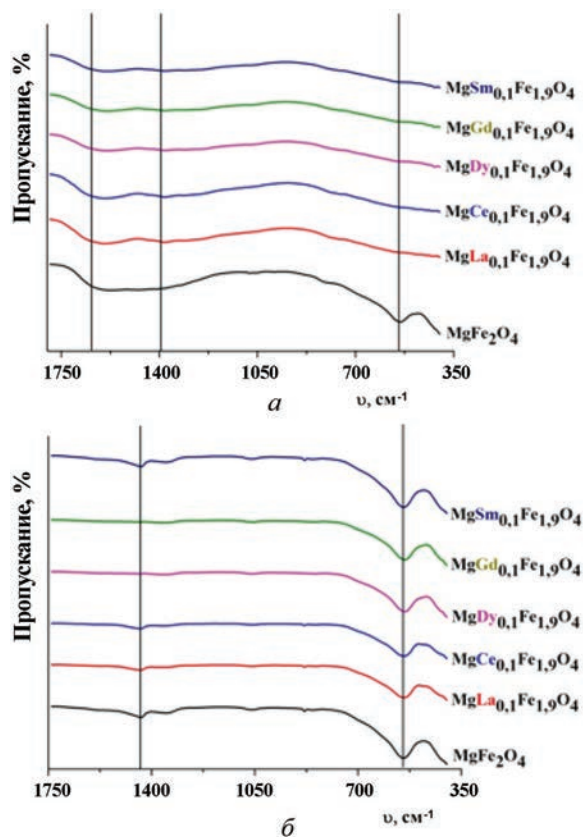


Рис. 3.17. ИК-спектры образцов феррита магния, полученных при 300 (а) и 600 °С (б)

которые могут быть обусловлены присутствием адсорбированных молекул диоксида углерода. Наличие малоинтенсивных полос поглощения в диапазоне $600\text{--}550\text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связи $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$, расположенных в тетраэдрических позициях (рис. 3.17, а).

ИК-спектры образцов ферритов магния, полученных при 600 °С, претерпевают заметные изменения (рис. 3.17, б). Практически полностью отсутствуют полосы поглощения при $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о протекании процессов дегидратации и дегидроксилирования феррита магния. Существенно увеличивается интенсивность полосы в области 550 см^{-1} , а также появляется полоса поглощения при более низких волновых числах $450\text{--}385\text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям связей $\text{Mg}^{2+}\text{--O}^{2-}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$, расположенных в узлах октаэдрической подрешетки. Обе полосы поглощения указывают на образование феррита магния со структурой шпинели.

Оценка влияния природы катионов-допантов на параметры кристаллической структуры ферритов магния, полученных при 600 °С, проведена на основе анализа рассчитанных значений параметра кристаллической решетки a (рис. 3.18, а),

объема элементарной ячейки (рис. 3.18, б) и среднего размера кристаллитов (рис. 3.18, в). Расчет соответствующих характеристик для образцов, полученных при 300 °С, не был выполнен ввиду низкой интенсивности рефлексов на рентгенограммах данных катализаторов.

Допирование катионами лантаноидов приводит к увеличению значений параметра решетки a , что обусловлено большим радиусом ионов-допантов (0,912–1,010 Å) по сравнению с ионами Fe^{3+} (0,645 Å). Таким образом, изовалентное замещение ионов железа в октаэдрических позициях феррит-шпинели катионами лантаноидов приводит к внутреннему напряжению, которое вызывает искажение кристаллической решетки. Закономерно, что с увеличением радиуса лантаноида наблюдается рост значения параметра a (см. рис. 3.18, а). Из данного ряда выпадает образец $\text{MgFe}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$, что может быть обусловлено возможностью вхождения иона-допанта как в октаэдрические позиции катионов Fe^{3+} , так и в вакантные октаэдрические позиции.

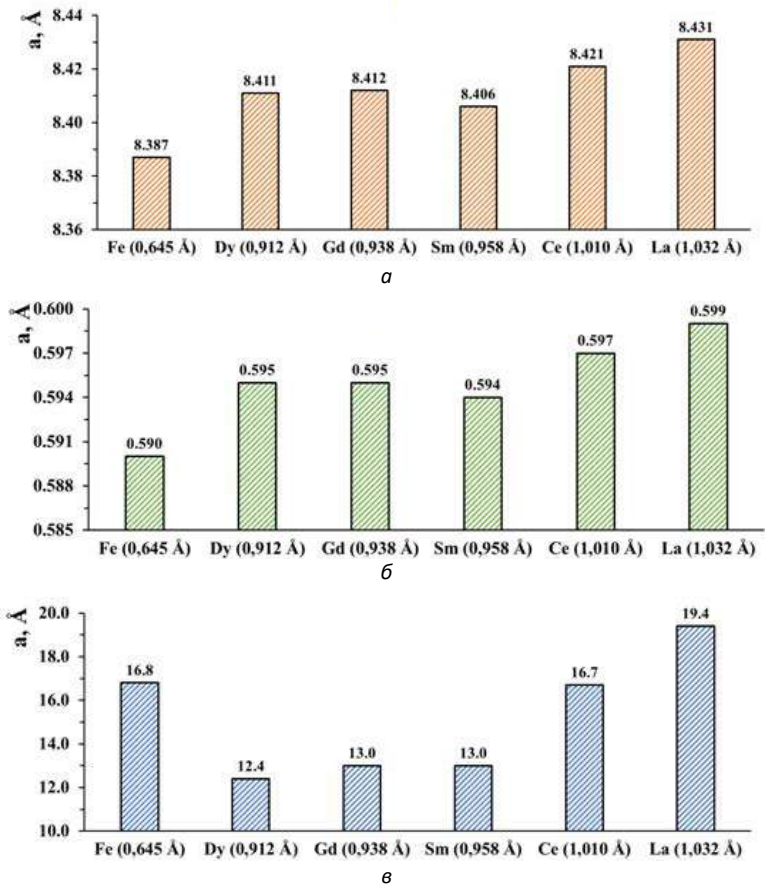


Рис. 3.18. Изменение параметра a кристаллической решетки (а), объема элементарной ячейки (б) и среднего размера кристаллитов (в) образцов феррита магния, допированных лантаноидами

Аналогичные закономерности наблюдались и для изменения объема элементарной ячейки (см. рис. 3.18, б). При этом изменение объема элементарной ячейки имело менее выраженную зависимость от ионного радиуса лантаноида, что подтверждается незначительным изменением данного параметра для всех допированных образцов, который находится в узком диапазоне 0,594–0,599 нм³.

Следует отметить, что введение ионов лантаноидов в структуру феррита магния приводило к незначительному снижению размеров кристаллитов с 16,8 до 12,4 нм для феррита магния и Dy-допированного образца соответственно. Это свидетельствует об ингибирующем действии катионов лантаноидов на рост кристаллитов магниевой феррит-шпинели. Исключением из данного ряда составил La-допированный образец, размер кристаллитов для которого составил 19,4 нм. При этом строгой зависимости между ионным радиусом допанта и средним размером кристаллитов не установлено (см. рис. 3.18, в).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, все образцы ферритов магния представлены образующимися в результате выделения большого объема газообразных продуктов горения глицин-нитратной смеси высокодисперсными частицами, которые при 600 °С трансформируются в губкообразную структуру с множеством крупных пор размером 5–10 мкм. Типичные СЭМ изображения поверхности ферритов магния на примере La³⁺-допированных образцов, прокаленных при 300 и 600 °С, представлены на рис. 3.19, а и в.

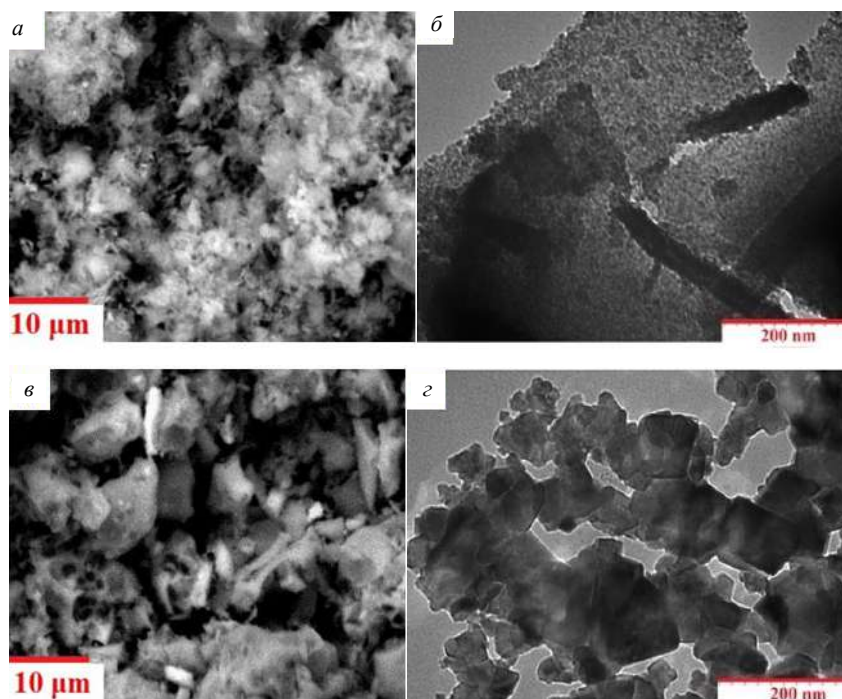


Рис. 3.19. СЭМ (а, в) ($\times 1000$) и ПЭМ (б, з) ($\times 50\,000$) изображения феррита магния, допированного 10 ат. % La³⁺ и прокаленных при 300 (а, б) и 600 °С (в, з)

При этом данные ПЭМ находятся в хорошем соответствии с представленными результатами размеров кристаллитов, рассчитанных из данных РФА. Так, размер кристаллитов, идентифицируемых на ПЭМ изображениях ферритов магния, полученных при 300 (рис. 3.19, б) и 600 °С (рис. 3.19, з), составляет ~2–5 и ~10–15 нм соответственно.

Данные EDX анализа (табл. 3.7) подтверждают введение в состав феррита магния ионов лантаноидов. При этом соотношение содержания ионов $Mg : Fe : La$ не соответствует стехиометрическому значению 1:1,9:0,1, хотя результаты РФА анализа подтверждают образование однофазного продукта – кубической шпинели феррита магния.

Т а б л и ц а 3.7. EDX анализ феррита магния, допированного 10 ат. % La^{3+}

Температура прокаливания, °С	Содержание, ат. %			
	Mg	Fe	O	La
300	12,3	60,1	23,9	3,7
600	8,4	62,7	23,9	5,0

Так, более низкое содержание ионов магния и лантана может быть обусловлено концентрированием на поверхности феррита магния преимущественно атомов железа, занимающих тетраэдрические позиции. Это хорошо согласуется с ранее сделанным выводом о расположении ионов La^{3+} в октаэдрических позициях, которые занимают и ионы Mg^{2+} . Увеличение температуры прокаливания от 300 до 600 °С приводит к снижению содержания ионов магния и увеличению концентрации лантана. Это обусловлено кристаллизацией допированного феррита магния, сопровождающейся процессами перестройки кристаллической структуры.

3.3.2. Каталитические свойства лантаноид-допированных ферритов магния

Феррит магния является экологически чистым и нетоксичным магнитным материалом, что делает его пригодным для очистки воды [28]. Ранее нами установлено влияние адсорбции ионов переходных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) на каталитическую активность феррита магния, который был выбран в качестве Фентон-подобного катализатора. Показана возможность участия катионов переходных металлов с переменной валентностью в качестве инициаторов образования OH^\bullet радикалов, как основных реакционно-активных кислородсодержащих частиц, образующихся в процессе каталитической деструкции пероксида водорода [71]. Важным результатом явилось установление взаимосвязи между природой адсорбированного катиона и степенью его десорбции на каталитическую активность модифицированного феррита магния. Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота доказана стабильность кристаллической структуры и тек-

стурных характеристик феррита магния в процессах адсорбции и катализа [21]. Важно отметить попытку установления роли температуры прокаливании феррит-шпинелей и причины снижения их каталитической активности, а также возможность управления эффективностью деструкции метиленового голубого в темновых условиях, при воздействии видимым и УФ-излучением.

Для исключения протекания конкурирующего процесса адсорбции, катализаторы в течение 30 мин в темноте насыщали раствором метиленового голубого (100 мг/дм^3). Далее в аликвоту $50,0 \text{ см}^3$ красителя ($10,0 \text{ мг/дм}^3$; pH 8,0; 20°C) вносили 25,0 мг катализатора и 100 мкл раствора пероксида водорода (20 ммоль/дм^3). Для построения кинетических зависимостей отбирали пробы через 5, 10, 20, 30, 40 и 60 мин. Каталитический эксперимент проводили с использованием диодной ($\lambda = 650\text{--}670 \text{ нм}$) и UV-C ламп ($\lambda = 200\text{--}280 \text{ нм}$) в качестве источника соответственно видимого и УФ-излучения.

Во всех экспериментах модельные растворы перемешивали на шейкере ST15 (Cat, M. Zipperer GmbH, Staufen, Германия) при скорости 300 об/мин. Температура модельных растворов поддерживалась 20°C . Концентрацию красителя измеряли на сканирующем спектрофотометре SP-8001 (Metertech, Тайвань) при наиболее интенсивной длине волны поглощения 664 нм. Степень минерализации метиленового голубого оценивали по общему органическому углероду на приборе TOC-V CPH/CPN (Shimadzu, Япония). Все каталитические эксперименты проводили в двойных тестах и использовали среднее значение. Погрешность эксперимента не превышала 3 %.

Предварительные исследования показали, что увеличение температуры прокаливании образцов до 600°C приводит к резкому снижению каталитической активности ферритов магния (степень деградации МГ $\sim 10\text{--}15\%$ в течение 60 мин). Данный результат хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии (см. рис. 3.17) и ранее выявленной определяющей ролью поверхностных ОН-групп и размеров кристаллитов на адсорбционные свойства феррита магния [21], как первичной стадии каталитического окисления красителя. В связи с чем для дальнейшего изучения каталитической активности представляли интерес образцы гетерогенных Фентон катализаторов, полученные при 300°C .

Кинетика деструкции метиленового голубого при различных типах излучения показана на рис. 3.20, *а*, *в* и *д*. Анализ полученных данных свидетельствует, что взаимодействие пероксида водорода на свету не приводит к заметной деградации метиленового голубого. Вне зависимости от природы иона-допанта степень окислительной деструкции красителя, при освещении видимым светом, достигает 95–100 % в течение 60 мин. В случае использования УФ-излучения аналогичная степень деструкции достигается через 20 мин. Следует отметить, что в последнем случае разложение метиленового голубого в присутствии пероксида водорода наблюдается также без катализатора в результате протекания процесса фотолиза пероксида водорода с генерацией OH^\bullet радикалов при воздействии УФ-излучения.

Известно, что фотокаталитическая деградация органических красителей наиболее точно описывается уравнением реакции псевдо-первого порядка и под-

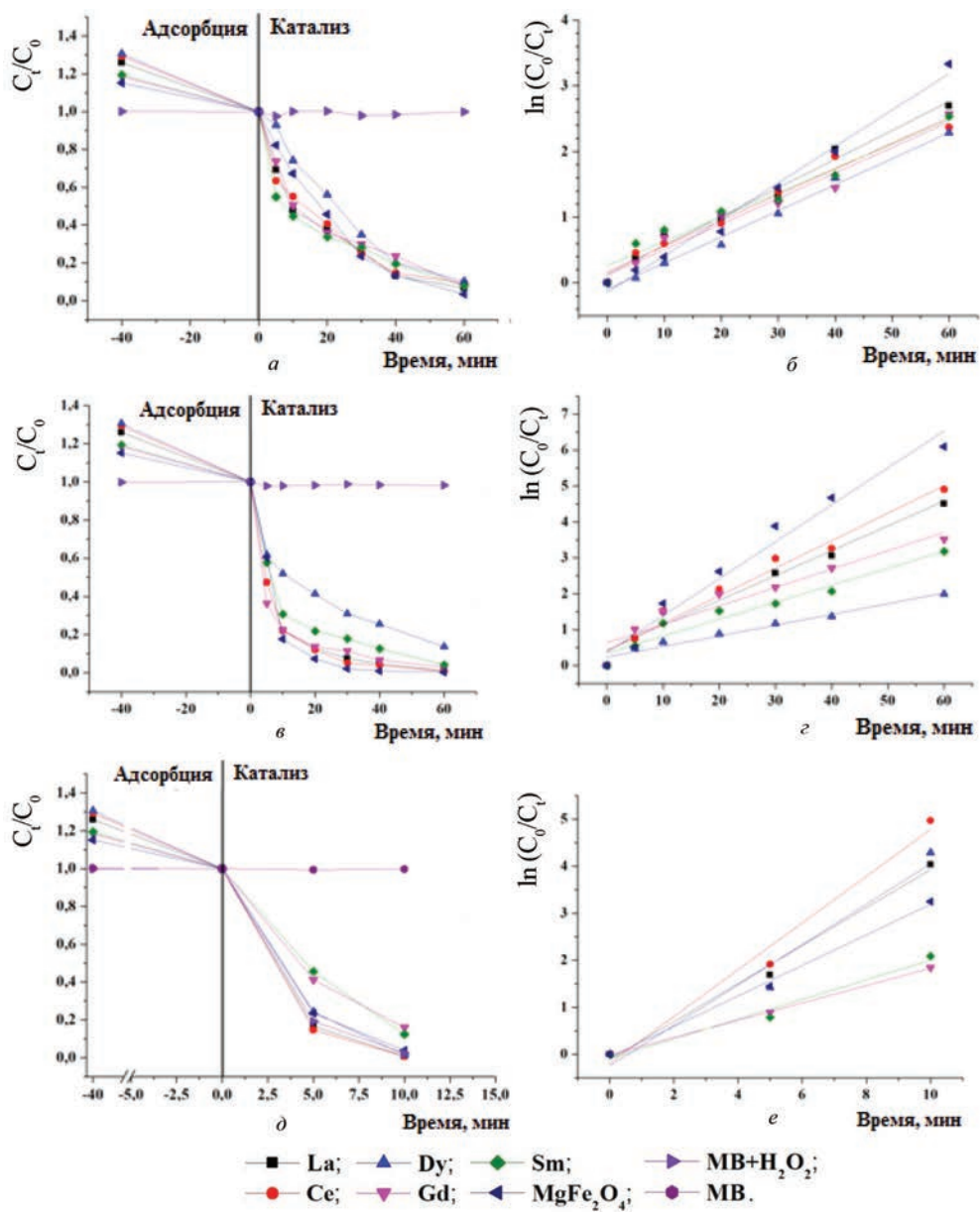


Рис. 3.20. Деструкция МГ на феррите магния, допированными 10 ат. % лантаноидов, в темновых условиях (а, б), при видимом свете (б, з) и УФ-облучении (д, е)

чиняется кинетике Ленгмюра–Хиншельвуда. Данный факт хорошо согласуется с результатами кинетического моделирования (рис. 3.20, б, з и е). Установлено, что кинетика каталитической деструкции красителя с высокой степенью достоверности ($R^2 \sim 0,96\text{--}0,99$) описывается моделью реакции псевдо-первого порядка.

Сравнение рассчитанных значений кажущейся константы скорости деструкции метиленового голубого в присутствии ферритов магния, допированных лантаноидами, представлено в табл. 3.8. При освещении их видимым спектром излучения рассчитанные значения кажущейся константы скорости составляют $(2,9\text{--}9,6)10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, что в $\sim 1,3\text{--}4,3$ раза ниже таковой для исходного образца феррита магния $12,9 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В случае использования УФ-облучения, наблюдается существенный рост значения кажущейся константы скорости для всех образцов. При этом для допированных ферритов магния наблюдается более существенный рост (\sim в $1,5\text{--}17,1$ раза) по сравнению с исходным ферритом магния (\sim в $1,2$ раза). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, описанными в работе [14].

Таблица 3.8. Кинетические параметры каталитической деструкции МГ

Образец	Исходный MgFe_2O_4	La	Ce	Dy	Gd	Sm
<i>Темновые условия</i>						
$k_1, \text{мин}^{-1}$	0,0555	0,0438	0,0391	0,0397	0,0389	0,0371
R^2	0,9893	0,9838	0,9762	0,9915	0,9685	0,9608
<i>Видимый свет</i>						
$k_1, \text{мин}^{-1}$	0,1029	0,0692	0,0765	0,0298	0,0513	0,0472
R^2	0,9715	0,9690	0,9725	0,9647	0,9124	0,9479
<i>УФ-облучение</i>						
$k_1, \text{мин}^{-1}$	0,3251	0,4039	0,4972	0,4290	0,1842	0,2089
R^2	0,9960	0,9912	0,9828	0,9636	0,9996	0,9801

Так, образцы феррита магния, допированные ионами La^{3+} , Ce^{3+} и Dy^{3+} , характеризуются более высокой каталитической активностью по сравнению с катализатором на основе исходного феррита магния. В то же время образцы, допированные ионами Sm^{3+} и Gd^{3+} , проявляют наименьшую каталитическую активность в данных условиях (см. табл. 3.8). Полученные результаты о поведении синтезированных катализаторов обусловлены различными механизмами реализации процессов Фентона и фото-Фентона. Так, генерация OH^\bullet радикалов в реакции Фентона может осуществляться при одноэлектронном переносе при взаимодействии ионов Fe(II) с пероксидом водорода (механизм Хабер–Вайса), либо при протекании двухэлектронного механизма посредством переноса атомов кислорода с образованием FeO^{2+} (механизм Брэй–Горина).

В то же время введение лантаноидов в матрицу феррита магния может привести к увеличению их каталитической активности в реакции фото-Фентона вследствие взаимодействия $3d\text{--}4f$ -орбиталей и усиления генерации OH^\bullet радикалов, а также за счет формирования примесных состояний в запрещенной зоне и уменьшения энергии перехода электронов. Кроме того, следует учитывать возможность изменения степени окисления лантаноидов под воздействием УФ-излучения с образованием окислительно-восстановительных пар, что при-

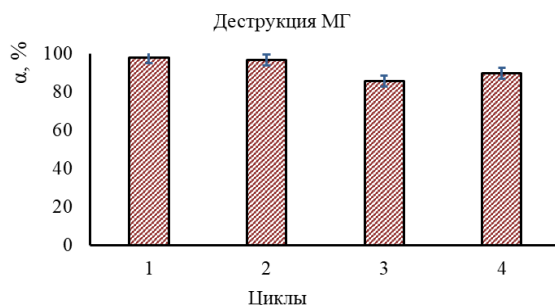


Рис. 3.21. Каталитическая деструкция МГ в присутствии La-допированного феррита магния

водит к активации процесса фото-Фентона [101, 102]. Таким образом, изменение кажущейся константы скорости реакции окисления метиленового голубого в зависимости от природы иона лантаноида носит сложный характер.

На практике наибольший интерес представляют катализаторы, демонстрирующие высокую эффективность деструкции органических поллютантов при облучении видимым диапазоном излучения. Возможность многократного применения также является зачастую лимитирующим фактором практического использования разработанных катализаторов Фентона для очистки сточных вод. Для определения стабильности каталитических свойств и возможности многократного использования, синтезированных ферритов магния, проведены каталитические тесты на примере La-допированного образца при воздействии видимым светом (рис. 3.21).

Так, в течение четырех каталитических циклов наблюдается незначительное снижение каталитической активности, что свидетельствует о стабильности структуры и возможности многократного применения полученных гетерогенных Фентон катализаторов.

Значения k_1 для полученных образцов превосходят аналогичные характеристики для гетерогенных Фентон катализаторов на основе ферритов ($\text{Ba}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $r\text{GO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$), а также безметаллических ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-N}$) и металлических нульвалентных ($\text{FeNi}/\text{C-300}$) композитов (табл. 3.9). Это также подтверждается и более длительным временем (до 120 мин), которое необходимо для достижения соизмеримых значений степени деградации МГ (до 99 %).

Таблица 3.9. Эффективность каталитической деструкции МГ в присутствии Фентон-подобных катализаторов при видимом облучении

Катализатор	Условия эксперимента	Деструкция / минерализация, %	k_1 , мин ⁻¹	Источник
$\text{Ba}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	$C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л; $C(\text{МГ}) = 20$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 16,0$ mM; pH 7,0; $T = 25$ °C; $t = 120$ мин	99,0 / 88,2	0,0434	[103]
$g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-N}$	$C_{\text{кат}} = 1,0$ г/л; $C(\text{МГ}) = 20$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 199,4$ mM; pH 7,2; $T = 25$ °C; $t = 90$ мин	99,0 / –	0,0508	[104]

Катализатор	Условия эксперимента	Деструкция / минерализация, %	k_1 , мин ⁻¹	Источник
Fe_2GeS_4	$C_{\text{кат}} = 0,3$ г/л; $C(\text{МГ}) = 20$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 50,0$ мМ; pH 7,0; $T = 25$ °C; $t = 10$ мин	99,8 / 56,3	–	[105]
$\text{MgO}_2/\text{Fe}^{3+}$	$C_{\text{кат}} = 0,05$ г/л; $C(\text{МГ}) = 20$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,4$ М; pH 6,0; $t = 30$ мин	99,1 / 70,2	–	[106]
$\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$	$C_{\text{кат}} = 0,8$ г/л; $C(\text{МГ}) = 10$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 4,0$ мМ; pH 7,0; $t = 20$ мин	98,0 / –	0,1878	[107]
FeNi/C-300	$C_{\text{кат}} = 1,0$ г/л; $C(\text{МГ}) = 30$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 20,0$ мМ; pH 6,5; $T = 25$ °C; $t = 60$ мин	99,2 / 59,2	0,0106	[108]
$r\text{GO/MnFe}_2\text{O}_4$	$C_{\text{кат}} = 0,25$ г/л; $C(\text{МГ}) = 20$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 120,0$ мМ; $t = 60$ мин	80,0 / –	0,0144	[109]
Ln-допированный MgFe_2O_4	$C_{\text{кат}} = 0,5$ г/л; $C(\text{МГ}) = 10$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 20,0$ мМ; pH 6,0; $T = 25$ °C; $t = 60$ мин	98,9 / 97,0	0,0692	Данная работа

Для ряда гетерогенных (Fe_2GeS_4) и гомогенных ($\text{MgO}_2/\text{Fe}^{3+}$) Фентон катализаторов значения констант скорости не приведены. При этом степень деградации красителя более 99 % достигается в течение 10 и 30 мин, что значительно быстрее, чем для феррита магния, допированного La^{3+} . Важнейшим параметром при выборе катализатора для деструкции органических поллютантов является степень минерализации. По данному параметру наиболее эффективный образец позволяет достичь минерализации МВ 97 %, что существенно выше, чем для Fe_2GeS_4 (56,3 %) и $\text{MgO}_2/\text{Fe}^{3+}$ (70,2 %). Композит $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ характеризуется более высоким значением k_1 и меньшим временем каталитической деструкции МГ. Однако результаты по степени минерализации для данного образца не приводятся, что не позволяет сделать вывод о его эффективности.

Выводы к главе 3. Впервые изучено влияние адсорбции ионов переходных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) Фентон-подобными катализаторами на основе MgFe_2O_4 на эффективность деградации метиленового голубого в водных растворах. При оптимальных условиях (концентрация катализатора 0,5 г/л, pH 6,0, концентрация H_2O_2 20 ммоль/л) для образца MgFe через 30 мин степень деградация МГ достигалась 95 %. Показано, что адсорбция ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} MgFe_2O_4 не влияет на его фазовый состав, текстурные свойства, морфологию и размер частиц. Каталитическая активность образцов MgFe_2O_4 связана с подвижностью ионов Fe^{3+} , Mg^{2+} и предварительно адсорбированных ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и снижалась в следующем порядке: $\text{MgFe-Cu-4} > \text{MgFe-Mn-4} > \text{MgFe-Co-4} > \text{MgFe-Ni-4}$ и $\text{MgFe-Mn-2} > \text{MgFe-Ni-2} > \text{MgFe-Co-2} > \text{MgFe-Cu-2}$. При этом основными реакционноспособными частицами при

деструкции красителя являются OH^\bullet радикалы и дырки $h_{\text{вс}}^+$. Фентон-подобные катализаторы на основе исходного и металл-модифицированного MgFe_2O_4 после четырех циклов показали полное восстановление каталитической активности на уровне $100 \pm 5 \%$, что позволяет их использовать для окисления органических соединений в мягких условиях при температуре 20°C и естественном освещении [21].

Разработан Фентон-подобный катализатор, представляющий наночастицы MgFe_2O_4 с низкой степенью кристалличности (параметр $a = 8,393 \text{ \AA}$, размер кристаллитов $8,2 \text{ нм}$), характеризующийся мезопористой структурой (удельная поверхность по БЭТ $14 \text{ м}^2/\text{г}$, адсорбционный объем $0,030 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний размер пор 8 нм) и состоящий из агломератов размером менее 1 мкм , образованных частицами $16\text{--}26 \text{ нм}$. Установлено, что при содержании катализатора $0,5 \text{ г/л}$, концентрации H_2O_2 $20,0 \text{ ммоль/л}$ и $\text{pH } 6,0$ в течение 40 мин достигается полная деструкция ибупрофена. Кинетика каталитического процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, значение кажущейся константы скорости составляет $4,01 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, что не уступает лучшим аналогам. Установлено влияние условий каталитического процесса на эффективность деградации противоэпилептического и нормотимического препарата карбамазепина. Расчеты с использованием традиционных кинетических моделей показали, что процесс деградации *CBZ* хорошо характеризуется кинетической моделью Ленгмюра–Хиншельвуда ($R^2 > 0,98$), которая описывает кинетику псевдо-первого порядка при низкой начальной концентрации фармацевтически активных соединений. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности применения полученного катализатора для очистки водных сред от фармацевтически активных соединений [71].

Глицин-нитратным методом синтезированы ферриты магния, допированные $10 \text{ мол.}\%$ ионами лантаноидов (La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и Dy^{3+}). Установлены закономерности изменения параметров кристаллической структуры в зависимости от условий синтеза допированных ферритов. Показано, что в зависимости от иона-допанта могут быть получены ферриты магния с параметром кристаллической решетки a в диапазоне $8,387\text{--}8,431 \text{ \AA}$ и объемом элементарной ячейки $0,590\text{--}0,599 \text{ нм}^3$. Благодаря ингибирующему действию ионов лантаноидов, введение ионов-допантов в состав феррита магния позволяет получать образцы со средним размером кристаллитов от $12,4$ до $19,4 \text{ нм}$. Установлены закономерности изменения каталитической активности гетерогенных катализаторов Фентона при облучении видимым и УФ-излучением. Увеличение температуры прокаливания от 300 до 600°C сопровождается дегидроксилированием феррита магния и, как следствие, значительным снижением каталитической активности. Наиболее активные образцы ферритов магния обеспечивают степень деструкции метиленового голубого $95\text{--}99 \%$ в течение 20 и 60 мин для процессов Фентона и фото-Фентона. Возможность повторного использования катализаторов была подтверждена в четырех каталитических

циклах при облучении видимым светом. Полученный гетерогенный катализатор обладает повышенной каталитической активностью по сравнению с другими высокоэффективными материалами и применим для очистки сточных вод от органических красителей [100].

Список использованных источников к главе 3

1. L, V. A New Synergetic Nanocomposite for Dye Degradation in Dark and Light / V. L., V. Rajagopalan // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, N 38606.
2. Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants / N. Ferroudj [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2013. – Vol. 136–137. – P. 9–18.
3. Porous microcapsules comprised inter-locked nano-particles by evaporation-induced assembly: Evaluation of dye sorption / P. Biswas [et al.] // *Colloids Surf., A: Phys. Eng. Aspects.* – 2017. – Vol. 520. – P. 279–288.
4. Bagheri, S. Photocatalytic pathway toward degradation of environmental pharmaceutical pollutants: structure, kinetics and mechanism approach / S. Bagheri, A. Termeh Yousefi, T.-O. Do // *Catal. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 7. – P. 4548–4569.
5. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials / C. Martínez [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2011. – Vol. 107. – P. 110–118.
6. Degradation of paracetamol by an UV/Chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, factorial design, and intermediates identification / Y. H. Dao [et al.] // *Int. J. Environ. Research and Public Health.* – 2018. – Vol. 15. – P. 2637.
7. Functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity / M. Neamtu [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 6278.
8. Hydrogen titanate nanosheets with both adsorptive and photocatalytic properties used for organic dyes removal / S. Hua [et al.] // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2017. – Vol. 516. – P. 211–218.
9. A new type of activated carbon fibre supported titanate nanotubes for high-capacity adsorption and degradation of methylene blue / Q. Wang [et al.] // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 555 – P. 605–614.
10. Well-dispersed small-sized MnOx nanoparticles and porous carbon composites for effective methylene blue degradation / Q. Meng [et al.] // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 548. – P. 142–149.
11. Synthesis of a novel heterogeneous fenton catalyst and promote the degradation of methylene blue by fast regeneration of Fe²⁺ / Z.-f. Cao [et al.] // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 549. – P. 94–104.
12. Photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB) dye in aqueous solution by ferroelectric Li_{1-x}Ta_{1-x}W_xO₃ materials / A. Benzaouak [et al.] // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 553. – P. 586–592.
13. Rani, M. Sun-light driven rapid photocatalytic degradation of methylene blue by poly(methyl methacrylate)/metal oxide nanocomposites / M. Rani, U. Shanker // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 559 – P. 136–147.
14. Zhang, M. Enhanced degradation performance of organic dyes removal by bismuth vanadate-reduced graphene oxide composites under visible light radiation / M. Zhang, J. Gong, G. Zeng // *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – Vol. 559 – P. 169–183.
15. Enami, S. Fenton chemistry at aqueous interfaces / S. Enami, Y. Sakamoto, A. Colussi // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2014. – Vol. 111. – P. 623–628.
16. Xu, L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles / L. Xu, J. Wang // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2012. – Vol. 123–124. – P. 117–126.

17. S-doped α -Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol / L. Guo [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2010. – Vol. 96. – P. 162–168.
18. Mesquita, A. Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction / A. Mesquita, I. Guimarães, G. Castro // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2016. – Vol. 192. – P. 286–295.
19. Pinto, I. Nanostructured δ -FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water / I. Pinto, P. Pacheco, J. Coelho [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2012. – Vol. 119–120. – P. 175–182.
20. Reddy, D. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? / D. Reddy, Y.-S. Yun // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 315. – P. 90–111.
21. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe₂O₄ as Fenton-like catalysts / A. Ivanets [et al.] // *Colloids Surf., A.* – 2019. – Vol. 571. – P. 17–26.
22. Oladipo, A. Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions / A. Oladipo, A. Ifebajo, M. Gazi // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2019. – Vol. 243. – P. 243–252.
23. Wang, Y. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid / Y. Wang, H. Zhao, M. Li [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2014. – Vol. 147. – P. 534–545.
24. Rahim Pouran, S. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions / S. Rahim Pouran, A. A. Abdul Raman, W. M. A. Wan Daud // *J. Cleaner Production.* – 2014. – Vol. 64. P. 24–35.
25. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites / L. Wang [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 181–182. – P. 72–79.
26. Ifebajo, A. Efficient removal of tetracycline by CoO/CuFe₂O₄ derived from layered double hydroxides / A. Ifebajo, A. Oladipo, M. Gazi // *Environ. Chem. Letters.* – 2018. – Vol. 17, N 1. – P. 487–497.
27. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures / V. Hernández-Montoya [et al.] // *J. Environ. Manage.* – 2013. – Vol. 116. – P. 213–221.
28. Ivanets, A. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution / A. Ivanets, V. Srivastava, M. Roshchina // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – P. 9097–9104.
29. Crystallite size and phase transition demeanor of ceramic steel / D. Gusain // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 145 – P. 320–326.
30. Preparation and photocatalytic application of magnetic Fe₂O₃/SBA-15 nanomaterials / J. Wang [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 260. – P. 304–312.
31. Visible-light-driven photocatalytic properties of simply synthesized α -Iron(III)oxide nano-urchins / Y. Jiao [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 451. – P. 93–100.
32. Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process / R. Sharma [et al.] // *J. Mol. Catal., A: Chemical.* – 2015. – Vol. 402. – P. 53–63.
33. Jauhar, S. Manganese substituted cobalt ferrites as efficient catalysts for H₂O₂ assisted degradation of cationic and anionic dyes: Their synthesis and characterization / S. Jauhar, S. Singhal, M. Dhiman // *Appl. Catal., A: General.* – 2014. – Vol. 486. – P. 210–218.
34. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\bullet OH) / S. Gligorovski [et al.] // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 13051–13092.
35. Hayyan, M. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications / M. Hayyan, M. Hashim, I. AlNashef // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – P. 3029–3085.
36. Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances / S. Lagergren // *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar.* – 1898. – Vol. 24. – P. 1–39.
37. Blanchard, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites / G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin // *Water Res.* – 1984. – Vol. 18. – P. 1501–1507.
38. Enhanced photoactivity of Sm, N, P-tridoped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst for 4-chlorophenol degradation under sunlight irradiation / H. Jiang [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol. 261. – P. 44–54.

39. Stabilization of Monodisperse, Phase-Pure MgFe_2O_4 Nanoparticles in Aqueous and Nonaqueous Media and Their Photocatalytic Behavior // K. Kirchberg [et al.] // *J. Phys. Chem., C*. – 2017. – Vol. 121. – P. 27126–27138.
40. Mitsika, E. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology / E. Mitsika, C. Christophoridis, K. Fytianos // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 93. – P. 1818–1825.
41. *Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution* // J. Sumpter. – Berlin: Springer-Verlag, 2010. – P. 11–22.
42. Pharmaceuticals in the environment – Global Occurrences and Perspective / T. Der Beek [et al.] // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2016. – Vol. 35. – P. 823–835.
43. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review / N. Ratola [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 239–240. – P. 1–18.
44. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes / Y. Yoon [et al.] // *Desalination*. – 2007. – Vol. 202. – P. 16–23.
45. Boxall, A. The environmental side effects of medication / A. Boxall // *Eur. Mol. Biol. Organization*. – 2004. – Vol. 5, N 12. – P. 1110–1116.
46. Hignite, C. Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent / C. Hignite // *Life Sci.* – 1977. – Vol. 20. – P. 337–341.
47. Kummerer, K. Antibiotics in the aquatic environment a review part I / K. Kummerer // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 75. – P. 417–434.
48. Acute responses of freshwater and marine species to ethyl estradiol and fluoxetine: MSc Thesis / Daigle J. – USA: Louisiana State University, 2010. – Ch. 3. – P. 61–74.
49. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater / D. Lucas [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 610–611. – P. 1147–1153.
50. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends / Zh. Cai [et al.] // *Environ. Sci.: Nano*. – 2017. – Vol. 5, N 1. – P. 1–22.
51. Bushra, R. An overview of clinical pharmacology of Ibuprofen / R. Bushra, N. Aslam // *Oman Med. J.* – 2010. – Vol. 25, N 3. – P. 55–161.
52. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge / S. Fekadu [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 654. – P. 324–337.
53. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment / A. Jelic [et al.] // *Water Res.* – 2011. – Vol. 45, N 3. – P. 1165–1176.
54. Courtier, A. Human pharmaceuticals: Why and how to reduce their presence in the environment / A. Courtier, A. Cadiere, B. Roig // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2019. – Vol. 15. – P. 77–82.
55. Ahmed, M. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review / M. Ahmed // *J. Environ. Manage.* – 2017. – Vol. 90. – P. 27–282.
56. Electrochemical degradation of ibuprofen-contaminated soils over Fe/Al oxidation electrodes / Ch.-H. Hung [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 640–641. – P. 205–1213.
57. Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: A non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor / S. Saeid [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2018. – Vol. 230. – P. 77–90.
58. Fu, N. The effect of molar ratios of Ti/Si on core-shell $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanoparticles for photocatalytic applications / N. Fu, X.-Ch. Ren, J.-X. Wan // *J. Nanomater.* – 2020. – Vol. 2020, N 5312376. – P. 11.
59. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process / Zh. Wang [et al.] // *J. Water Proc. Eng.* – 2019. – Vol. 31, N 100808.
60. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO_2 nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms / L. Lin [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 220. – P. 921–929.
61. Rational fabrication of needle with spherical shape ternary reduced Graphene Oxide- $\text{H}_2\text{VO}_4\text{-TiO}_2$ photocatalyst for degradation of ibuprofen under visible light / A. Raja [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 513, N 145803.

62. Kefeni, K. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review / K. Kefeni, Bh. Mamba, T. Msagati // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 188 – P. 399–422.
63. Casbeer, E. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review / E. Casbeer, V. Sharma, X.-Z. Li // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – Vol. 87. – P. 1–14.
64. A facile synthesis, characterization, and photocatalytic activity of magnesium ferrite nanoparticles via the solution combustion method / L. Nguyen [et al.] // *J. Chem.* – 2019. N 3428681. – P. 8.
65. Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based sol–gel reaction / Sh. I. Hussein [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – Vol. 379. – P. 9–15.
66. Wood, P. The potential diagram for oxygen at pH 7 / P. Wood // *Biochem. J.* – 1988. – Vol. 253. – P. 287–289.
67. Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photocatalysts for wastewater treatment applications / D. Hermosilla [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol. 381. N 121200.
68. Rani, M. Efficient photocatalytic degradation of Bisphenol A by metal ferrites nanoparticles under sunlight / M. Rani, N. Rachna, U. Shanker // *Environ. Technol. Innovat.* – 2020. – Vol. 19, N 100792.
69. Facile synthesis of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite as an effective heterogeneous Fenton-like catalyst / X. Han [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 272. – P. 43–52.
70. Singh, S. Transition metal doped cobalt ferrite nanoparticles: Efficient photocatalyst for photodegradation of textile dye / S. Singh, S. Singhal // *Mater. Today: Proceedings.* – 2019. – Vol. 14, Part 2. – P. 453–460.
71. Heterogeneous Fenton oxidation using magnesium ferrite nanoparticles for ibuprofen removal from wastewater: optimization and kinetics studies / A. Ivanets [et al.] // *J. Nanomaterials.* – 2020. – Vol. 2020, N 8159628.
72. Sillanpää, M. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review / M. Sillanpää, M. Ch. Ncibi, A. Matilainen // *J. Environ. Manage.* – 2018. – Vol. 208. – P. 56–76.
73. Adityosulindro, S. Heterogeneous Fenton oxidation using Fe-ZSM5 catalyst for removal of ibuprofen in wastewater / S. Adityosulindro, C. Julcour, L. Barthe // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, N 5. – P. 5920–5928.
74. Laat, J. De. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling / J. De Laat, H. Gallard // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33, N 16. – P. 2726–2732.
75. Cihanoglu, A. Degradation of acetic acid by heterogeneous Fenton-like oxidation over iron-containing ZSM-5 zeolites / A. Cihanoglu, G. Gunduz, M. Dukkanci // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2015. – Vol. 165. – P. 687–699.
76. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs / M. Aleksić [et al.] // *Desalination.* – 2010. – Vol. 257, N 1–3. – P. 22–29.
77. Pera-Titus, M. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review / M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2004. – Vol. 47, N 4. – P. 219–256.
78. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment / M. Muruganandham [et al.] // *Int. J. Photoenergy.* – 2014. – Vol. 2014, N 821674. – P. 21.
79. Recent developments in heterogeneous catalyzed environmental remediation processes / M. Muruganandham [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 14, N 2. – P. 1898–1910.
80. Pouran, Sh. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters / Sh. Pouran, A. Abdul Aziz, W. Wan Daud // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 21. – P. 53–69.
81. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Ibuprofen [Electronic resource] // CID = 3672. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ibuprofen>. – Date of access: 28.04. 2020.
82. Recycling and reuse of rusted iron particles containing core-shell Fe-FeOOH for ibuprofen removal: Adsorption and persulfate-based advanced oxidation / R. Yin [et al.] // *J. Cleaner Production.* – 2018. – Vol. 178. – P. 441–448.

83. Optimization and characterization of zeolite-titanate for ibuprofen elimination by sonication/hydrogen peroxide/ultraviolet activity / N. Farhadi [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2020. – Vol. 67, N 105122.
84. Kinetics and mechanisms of enhanced degradation of ibuprofen by piezo-catalytic activation of persulfate / F. Peng [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 392, N 123818.
85. Fabrication of direct Z-scheme $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiOI}$ for ibuprofen and trimethoprim degradation under visible light irradiation / M. Malefane [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 514, N 145940.
86. Jiménez-Salcedo, M. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO_2/UV and $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{visible light}$: Study of intermediate degradation products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry / M. Jiménez-Salcedo, M. Monge, M. T. Tena // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 215. – P. 605–618.
87. Modulating oxone- $\text{MnO}_x/\text{silica}$ catalytic systems towards ibuprofen degradation: Insights into system effects, reaction kinetics and mechanisms / J.-Ch. E. Yang [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2017. – Vol. 205. – P. 327–339.
88. In-situ fabrication of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{MIL-68(In)-NH}_2$ heterojunction composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of ibuprofen / W. Cao [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2019. N 123608.
89. García-Espinoza, J. Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity / J. García-Espinoza, P. Mijaylova-Nacheva, M. Avilés-Flores // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 192. – P. 142–151.
90. Zhang, Y. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies / Y. Zhang, S. Geissen, C. Gal // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 73. – P. 1151–1161.
91. Oxidative transformation of carbamazepine by manganese oxides / Y. He [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2012. – Vol. 19. – P. 4206–4213.
92. Carbamazepine degradation by heterogeneous activation of peroxymonosulfate with lanthanum cobaltite perovskite: Performance, mechanism and toxicity / H. Guo [et al.] // *J. Environ. Sci.* – 2020. – Vol. 91. – P. 10–21.
93. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Ibuprofen [Electronic resource] // CID = 2554. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>. – Date of access: 19.01.2021.
94. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from real membrane bioreactor (MBR) effluents by photocatalytic degradation using composite $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P-25}$ photocatalyst / Kh. Gurung [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – Vol. 215. – P. 317–328.
95. Application of Fenton-like oxidation as pre-treatment for carbamazepine biodegradation / V. Monsalvo [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 264. – P. 856–862.
96. Thomas, N. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances / N. Thomas, D. Dionysiou, S.C. Pillai // *J. Hazard. Mater.* – 2021. – Vol. 404, N B. – P. 124082.
97. Sharma, R. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ and Co) in the structure / R. Sharma, S. Bansal, S. Singhal // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 6006–6018.
98. Amiri, M. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application / M. Amiri, Kh. Eskandari, M. Salavati-Niasari // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 271. – P. 101982.
99. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications / T. Tatarchuk [et al.]: In: O. Fesenko, L. Yatsenko [et al.]. – Springer Proceedings in Physics, 2017. – Vol. 195. – P. 305–325.
100. Ivanets, A. Catalytic degradation of Methylene Blue on magnesium ferrite doped with lanthanids / A. Ivanets // *J. Water Chem. Technol.* – 2021. – Vol. 43, N 3. – P. 193–199.
101. O'Neill, H. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mossbauer spectroscopy / H. St. C. O'Neill, H. Annersten, D. Virgo // *Am. Mineral.* – 1992. – Vol. 77, N 7–8. – P. 725–740.
102. Structural disorder in the high-energy milled magnesium ferrite / V. Šepelák [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 88. – P. 5884–5893.

103. Effect of rare earth doping on structural, magnetic, electrical properties of magnesium ferrite and its catalytic activity / S. Thankachan [et al.] // *Int. J. Eng. Sci. Inn. Technol.* – 2014. – Vol. 3, N 4. – P. 529–537.
104. Kant, R. A review of doped magnesium ferrite nanoparticles: introduction, synthesis, techniques and applications / R. Kant, A. Mann // *Int. J. Sci. Res. Sci. Eng. Technol.* – 2018. – Vol. 4, N 7. – P. 646–660.
105. Augmenting the photocatalytic performance of cobalt ferrite via change in structural and optical properties with the introduction of different rare earth metal ions / M. Dhiman [et al.] // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45, N 3. – P. 3698–3709.
106. Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel auto-combustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes / P. Samoilă [et al.] // *Appl. Catal., B.* – 2017. – Vol. 202. – P. 21–32.
107. Fabrication of Ce^{3+} substituted nickel ferrite-reduced graphene oxide heterojunction with high photocatalytic activity under visible light irradiation / A. Rahman [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol. 394. – P. 122593.
108. Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photocatalysts for wastewater treatment applications / D. Hermosilla [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol. 381. – P. 121200.
109. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups / A. Ivanets [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 411. – P. 128523.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ФЕРРИТА МАГНИЯ И ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

Нитрид углерода с графитоподобной структурой ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) относится к полупроводникам n -типа и благодаря своей уникальной электронной структуре привлекает особое внимание для создания фотокаталитических систем. Обладая средней величиной запрещенной зоны ($\sim 2,7$ эВ) нитрид углерода может поглощать свет с длиной волны более 450 нм, на которую приходится большая часть солнечного спектра. В отличие от обычных органических полупроводниковых аналогов, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ характеризуется высокой термической (до 600 °C) и химической (водные растворы кислот и щелочей, органические растворители и др.) стабильностью. Однако фотокаталитическая эффективность $g\text{-C}_3\text{N}_4$ сильно ограничена низкой квантовой эффективностью, невысокой площадью поверхности и высокой скоростью рекомбинации носителей заряда [1–3].

Анализ научных публикаций показывает, что значительное количество работ посвящено разработке высокоэффективных фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допированного гетероатомами неметаллов (P, S, N и др.), а также наночастицами металлов (Pt, Co, Cu и др.) и другими полупроводниками (TiO_2 , CdS и др.) [4–6]. Композиты на основе ферритов металлов и нитрида углерода активно исследуются в реакциях сплиттинга воды и каталитической деструкции органических поллютантов. При этом кристаллическая структура, строение и морфология данных полупроводниковых композитов во многом определяют их каталитическую активность [7, 8].

В настоящей главе методом термической конденсации синтезированы образцы мезопористого $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с использованием меламин и его ацетатной формы в качестве прекурсора, изучены их физико-химические свойства и проведена оценка фотокаталитической активности в реакции окислительной деструкции красителя Родамина Б [9]. Влияние способа синтеза на кристаллическую структуру, фазовый и химический состав, морфологию композитов изучено методами дифракции рентгеновских лучей, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [10]. Исследованы каталитические свойства композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ в реакции деструкции тиазинового красителя метиленового голубого при различных условиях, а также при многократных каталитических циклах. Предложен механизм каталитической деструкции метиленового голубого преимущественно за счет образования гидроксильных радикалов в реакционной смеси.

4.1. Влияние кислотной обработки меламина на структуру и каталитическую активность графитоподобного нитрида углерода

Гетерогенные каталитические процессы широко применяются для очистки воды от токсичных органических поллютантов [11]. Органические красители, фармацевтически активные соединения, тригалолметаны, пестициды относятся к наиболее распространенным токсичным примесям, которые представляют значительную опасность для здоровья людей и окружающей среды [12]. Фентон-подобные катализаторы на основе оксидов железа [13], ферритов металлов [14], двойных слоистых гидроксидов металлов [15, 16], а также фотокатализаторы на основе диоксида титана (TiO_2) [17] и ряда других полупроводниковых материалов (ZnO , WO_x , SnO_2 , CdS и др.) широко исследуются в качестве перспективных материалов для окислительной деструкции вышеуказанных поллютантов [18].

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) благодаря высокой химической и термической стабильности, особенностям электронного строения привлекает особое внимание в качестве гетерогенного фотокатализатора [19, 20]. Нитрид углерода является органическим полимерным полупроводником и существуют в пяти различных аллотропных формах: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, кубической и псевдокубической модификации. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является одной из наиболее устойчивых аллотропных модификаций со сложной двухмерной графитоподобной планарной структурой, где N-гетероатомы замещены в графитовом каркасе, содержащем π -сопряженные системы, с расстоянием между двумя слоями 0,326 нм [21].

В последнее десятилетие разработаны различные методы получения нитрида углерода, включая химическое осаждение из паровой фазы, полимеризацию, термическую конденсацию, сольвотермальный, сонохимический и гидротермальный синтез. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обычно получают с использованием термической конденсации, при этом образуется конъюгированная ароматическая гептазиновая графитоподобная структура. Наиболее часто в качестве органических азотсодержащих прекурсоров используют цианамид, дициандиамид, меламин, триазин, производные гептазина, а также мочевина и тиомочевина. В процессе термообработки протекает конденсация C–N связей, что приводит к образованию двумерных три-*s*-триазиновых листов, связанных через третичные аминогруппы.

Физико-химические и каталитические свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$ существенно зависят от природы прекурсора и условий термической конденсации. Предварительный перевод меламина в солевую форму позволяет управлять процессами полимеризации и поликонденсации и, как следствие, контролировать строение, структуру, текстурные характеристики, размер и морфологию частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Методика синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Синтез $g\text{-C}_3\text{N}_4$ осуществляли методом термической конденсации меламина $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (99,9 %) либо его ацетатной формы. Образцы

нитрида углерода, полученные из меламина и его ацетатной формы, обозначили как $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат соответственно. Для приготовления ацетатной формы смешивали 1,0 г меламина с 23,7 мл 1,0 М уксусной кислоты CH_3COOH (99,9 %), что соответствует эквимольному количеству $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ групп. Далее полученную суспензию выдерживали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при 65 °C в течение 1,5 ч до полного упаривания смеси. Навеску 10,0 г меламина или его ацетатной формы помещали в корундовый тигель и прокаливали в лабораторной печи SNOL 6,8/1300 при 550 °C в течение 2 ч со скоростью нагрева 2,5 °C/мин. В процессе нагревания меламина сначала формировался мелем (порошок белого цвета), который при последующей полимеризации превращался в $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Полученные порошки желтого цвета измельчали в агатовой ступке для последующего изучения физико-химических свойств и оценки фотокаталитической активности.

Методы исследования $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТА-ТГ) осуществляли с помощью дериватографа «Паулик-Паулик-Эрдей» (Венгрия) нагреванием образцов меламина в воздушной атмосфере в диапазоне температур 20–600 °C со скоростью 2,5 °C/мин, масса анализируемых образцов составляла 200 мг.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ADVANCED D8 Bruker (Германия) с использованием CuK_α излучения. ИК-спектры исследуемых образцов записывали на ИК-спектрометре с Фурье преобразователем FTIR M2000 фирмы Midac (США). Спектры обрабатывали с помощью программы Grams 32 фирмы Galactic (США). Спектры записывали при комнатной температуре методом таблетирования с KBr в диапазоне 4000–450 cm^{-1} .

Адсорбционные и текстурные характеристики изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азот на анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020 Micromeritics (США). Расчет удельной поверхности проводили одноточечным методом Брунауэра–Эмметта–Теллера ($A_{\text{БЭТ}}$), объем пор ($V_{\text{общ.}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{BJH des}}$) и распределение пор по диаметрам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы методом Барретта–Джойнер–Халенды.

Морфологию поверхности образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ оценивали по результатам электронно-микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе JEOL-5610LS (Япония).

Фотокаталитический эксперимент. Для оценки фотокаталитической активности образцов готовили водный раствор 20,0 μM Родамина Б (99,8 %) без коррекции pH. Навеску катализатора 50 мг помещали в 50,0 мл модельного раствора и оставляли в темноте в течение 1 ч для установления адсорбционного равновесия. Далее при постоянном перешивании суспензию катализатора подвергали «мягкому» и «жесткому» УФ-облучению при длине волны 320–400 нм (тип А) и 240–320 нм (тип Б) с использованием ртутной лампы среднего давления (375 Вт, Россия). Концентрацию красителя Родамина Б измеряли на скани-

рующем спектрофотометре марки *Metertech SP-8001* (Тайвань) при длине волны 554 нм. Расчеты на основании полученных данных проводили с помощью уравнения кинетики первого порядка, приведенных в линейном виде:

$$\ln(C_e - C_t) = \ln C_e - k't, \quad (4.1)$$

где C_t – концентрация Родамина Б в момент времени t , μM ; C_e – равновесная концентрация, μM ; k' – кажущаяся константа скорости реакции, мин^{-1} ; t – время реакции, мин.

Из данных дифференциального термического анализа (рис. 4.1) следует, что процесс конденсации и дезаминирования меламина протекает в диапазоне 300–370 °С, что подтверждается соответствующими эндотермическими эффектами с максимумами при 340 и 330 °С, сопровождающимися потерями массы 65 и 70 % для чистого меламина и его ацетатной формы соответственно. Дальнейший нагрев до 460–470 °С сопровождается незначительной потерей массы, что, вероятно, соответствует процессу образования мелема (2,5,8-триаминотри-*s*-триазин) и незначительной сублимацией образующихся продуктов.

Для обоих образцов наблюдается присутствие эндотермического эффекта с максимумом при 460 и 470 °С, который обычно относят к процессу превращения мелема в графитоподобный нитрид углерода. Все термические эффекты заканчиваются при 520–550 °С, что и позволило выбрать температуру получения $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Рентгенограммы образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рис. 4.2, *a*) имеют два выраженных пика при 27,35° и 27,38°, которые соответствуют плоскости (002), характерной для межслойного отражения в структуре графитоподобного нитрида углерода. Менее выраженные пики при 13,11° и 12,84° относятся к плоскости (001) и указывают на слоистую структуру. Таким образом, синтезированные образцы идентифицируются как $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и имеют очень близкую кристаллическую структуру

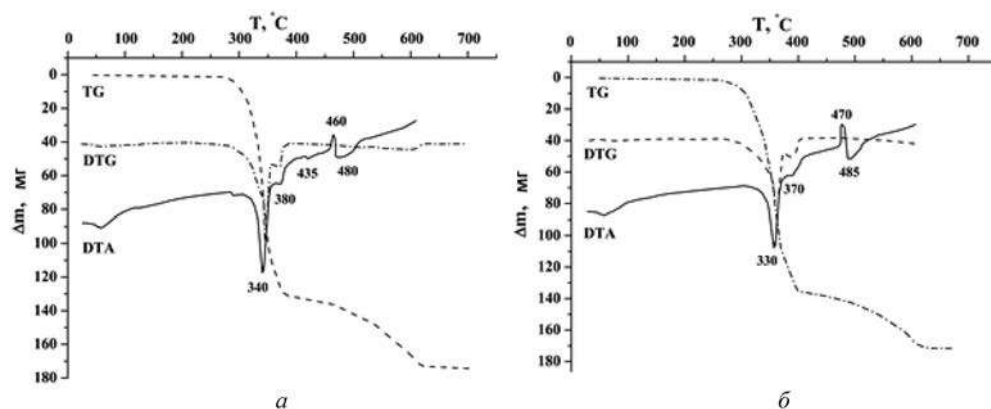


Рис. 4.1. ДТА-ТГ анализ образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (*a*) и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат (*б*)

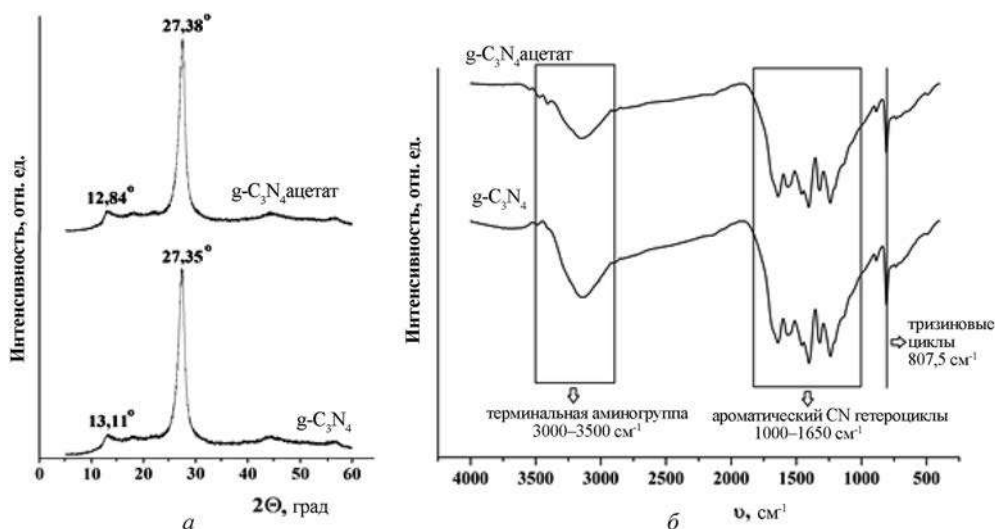


Рис. 4.2. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов $g-C_3N_4$ и $g-C_3N_4$ -ацетат

без значительных изменений межслойной и внутрислоистой структуры. Все обнаруженные пики РФА для образцов $g-C_3N_4$, полученных из меламина и его ацетатной формы, хорошо согласуются с ранее сообщенными данными $g-C_3N_4$ [20].

Данные ИК-спектроскопии позволяют провести более детальную идентификацию химической структуры полученных образцов (рис. 4.2, б). Все спектры демонстрируют резкий пик поглощения при 807 cm^{-1} (M1), соответствующий валентным колебаниям триазиновых колец. Пики в области $1570-1634$ и $1258-1480\text{ cm}^{-1}$ (M2) принадлежат типичным колебаниям связей $C=N-C$, которые характерны для сопряженной ароматической структуры [21]. Кроме того, пики при 1238 , 1322 и 1402 cm^{-1} , которые соответствуют связи $C-N$ в ароматических вторичных и третичных аминах, можно отнести к образованию димелема. Все полосы поглощения ИК-спектров являются достаточно интенсивными, что указывает на высокую степень поликонденсации и хорошо согласуется с данными РФА (рис. 4.2, а). Следовательно, интенсивности пиков поглощения, по-видимому, сильно зависят от степени поликонденсации три- s -триазиновых производных системы. Широкие пики между 2980 и 3340 cm^{-1} (M3) и при 3433 cm^{-1} (M4) могут быть отнесены к колебаниям $-NH/-NH_2$ и $-OH$ групп соответственно.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 4.3) относятся к IV типу по классификации IUPAC [22], характерному для мезопористых твердых тел. Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса для обоих образцов относится к типу H3 и имеет резкий рост адсорбции при относительно высоких значениях $p/p_0 \sim 0,90-0,95$. Данный тип петель гистерезиса характерен для адсорбентов, имеющих щелевидные поры, образуемые при упаковке плоскопараллельных частиц.

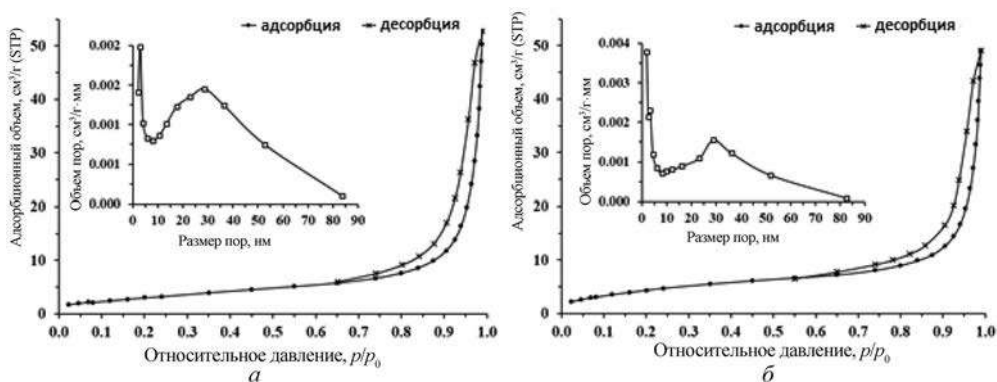


Рис. 4.3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (а) и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат (б)

Кривые распределения пор по размерам имеют преимущественно размытый пик в широком диапазоне от 10 до 80 нм, что свидетельствует о неоднородности пористой структуры и полидисперсном распределении пор по размерам образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При этом образец $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат характеризуется более крупнопористой структурой ($D_{\text{дес}} = 27,9$ нм) по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($D_{\text{дес}} = 17,8$ нм). Это сказывается на значительном снижении удельной поверхности нитрида углерода с 17,2 до 11,5 м²/г при использовании меламина и его ацетатной формы в качестве прекурсоров $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Вне зависимости от природы прекурсора полученные образцы имели близкий объем пор около 0,06 см³/г (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Адсорбционные характеристики образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Характеристика	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат
Удельная поверхность, $A_{\text{БЭТ}}$, м²/г	17,2	11,5
Объем пор, $V_{\text{общ}}$, см³/г	0,061	0,066
Диаметр пор, $D_{\text{дес}}$, нм	17,8	27,9

Морфология поверхности образцов нитрида углерода представлена на рис. 4.4. На СЭМ изображениях четко идентифицируются пластинчатые агрегаты микронного размера, состоящие из более мелких частиц игольчатой формы. Присутствие данных частицы более характерны для образца $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рис. 4.4, а). Данные сканирующей электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Кинетика каталитической деструкции Родамина Б на образцах нитрида углерода при использовании «мягкого» и «жесткого» УФ-облучения достоверно описывается моделью формальной кинетики для реакции первого порядка (рис. 4.5). Образец $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат характеризуется более высокой каталитической активностью по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Так, в течение 150 мин при

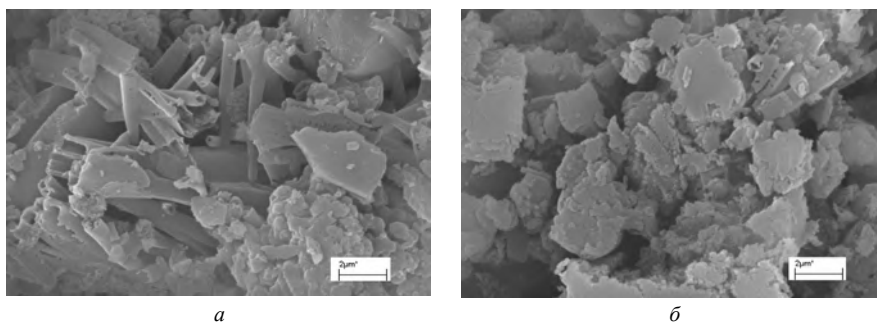
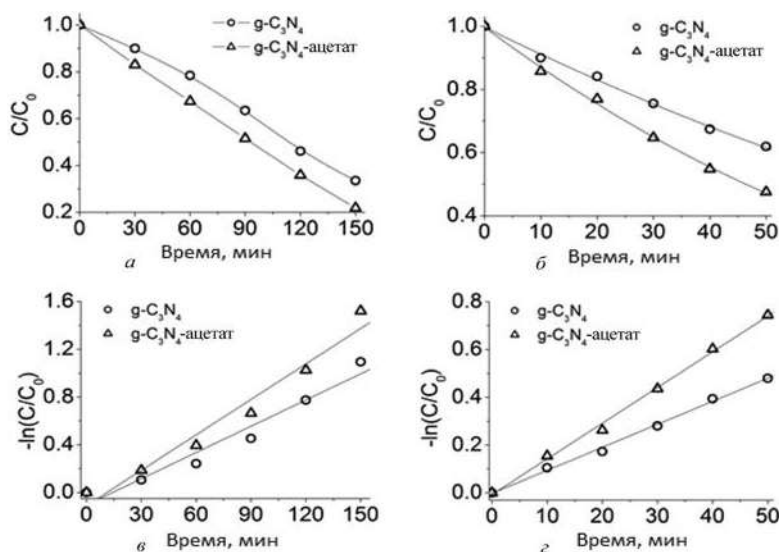


Рис. 4.4. СЭМ изображения поверхности образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (а) и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат (б) ($\times 15\,000$)

«мягком» УФ-облучении (320–400 нм) достигается степень каталитической деструкции красителя Родамина Б 0,7 ($k' = 0,006\text{ мин}^{-1}$) и 0,8 ($k' = 0,008\text{ мин}^{-1}$) для образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат соответственно (рис. 4.5, а, в).

При использовании «жесткого» УФ-облучения (240–320 нм) наблюдается закономерный двухкратный рост скорости каталитической деструкции Родамина Б для образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($k' = 0,010\text{ мин}^{-1}$) и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат ($k' = 0,016\text{ мин}^{-1}$) (рис. 4.5, з). Так, степень деструкции красителя на образцах $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат уже в течение 50 мин достигает 0,55 и 0,40 соответственно (рис. 4.5, б).



Образец	$k', \text{мин}^{-1}$	R^2
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0,006	0,955
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат	0,008	0,964

Образец	$k', \text{мин}^{-1}$	R^2
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0,010	0,996
$g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат	0,015	0,999

Рис. 4.5. Кинетические кривые (а, б) и линейные графики (в, г) в координатах псевдо-первого порядка каталитической деструкции Родамина Б на образцах $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат под действием УФ-облучения различной длины волны: а – 320–400 нм и б – 240–320 нм

Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии, образцы нитрида углерода имеют очень схожую структуру, поэтому различия в каталитической активности, вероятно, обусловлены их пористой структурой. Несмотря на то что образец $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет более высокую удельную поверхность ($A_{\text{БЭТ}} = 17,2 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат ($A_{\text{БЭТ}} = 11,5 \text{ м}^2/\text{г}$), последний характеризуется более высокой каталитической активностью. Возможно, это обусловлено более крупнопористой структурой образца $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -ацетат ($D_{\text{дес}} = 27,9 \text{ нм}$), что способствует адсорбции молекул Родамина Б и обуславливает доступность каталитических центров на поверхности катализатора для молекул красителя.

4.2. Закономерности синтеза композитов феррита магния и графитоподобного нитрида углерода

Ранее методом термической конденсации меламина синтезированы фото-катализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Изучено влияние предварительной обработки меламина уксусной кислотой на физико-химические свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Установлено, что использование предварительного обработанного уксусной кислотой меламина приводит к незначительному смещению пиков термических превращений и практически не оказывает влияния на кристаллическую и химическую структуру $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При этом выявлены значительные различия в пористой структуре образцов, что приводит к формированию более крупнопористого образца нитрида углерода. Показано, что модифицированный образец $g\text{-C}_3\text{N}_4$ характеризуется более высокой активностью в реакции фото-каталитической деструкции Родамина Б, что обусловлено его крупнопористой структурой и более эффективной адсорбцией молекул красителя [9].

В настоящем разделе представлены результаты установления закономерностей получения композитов феррита магния и нитрида углерода в зависимости от условий синтеза для создания на их основе гетерогенных Фентон и фото-Фентон катализаторов.

Нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, меламин $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ квалификации х. ч. использовали для синтеза композитов феррита магния и нитрида углерода. Образцы композитов были получены следующими способами: 1) синтез феррита магния модифицированным золь–гель методом [10] и последующее его смешение с меламином и термообработкой смеси при 300°C в течение 5 ч (образец $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$); 2) синтез нитрида углерода осуществляли по методике [4] с последующим введением в глицин-нитратную смесь на стадии инициирования горения и термообработкой при 300°C в течение 5 ч (образец $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$); 3) смешением меламина и глицин-нитратной смеси с последующими стандартными операциями методики получения феррита магния [23] (образец $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$). Расчетное массовое соотношение $\text{MgFe}_2\text{O}_4:g\text{-C}_3\text{N}_4$ во всех композитах составляло 1:1 [10].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с CuK_α -излучением в интервале 2Θ $10\text{--}70^\circ$. Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний (d) с использованием базы

данных ICDD PDF-2. Расчет параметра элементарной ячейки a и оценку размеров кристаллитов по формуле Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (4.2)$$

где d – средний размер кристаллов, нм; K – постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте; Θ – угол дифракции.

ИК-спектры композитов записывали на ИК-спектрометре с Фурье преобразователем Tenzor-27 в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} , навеску образца 2,0 мг спрессовывали в таблетки с 800 мг КВг. Скорость сканирования составляла 10–20 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, спектральная ширина щели во всем диапазоне не превышала 3 см^{-1} . Морфологию поверхности и химический состав композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ с приставкой рентгеновского энергодисперсионного анализа JED-2201 (JEOL, Япония).

На рис. 4.6, a представлена рентгенограмма композита $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного смешением наночастиц феррита магния с меламинам и последующей термообработкой данной смеси при 300 °С.

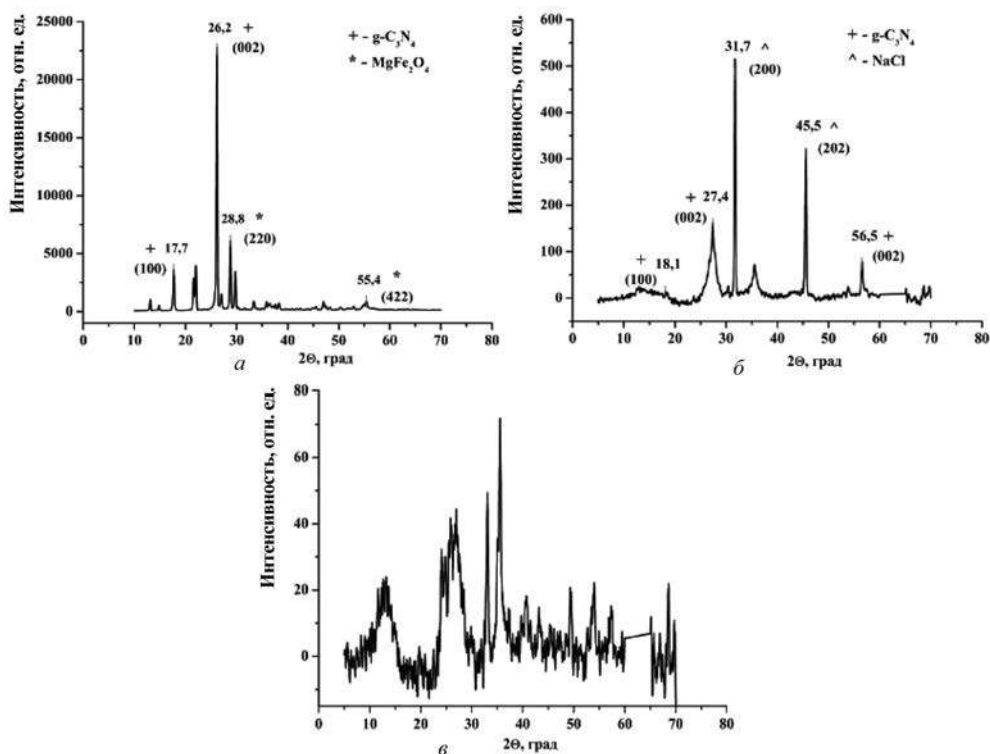


Рис. 4.6. Рентгенограммы образцов $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ (a), $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (b), $\text{MgFe}_2\text{O}_4-g\text{-C}_3\text{N}_4$ (c)

Узкие и интенсивные дифракционные пики относятся к индивидуальным кристаллическим фазам характерным для феррита магния с кубической решеткой типа шпинели $28,8^\circ$ (220), $55,4^\circ$ (422) [9] и графитоподобного нитрида углерода $17,7^\circ$ (100) и $26,2^\circ$ (002) [3]. Характеристические пики $g\text{-C}_3\text{N}_4$ несколько смещены в область меньших углов, что свидетельствует об искажении кристаллической решетки и увеличении межплоскостного расстояния за счет интеркалирования частицами феррита магния. Рассчитанное значение параметра a кристаллической решетки феррита магния составляет $8,324 \text{ \AA}$, что значительно отличается от справочного значения $8,370 \text{ \AA}$ и косвенно свидетельствует об образовании композита на основе кристаллических фаз $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и MgFe_2O_4 .

На рентгенограмме образца $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (рис. 4.6, б), полученного введением нитрида углерода в глицин-нитратный гель на стадии синтеза феррита магния, присутствуют пики, характерные для фазы графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, с характерными пиками для триклинной кристаллической решетки 2θ $18, 1^\circ$, $27,4^\circ$ и $56,5^\circ$, относящимися к плоскостям (100), (002) и (222) соответственно. Рефлексы галита с характерными пиками 2θ $31,7^\circ$ и $45,5^\circ$ обусловлены использованием в качестве инертной добавки NaCl и неполной отмывкой при получении композита $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$. Из рентгенограммы образца $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рис. 4.6, в), полученного введением меламин в глицин-нитратный гель, видно, что данный композит является рентгеноаморфным с размытым гало в области 2θ $20\text{--}40^\circ$ с отсутствием четко идентифицируемых пиков.

Дополнительную информацию о структуре полученных композитов, в том числе и рентгеноаморфных, позволяет интерпретация результатов ИК-спектров (рис. 4.7). На всех спектрах наиболее интенсивные полосы поглощения проявляются в области $1500\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к типичным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$, характерным для сопряженной ароматической структуры γ -гептазина. Полосы поглощения значительно более низкой интенсивности в области $800\text{--}810 \text{ см}^{-1}$ относятся к триазиону. Это свидетельствует о преимущественном образовании мелема **2** в процессе конденсации меламин **1**. Также пики при $1238, 1322$ и 1402 см^{-1} , которые соответствуют связи $\text{C}-\text{N}$ в ароматических вторичных и третичных аминах, можно отнести к образованию димелема **3**, который при деаммонолизе превращается в мелон **4**.

Результаты ИК-спектроскопии позволяют предложить следующую схему образования графитоподобного нитрида углерода (рис. 4.8). Полоса поглощения в области $3000\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям терминальных NH_2 -групп. При этом для композита, полученного смешением наночастиц феррита магния с меламином и последующей термообработкой этой смеси при 300°C , данный пик имеет значительно менее выраженный характер (рис. 4.7, а) по сравнению с образцами $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (рис. 4.7, б) и $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рис. 4.7, в), что свидетельствует о более высокой степени конденсации нитрида углерода в композите $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$. Это обусловлено протеканием конденсации меламин в процессе горения глицин-нитратной смеси [4].

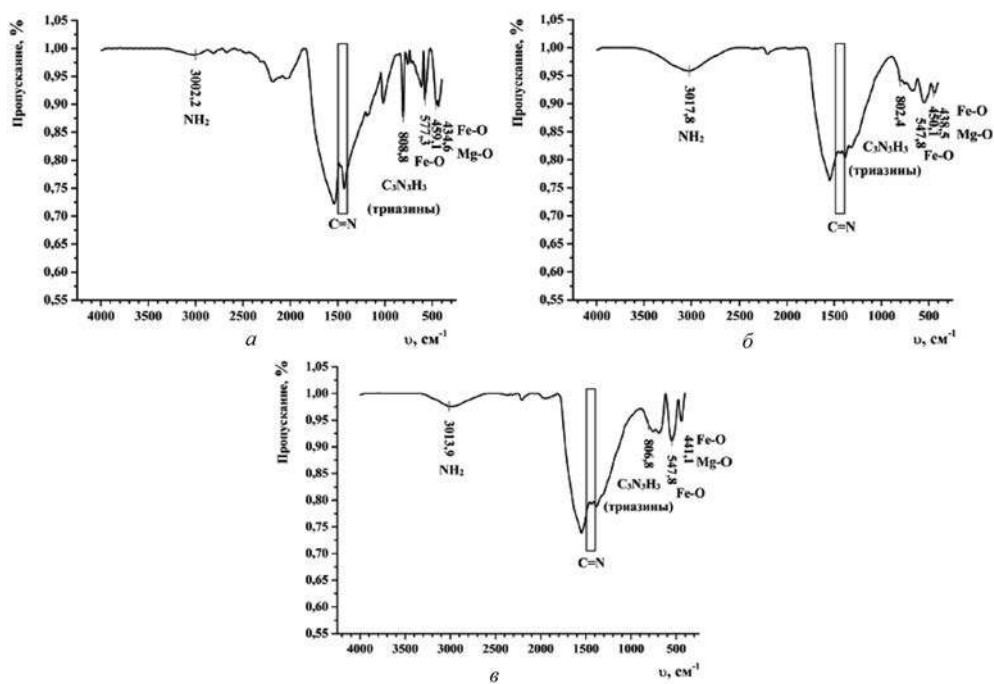


Рис. 4.7. ИК-спектры образцов $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ (а), $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (б), $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ (в)

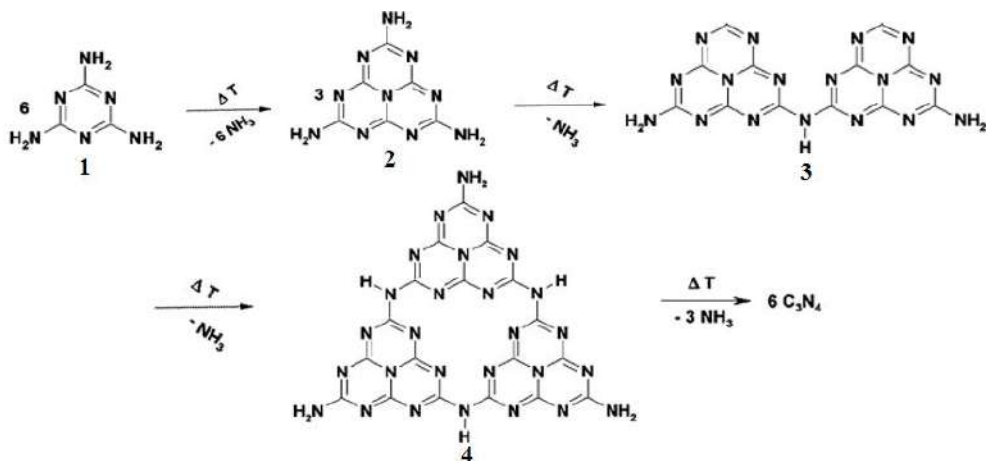


Рис. 4.8. Схема образования нитрида углерода в процессе конденсации меламина

Наличие интенсивных полос в диапазоне $560\text{--}580\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Fe–O, расположенной в тетраэдрических позициях, а полос при $400\text{--}440\text{ см}^{-1}$ к колебаниям связей Mg–O и Fe–O в октаэдрических позициях. Данные ИК-спектроскопии (см. рис. 4.7) полностью согласуются с результатами рентгенофазового анализа (см. рис. 4.6) и подтверждают

формирование графитоподобного нитрида углерода, преимущественно с гептазиновой структурой и феррита магния с кубической структурой шпинели в составе всех образцов.

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что морфология поверхности композита $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ представлена крупными агломератами (50–100 мкм), покрытыми мелкодисперсными частицами значительно меньшего размера (рис. 4.9, *а*). Образец $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (рис. 4.9, *б*) имеет морфологию, близкую к наночастицам феррита магния, полученного глицин-нитратным методом [10], что свидетельствует о формировании феррита на поверхности нитрида углерода. На рис. 4.9, *в* на поверхности образца $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ идентифицируются частицы пластинчатой формы с латеральным размером 10–20 мкм, покрытые мелкодисперсными частицами субмикронного размера.

Анализ химического состава поверхности полученных композитов выполнен с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 4.2). Так, на поверхности композита $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ не идентифицируются атомы кислорода, а содержание атомов железа и магния незначительное. При этом обнаружено наиболее высокое содержание атомов азота (70,8 ат. %) и углерода (20,0 ат. %). Это свидетельствует о формировании оболочки нитрида углерода на поверхности ядра феррита магния.

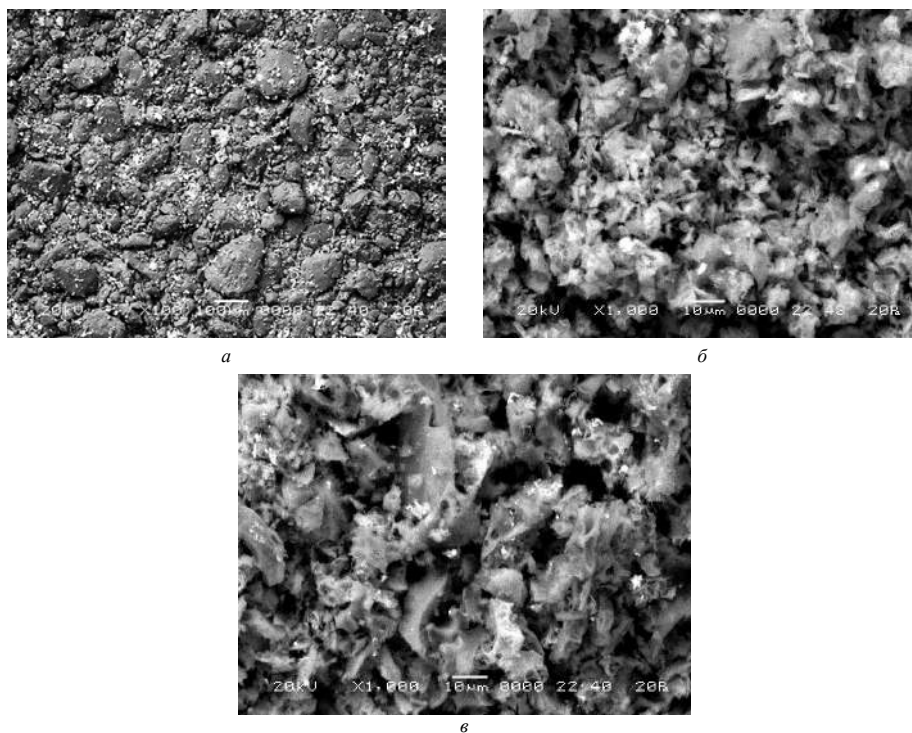


Рис. 4.9. СЭМ изображения поверхности образцов: *а* – $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\times 100$), *б* – $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ($\times 1000$), *в* – $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\times 1000$)

Т а б л и ц а 4.2. Элементный состав композитов

Образец	Содержание элементов, ат. %				
	C	N	O	Mg	Fe
$\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$	20,0	70,8	–	1,4	7,8
$g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$	29,4	28,8	10,2	3,7	27,9
$\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$	22,0	29,9	15,9	4,7	27,5

Образцы $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеют схожий химический состав, что согласуется с близкой морфологией их поверхности (см. рис. 4.9, б и в). При этом более высокое содержание атомов кислорода для композита $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ может быть обусловлено частичным испарением нитрида углерода, образующего в процессе конденсации меламина при горении глицин-нитратной смеси. Повышенное содержание атомов железа по сравнению с содержанием атомов магния на поверхности данных композитов является характерным для феррита магния и хорошо согласуется с ранее полученными данными [9].

Таким образом, в зависимости от последовательности проведения стадий золь–гель перехода, инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и термохимической конденсации меламина образуются композиты с различной кристаллической структурой и морфологией. Полученные результаты имеют важное значение при разработке гетерогенных Фентон и фото-Фентон катализаторов на основе композитов феррита магния и нитрида углерода.

4.3. Исследование каталитических свойств композиционных Фентон-подобных катализаторов

Создание гетерогенных Фентон катализаторов преимущественно направлено на поиск новых каталитических систем, характеризующихся высокой эффективностью при воздействии видимым диапазоном света [13]. Способность поглощать видимый свет обуславливается шириной запрещенной зоны полупроводника и положением примесных уровней, что можно варьировать путем создания композитов [24]. В этой связи исследование каталитической активности разработанных композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ при различных условиях (темновые, использование видимого и УФ-облучения) является важным для обоснования возможности практического применения данных Фентон-подобных катализаторов.

Оценку каталитической активности композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ проводили на модельных растворах тиазинового красителя метиленового голубого. В аликвоту $50,0\text{ см}^3$ красителя ($10,0\text{ мг/дм}^3$; pH 8,0; $20\text{ }^\circ\text{C}$) вносили $25,0\text{ мг}$ катализатора и 100 мкл раствора пероксида водорода (20 ммоль/дм^3). Для изучения кинетических зависимостей отбирали пробы через 5, 10, 20, 30, 40 и 60 мин. Для исключения протекания конкурирующего процесса адсорбции катализа-

торы в течение 30 мин в темноте насыщали раствором метиленового голубого (100 мг/л). В качестве сравнительного «нулевого» эксперимента проводили исследования деструкции метиленового голубого в присутствии пероксида водорода без внесения в модельный раствор катализатора.

Каталитический эксперимент проводили с использованием диодной ($\lambda = 650\text{--}670$ нм) и UV-C лампы ($\lambda = 200\text{--}280$ нм) в качестве источника соответственно видимого и УФ-излучения. Концентрацию красителя измеряли на сканирующем спектрофотометре SP-8001 (Metertech, Тайвань) при наиболее интенсивной длине волны поглощения 664 нм. Все каталитические эксперименты проводили в двойных тестах и использовали среднее значение. Погрешность эксперимента не превышала 3 %. Значения кажущейся константы скорости (k' , мин^{-1}) определяли графическим методом из уравнения (4.2). Степень (α , %) каталитической деструкции метиленового голубого рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = (1 - C_0/C_t)100\%, \quad (4.3)$$

где C_0 и C_t – исходная и равновесная концентрации МГ, мг/л; t – время, мин.

Данные кинетических экспериментов свидетельствуют, что наиболее высокую эффективность катализаторы показали в условиях УФ-облучения (рис. 4.10). Так, для композита $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ в течение 10 мин степень каталитической

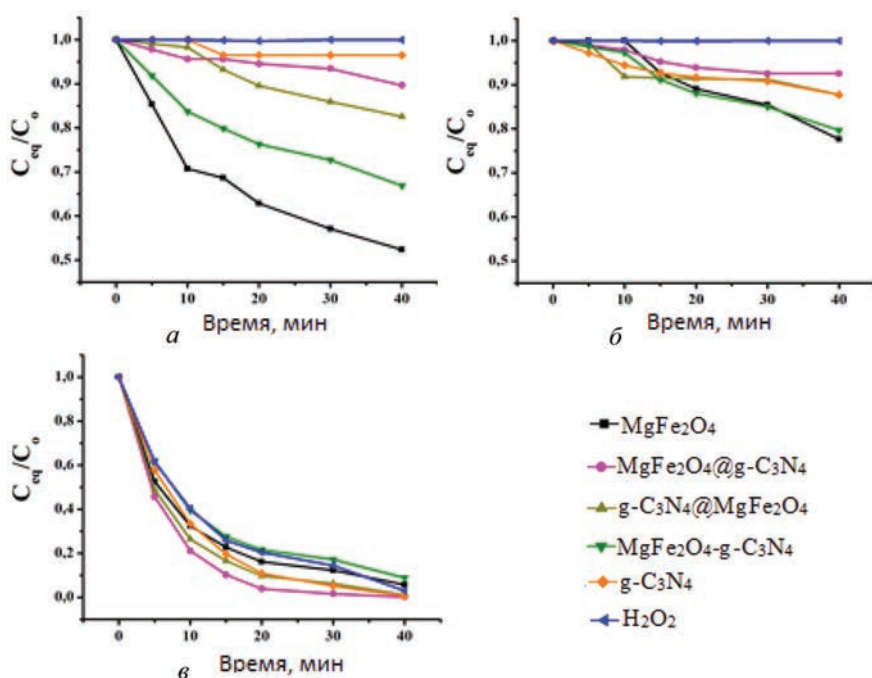


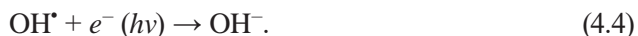
Рис. 4.10. Кинетика деструкции метиленового голубого в присутствии образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, MgFe_2O_4 и композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ в различных условиях: а – темновые условия, б – видимый свет, в – УФ-облучение

деструкции метиленового голубого составила ~80 %, а через 20 мин достигла 99 %. Композит $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показали несколько более низкую эффективность и за аналогичные промежутки времени обеспечили деградацию модельного красителя на уровне около 70 и 90 % соответственно. Следует отметить и достаточно высокую эффективность окисления метиленового голубого в присутствии пероксида водорода в результате протекания фотолиза (рис. 4.10, в).

В темновых условиях проявилась наиболее четкая дифференциация активности изученных катализаторов (рис. 4.10, а). Феррит магния как классический Фентон-подобный катализатор продемонстрировал наиболее высокую эффективность, и степень деструкции метиленового голубого в течение 40 мин реакции достигла 50 %. Композит $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ за это же время показал 35 % степени деструкции, в то же время остальные образцы по эффективности значительно уступали (степень деструкции не превысила 5–15 %).

Таким образом, по своей эффективности в темновых условиях катализаторы расположились в следующий ряд: $\text{MgFe}_2\text{O}_4 < \text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4 < g\text{-C}_3\text{N}_4 @ \text{MgFe}_2\text{O}_4 < \text{MgFe}_2\text{O}_4 @ g\text{-C}_3\text{N}_4 < g\text{-C}_3\text{N}_4$, что обусловлено различным вкладом Фентон и фотокаталитического процессов в деструкцию красителя в присутствии различных катализаторов и полностью согласуется с их химическим составом.

Несколько неожиданный результат получен при проведении эксперимента в условиях облучения видимым светом (рис. 4.10, б). В данных условиях наиболее высокую эффективность также показали образцы MgFe_2O_4 и $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$, но при этом обеспечив каталитическую деструкцию метиленового голубого <25 %. Катализаторы $g\text{-C}_3\text{N}_4 @ \text{MgFe}_2\text{O}_4$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4 @ g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ продемонстрировали еще более низкую эффективность, и в течение 40 мин деструкция красителя не превысила 10 %. Такой результат может быть обусловлен инактивацией гидроксильных радикалов, образующихся в результате Фентон процесса, за счет улавливания фотогенерируемых электронов (4.4). В то же время низкая фотокаталитическая активность $g\text{-C}_3\text{N}_4$ может быть обусловлена быстрой рекомбинацией пары электрон–дырка [25], а также невысокой эффективностью поглощения видимого света [26]:



Результаты моделирования кинетики деструкции метиленового голубого с использованием модели реакции первого порядка (рис. 4.11 и табл. 4.3) показывают, что данные каталитических экспериментов достаточно достоверно описываются кинетикой реакции первого порядка для видимого и УФ-излучения, а также для темновых условий в случае образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4 @ g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4 @ \text{MgFe}_2\text{O}_4$, преимущественно демонстрирующих фотокаталитический механизм деструкции метиленового голубого. Это хорошо согласуется с данными исследования фотокаталитических реакций деструкции различных орга-

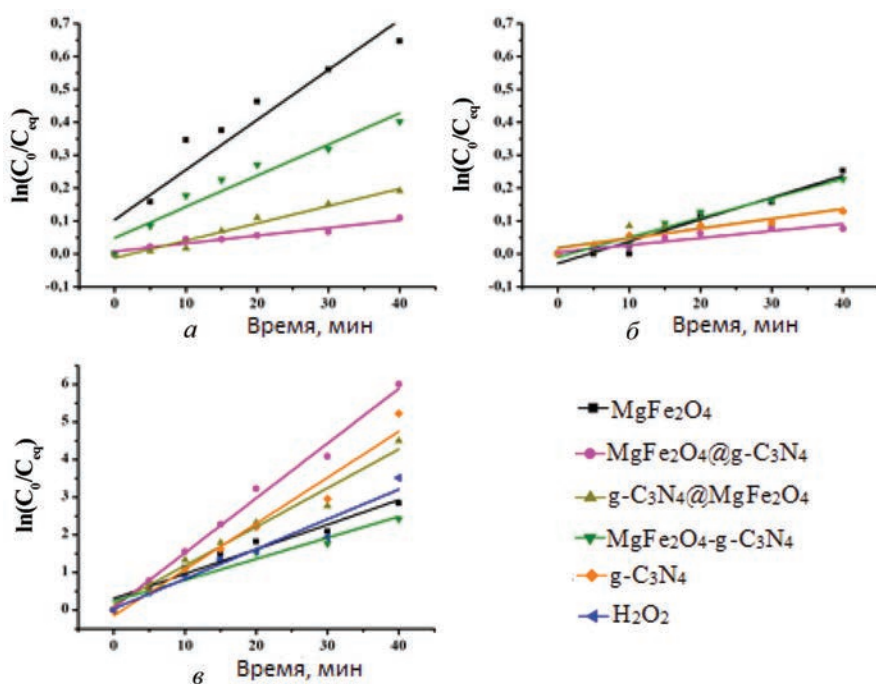


Рис. 4.11. Кинетика деструкции метиленового голубого в линейных координатах псевдо-первого порядка в присутствии образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, MgFe_2O_4 и композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ в различных условиях: a – темновые условия, $б$ – видимый свет, $в$ – УФ-облучение

нических поллютантов [27, 28]. При этом коэффициент аппроксимации R^2 для кинетики окисления МГ на катализаторах MgFe_2O_4 и $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ составил $<0,95$. Следует отметить, что композит $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ является аморфным материалом и тем самым отличается от других образцов катализаторов.

Таблица 4.3. Кинетические параметры модели псевдо-первого порядка для деструкции метиленового голубого в присутствии образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, MgFe_2O_4 и композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$

Образец	MgFe_2O_4	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$	$g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$
<i>Темновые условия</i>					
$k', \text{мин}^{-1}$	0,0152	—	0,0025	0,0054	0,0099
R^2	0,9057	—	0,9703	0,9426	0,9379
<i>Видимый свет</i>					
$k', \text{мин}^{-1}$	0,0067	0,003	0,0022	0,0030	0,0059
R^2	0,9494	0,9268	0,8898	0,7511	0,9731
<i>УФ-облучение</i>					
$k', \text{мин}^{-1}$	0,0690	0,1297	0,1528	0,1094	0,0592
R^2	0,9626	0,9916	0,9962	0,9969	0,9634

Рассчитанные значения кажущихся констант скорости k' представлены в табл. 4.3. Наиболее высокие значения k' получены при УФ-облучении для образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$, которые достигли 0,1094–0,1528 мин⁻¹. При этих же условиях катализаторы MgFe_2O_4 и $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ продемонстрировали в ~2 раза более низкую активность и значения k' не превышали 0,0690 мин⁻¹. При облучении видимым светом для всех образцов получены низкие значения кажущихся констант скорости, которые находились в диапазоне 0,0022–0,0069 мин⁻¹. Только для наиболее активных образцов MgFe_2O_4 и аморфного композита $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ в темновых условиях рассчитанные значения k' составили <0,010 мин⁻¹.

Важной характеристикой гетерогенных катализаторов является их стабильность и сохранение каталитической активности в течение многократных каталитических циклов. Для этого выполнен эксперимент в наиболее оптимальных условиях при УФ-облучении в течение четырех каталитических циклов (рис. 4.12). Образцы $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ продемонстрировали наиболее низкую стабильность, в то время как остальные катализаторы показали достаточно высокую воспроизводимость каталитических характеристик на уровне 97–99 % в условиях эксперимента. Полученные данные обусловлены фотодеградацией данных образцов, а также более низкой стабильностью структуры аморфного $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$. При этом формирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (оболочка) на поверхности кристаллического MgFe_2O_4 (ядро) позволяет повысить стабильность каталитических характеристик $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при многократных каталитических циклах.

Исследование механизма каталитической деструкции метиленового голубого выполнено с использованием «ловушек» радикалов (табл. 4.4). Введение в реакционную смесь определенных соединений, являющихся инактиваторами (ловушками) заданных реакционно-активных частиц позволяет на основе анализа изменения кинетики каталитической реакции провести качественную оценку их вклада [29, 30].

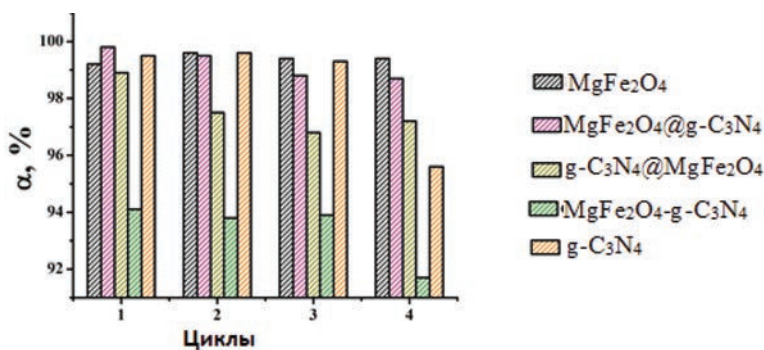


Рис. 4.12. Каталитическая активность образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, MgFe_2O_4 и композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ при многократном использовании в условиях УФ-облучения

Таблица 4.4. Кажущиеся константы скорости псевдо-первого порядка для деструкции МГ в присутствии образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, MgFe_2O_4 и композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$

Образец	Условия эксперимента	k' , мин ⁻¹		
		Реакционные частицы		
		$\cdot\text{OH}$	h^+	$\cdot\text{O}_2^-$
MgFe_2O_4	$C_0(\text{МВ}) = 9,0$ мг/л, $C(\text{катализатора}) = 1,0$ г/л, $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 20,0$ мМ, УФ-облучение (189–254 нм), время 40 мин	0,0397	0,0629	0,0566
$g\text{-C}_3\text{N}_4$		0,0048	0,0663	0,0545
$\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$		0,0110	0,1307	0,0677
$g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgFe}_2\text{O}_4$		0,0182	0,0906	0,0833
$\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$		0,0268	0,0595	0,0621

Примечание. Ловушки: изопропанол (OH^\bullet), оксалат аммония (h^+), гидрохинон ($\text{O}^{\bullet-}$).

Анализ представленных данных свидетельствует, что гидроксильные радикалы являются основными реакционными частицами, обуславливающие эффективность каталитической деструкции метиленового голубого в присутствии изученных катализаторов. Об этом свидетельствуют самые низкие значения кажущихся констант скорости при проведении реакции в присутствии изопропанола. Для MgFe_2O_4 и $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$ также существенный вклад вносят h^+ . Для всех катализаторов наименьшую роль играет радикал $\text{O}^{\bullet-}$, что обусловлено их невысокой концентрацией и временем жизни [29].

Выводы к главе 4. Гетерогенные фотокатализаторы находят широкое применение для очистки сточных и природных вод от органических загрязнителей. В настоящей работе методом термической конденсации меламина синтезированы фотокатализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$. С использованием дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА-ТГ), рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота изучено влияние предварительной обработки меламина уксусной кислотой на физико-химические свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Проведена оценка каталитической активности синтезированных фотокатализаторов в процессе окислительной деструкции Родамин Б в водном растворе под действием «мягкого» и «жесткого» УФ-облучения [9].

Золь–гель методом в сочетании с термохимической конденсацией осуществлен синтез композитов на основе феррита магния и нитрида углерода. Показано, что в зависимости от условий синтеза композитов на основе MgFe_2O_4 и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ можно направленно изменять физико-химические характеристики данных материалов. Установлено, что при смешении феррита магния с меламином и последующей их термообработкой при 300 °С получен композит $\text{MgFe}_2\text{O}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ с хорошо идентифицируемыми кристаллическими фазами MgFe_2O_4 и $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При введении $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в глицин-нитратный гель на стадии инициирования горения глицин-нитратной смеси образуется композит $g\text{-C}_3\text{N}_4@$

MgFe₂O₄, состоящий из триклинной модификации g-C₃N₄ и рентгеноаморфного феррита магния с примесью галита. Рентгеноаморфный композит MgFe₂O₄-g-C₃N₄ получен при введении меламин в глицин-нитратный гель с последующей инициацией самораспространяющего высокотемпературного синтеза. Выявлено, что для всех композитов характерно формирование g-C₃N₄ с сопряженной ароматической структурой s-гептазина. Варьирование условий синтеза позволяет получать композиты с преимущественным концентрированием на поверхности g-C₃N₄ или MgFe₂O₄ [10].

Исследованы каталитические свойства композитов g-C₃N₄-MgFe₂O₄ в реакции деструкции тиазинового красителя метиленового голубого в темновых условиях, при видимом свете и УФ-облучении. Эффективность катализаторов в зависимости от условий снижается в ряду УФ-облучение < темновые условия < видимый свет, что обусловлено рекомбинацией пары (e^-) – (h^+). При УФ-облучении для MgFe₂O₄@g-C₃N₄, представляющего g-C₃N₄ (ядро) – MgFe₂O₄ (оболочка), в течение 20 мин достигается наиболее высокая степень деструкции красителя 99 % и кажущаяся константа скорости $k' = 0,01528 \text{ мин}^{-1}$. Показано, что формирование g-C₃N₄ (оболочка) на поверхности кристаллического MgFe₂O₄ (ядро) позволяет повысить стабильность g-C₃N₄ при многократных каталитических циклах. Для всех изученных катализаторов при УФ-облучении наибольший вклад в деструкцию метиленового голубого вносят гидроксильные радикалы, а наименьший – O²⁻. Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь между условиями синтеза, физико-химическими свойствами и каталитической активностью композитов g-C₃N₄-MgFe₂O₄ и получить эффективные гетерогенные Фентон катализаторы.

Список использованных источников к главе 4

1. Zhao, Z. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: A review / Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 15–37.
2. Liang, Q. Recent advances of melamine self-assembled graphitic carbon nitride-based materials: Design, synthesis and application in energy and environment: A review / Q. Liang, B. Shao, S. Tong // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 405. – P. 126951.
3. Graphitic carbon nitride QDs impregnated biocompatible agarose cartridge for removal of heavy metals from contaminated water samples / M. Shorie [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – Vol. 367. – P. 629–638.
4. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light / K. Maeda [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 4940–4947.
5. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C₃N₄ composite under visible light, Applied Catalysis B / S. Ma [et al.] // *Appl. Catal., B: Environ.* – 2016. – Vol. 186. – P. 77–87.
6. Self-assembly approach toward polymeric carbon nitrides with regulated heptazine structure and surface groups for improving the photocatalytic performance / G. Gao [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 409. – P. 127370.
7. Monodisperse cobalt ferrite nanoparticles assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (CoFe₂O₄/mpg-C₃N₄): a magnetically recoverable nanocomposite for the photocatalytic degradation of organic dyes / A. Hassani [et al.] // *J. Magn. Mater.* – 2018. – Vol. 456. – P. 400–412.
8. Visible light-driven hydrogen evolution by using mesoporous carbon nitride-metal ferrite (MFe₂O₄/mpg-CN; M: Mn, Fe, Co and Ni) nanocomposites as catalyst / M. Aksoy [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2020. – Vol. 45. – P. 16509–16518.

9. Ivanets, A. Effect of melamine acidic treatment on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ physicochemical properties and catalytic activity, *Water and Water Purification Technologies* / A. Ivanets, V. Prozorovich // *Sci. Technical News.* – 2020. – Vol. 28. – P. 26–36.
10. Иванец А. Синтез, структура и морфология композитов на основе феррита магния и нитрида углерода // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 2. – С. 178–184.
11. *Heterogeneous Catalytic Process for Wastewater Treatment. Advanced Oxidation Processes. Applications, Trends, and Prospects* / Zhang, T. – London, 2020. – P. 1–30.
12. Lu, F. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants / F. Lu, D. Astruc // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – Vol. 408, N 213180.
13. Thomas, N. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances / N. Thomas, D. Dionysiou, S. Pillai // *J. Hazard. Mater.* – 2021. – Vol. 404 (Part B), N 124082.
14. Heterogeneous Fenton oxidation using magnesium ferrite nanoparticles for Ibuprofen removal from wastewater: optimization and kinetics studies / A. Ivanets [et al.] // *J. Nanomater.* – 2020, N 8159628.
15. On the reconstruction peculiarities of sol-gel derived $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x/\text{Al}_1$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) layered double hydroxides / L.Valeikiene [et al.] // *Crystals.* – 2020. – Vol. 10, N 6. – P. 470–488.
16. Layered double hydroxides materials for photo (electro-) catalytic applications / G. Zhao [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 397, N 125407.
17. Chen, D. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review / D. Chen, Y. Cheng, Y. Zhou // *J. Cleaner Prod.* – 2020. – Vol. 268, N 121725.
18. Zhu, D. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review / D. Zhu, Q. Zhou // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* – 2019. – Vol. 12, N 100255.
19. Yang, Y. Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review / Y. Yang, X. Li, Ch. Zhou // *Water Res.* – 2020. – Vol. 184, N 116200.
20. The nonmetal modulation of composition and morphology of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -based photocatalysts / F. He [et al.] // *Appl. Catal.* – 2020. – Vol. 269, N 118828.
21. A fantastic graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / G. Dong [et al.] // *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* – 2014. – Vol. 20. – P. 33–50.
22. Dong, G. A fantastic graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties / G. Dong // *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* – 2014. – Vol. 20. – P. 33–50.
23. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups / A. Ivanets [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 411, N 128523.
24. Semiconductor nanocomposites for visible light photocatalysis of water pollutants / F. Imtiaz [et al.]. – London, 2019.
25. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development directions / A. Naseri [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2017. – Vol. 5. – P. 23406–23433.
26. Enhancement of visible light photocatalytic activities via porous structure of $g\text{-C}_3\text{N}_4$. *Applied Catalysis B* / M. Zhang [et al.] // *Environmental.* – 2014. – Vol. 147. – P. 229–235.
27. Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersions of TiO_2 Nanoparticles under UV-LED Irradiation / S. Zulmajdi [et al.] // *Am. J. Nanomater.* – 2017. – Vol. 5. – P. 1–6
28. Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid / C. Sidney [et al.] // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2019. – Vol. 16, N 9. – P. 1602.
29. Collin, F. Chemical basis of reactive oxygen species reactivity and involvement in neurodegenerative diseases / F. Collin // *Int. J. Mol. Sci.* – 2019. – Vol. 20, N 10. – P. 2407.
30. Synergistic adsorption-photocatalytic degradation effect and norfloxacin mechanism of $\text{ZnO}/\text{ZnS}@BC$ under UV-light irradiation / W. Liu [et al.] // *Sci. Reports.* – 2020. – Vol. 10. – P. 11903.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мезопористые оксиды переходных металлов с упорядоченной структурой и развитой поверхностью являются перспективными материалами для создания на их основе эффективных адсорбентов и катализаторов. Ферриты металлов со структурой шпинели находят широкое применение не только в качестве традиционных магнитомягких материалов, а также для биомедицинских (таргетная доставка лекарственных препаратов, для гипертермии и магнитно-резонансной томографии) и экологических (альтернативная энергетика, экологический катализ, магнитоуправляемые адсорбенты) приложений. В связи с чем исследования, направленные на разработку новых способов синтеза феррит-шпинелей с заданной структурно-фазовой организацией, являются актуальной научной задачей.

В монографии представлены результаты систематического исследования закономерностей синтеза и управления структурой ферритов магния с целью создания на их основе адсорбентов ионов тяжелых металлов и красителей, а также гетерогенных Фентон-подобных катализаторов для каталитической деструкции органических поллютантов. Особое внимание уделено вопросам установления механизма адсорбции-десорбции и регенерации ферритов магния, что позволило разработать принципиально новые и полностью экологически безопасные способы регенерации данных адсорбентов для многократного использования в процессах очистки воды. Существенный результат выполненной работы – установление влияния размера кристаллитов наноразмерных ферритов магния и содержания поверхностных гидроксильных групп на адсорбционную активность разработанных материалов. Установленные закономерности позволили показать ключевую роль данных характеристик, которые могут направленно изменяться при выборе способа синтеза, а также варьировании условий термообработки.

Немаловажным аспектом, который впервые детально освещен в научной литературе, является исследование влияния адсорбции ионов переходных металлов на каталитическую активность ферритов магния, что существенно расширило представления об особенностях протекания адсорбционных и каталитических процессов в модельных одно- и многокомпонентных системах, содержащих неорганические и органические поллютанты. Представленные результаты показали, что высокое сродство ферритов магния к органическим

катионным красителям обуславливает эффективную адсорбцию данных соединений на фоне ионов тяжелых металлов, что важно учитывать при выборе условий адсорбционной и каталитической очистки реальных сточных вод.

Представлен обширный экспериментальный материал по изучению структуры и каталитических свойств допированных лантаноидами ферритов магния. Несмотря на значительно больший ионный радиус лантаноидов по сравнению с ионами двух- и трехвалентных металлов, входящих в состав кристаллической решетки феррит-шпинелей, показана возможность получения твердых растворов. Данный подход к модифицированию структуры ферритов магния позволил выявить положительное влияние на эффективность фото-Фентон каталитической деструкции модельных красителей и фармацевтически активных соединений, и в то же время негативное влияние на протекание гетерогенной Фентон каталитической реакции. Установлено влияние образующихся кислородсодержащих реакционно-активных частиц на эффективность каталитической деструкции органических поллютантов с использованием разработанных катализаторов.

На основании физико-химических закономерностей получения и регулирования структуры и свойств адсорбционных и каталитически активных материалов на основе феррит-шпинелей в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси и в лаборатории зеленой химии (Технологический университет Лаппеенранты, Финляндия) проведены испытания разработанных материалов в процессах адсорбционной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических катионных красителей, а также для каталитической деструкции ряда фармацевтически активных соединений и органических красителей. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности ферритов магния и перспективности их применения для очистки сточных вод промышленных предприятий текстильных производств, фармацевтической и нефтехимической промышленности, а также муниципальных хозяйственно-бытовых стоков, подверженных загрязнению промышленными отходами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Общая характеристика ферритов со структурой шпинели	5
1.1. Кристаллическая структура феррит-шпинелей.....	5
1.2. Применение ферритов в качестве адсорбентов	10
1.3. Гетерогенные Фентон-подобные катализаторы для <i>Advanced Oxidation Processes</i>	12
1.4. Композиты на основе графитоподобного нитрида углерода	18
Список использованных источников к главе 1	22
Глава 2. Адсорбция катионных поллютантов из водных растворов ферритами магния	27
2.1. Влияние способа синтеза на физико-химические свойства и адсорбционные свойства.....	28
2.2. Закономерности адсорбции ионов тяжелых металлов	37
2.2.1. Моделирование изотерм адсорбции	40
2.2.2. Кинетика адсорбции.....	43
2.3. Влияние ионов Mg^{2+} на эффективность адсорбции ионов металлов.....	49
2.4. Адсорбция метиленового голубого из водных растворов	54
2.4.1. Кинетические закономерности адсорбции	55
2.4.2. Исследование регенерации феррита магния.....	63
Список использованных источников к главе 2.....	68
Глава 3. Гетерогенные Фентон-подобные катализаторы на основе ферритов магния ..	72
3.1. Влияние адсорбции ионов тяжелых металлов на каталитическую активность феррита магния.....	73
3.2. Каталитическая очистка водных растворов от фармацевтически активных соединений	86
3.2.1. Закономерности окислительной деструкции ибупрофена	87
3.2.2. Закономерности окислительной деструкции карбамазепина.....	94
3.3. Влияние допирования ионами лантаноидов на физико-химические свойства и каталитическую активность феррита магния	100
3.3.1. Структура лантаноид-допированных ферритов магния.....	101
3.3.2. Каталитические свойства лантаноид-допированных ферритов магния	107
Список использованных источников к главе 3	114

Глава 4. Катализаторы на основе композитов феррита магния и графитоподобного нитрида углерода	120
4.1. Влияние кислотной обработки меламин на структуру и каталитическую активность графитоподобного нитрида углерода.....	121
4.2. Закономерности синтеза композитов феррита магния и графитоподобного нитрида углерода	127
4.3. Исследование каталитических свойств композиционных Фентон-подобных катализаторов	132
Список использованных источников к главе 4.....	138
Заключение	140

Научное издание

Иванец Андрей Иванович

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ АДсорбенты
и катализаторы на основе ферритов**

Редактор *Я. В. Роцина*

Художественный редактор *И. Т. Мохнач*

Технический редактор *М. В. Савицкая*

Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 27.08.2021. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 11,7. Тираж 120 экз. Заказ 188.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельства о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013, № 2/196 от 05.04.2017.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.