

На правах рукописи



ИВАНОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРИТОВ В
ПРОЦЕССАХ МАГНИТНО-АДСОРБЦИОННОЙ И
ОЗОНОЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

специальность 1.4.4 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Кемерово — 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Звеков Александр Андреевич.**

Официальные оппоненты:

Соколова Ирина Владимировна, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория фотофизики и фотохимии молекул, ведущий научный сотрудник.

Ушаков Андрей Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», кафедра химической технологии твердого топлива, доцент.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук».

Защита состоится 30 июня 2026 года в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.2.315.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, у. Красная, д. 6, ауд. 1118.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», <https://kemsu.ru/science/dissertation-councils/diss-24-2-315-09/protects/134735/>

Автореферат разослан «12» мая 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор

Звеков Александр Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Технологии очистки воды основываются на комбинации физических, химических, физико-химических и биологических групп методов. В настоящей работе основное внимание уделено исследованию физико-химических методов адсорбции и озонирования для очистки от органических загрязнителей с использованием ферритов, под которыми подразумеваются смешанные оксиды, образованные железом (III) и металлами, включая железо (II), то есть оксиферы. В работе не затрагиваются используемые в металлургии железоуглеродистые сплавы, также называемые ферритами, которые могут содержать легирующие компоненты.

Актуальность темы исследования определяется качественной и, в значительной степени, количественной оценкой физико-химических параметров процессов адсорбционной и окислительной очистки воды с использованием магнитных адсорбентов и катализаторов на основе ферритов, необходимых для оптимизации прикладных решений в области водоочистки.

Степень разработанности темы. Применение ферритов в очистке воды рассматривается многими научными коллективами (X. Gao, 2016; S. Tamjidi, 2019; А.Г. Ушаков, 2019; F. Zhang, 2015 и др.). Основные пути заключаются в исследовании закономерностей адсорбции органических и неорганических загрязнителей, катализа в реакции Фентона для окисления органических соединений, катализа в реакции озонлиза органических соединений, а также использование магнетита в качестве магнитной составляющей сорбентов на различной основе. При использовании каталитического озонлиза показано, что наибольший эффект дает феррит цинка, однако его активность сильно зависит от величины удельной поверхности, ее микроструктуры и дефектности, что оставляет нерешенным окончательно вопрос об оптимальной методике синтеза катализатора. В большинстве работ по применению магнетита в качестве магнитной компоненты адсорбентов на основе углеродных материалов используются жидкофазные методы нанесения, которые требуют инертной атмосферы, прецизионного контроля кислотности среды, либо проведение реакции в органическом растворителе. Указанные ограничения препятствуют масштабному применению магнитных адсорбционных материалов, что делает необходимым поиск новых дешевых методик нанесения. Адаптация методики синтеза магнитного катализатора позволит подойти к широкому использованию ферритов в очистке воды.

Цель работы: адаптация методик получения функциональных материалов на основе ферритов с изучением физико-химических и макрокинетических закономерностей использования ферритов в качестве магнитной компоненты активированных углей и катализаторов озонолитической очистки воды от органических загрязнителей.

Задачи:

1. Адаптация способа нанесения магнетита на активированный уголь при помощи термического разложения оксалата железа (II) с получением магнитного адсорбента.
2. Исследование параметров пористой структуры и адсорбционной способности полученного магнитного активированного угля: анализ удельной поверхности, объема и распределения пор по размерам, изотерм адсорбции фенола и нитробензола.
3. Уточнение методик синтеза феррита цинка гидротермальным и оксалатным способами, характеристика образцов спектральными, рентгено-дифракционными методами и методом азотной порометрии.
4. Исследование кинетики озонолитического окисления фенола в стандартном растворе и в оборотной воде коксохимического производства в присутствии феррита цинка, полученного гидротермальным и оксалатным способами, методами УФ-вид спектроскопии.
5. Формулировка макрокинетической модели озонолиза, кинетической анализ модели, получение аналитических выражений, характеризующих окислительную очистку воды от фенола и оборотной воды коксохимического производства.
6. Анализ полученных спектрально-кинетических закономерностей озонолиза фенола и оборотной воды коксохимического производства, оценка эффективных констант скоростей озонолитического окисления.
7. Определение связи каталитической активности феррита цинка, полученного различными методами синтеза, и его структурных характеристик.

Научная новизна:

Впервые исследованы основные характеристики пористой структуры и адсорбционная способность магнитных активированных углей, полученных нанесением магнетита с помощью реакции разложения оксалата железа (II). Впервые исследована каталитическая активность феррита цинка, полученного оксалатным методом, в реакции озонолиза фенола. Впервые оценено каталитическое действие ферритов цинка оксалатного и гидротермального способов синтеза на процесс озонолитической очистки оборотной воды коксохимического производства.

Теоретическая и практическая значимость:

Теоретическая значимость работы определяется установлением взаимосвязи между методиками синтеза катализаторов озонолиза и магнитных адсорбентов с их физико-химическими свойствами, включая удельную площадь поверхности, эффективную константу скорости реакции и глубину окисления органических соединений, формулировкой и исследованием макрокинетической модели озонолиза, а также обнаруженным эффектом влияния других компонентов оборотной воды коксохимического производства на скорость и преимущественное направление деградации фенола.

Практическая значимость работы связана с оптимизацией методик получения магнитных катализаторов и адсорбентов, которые могут быть успешно масштабированы для применения на сооружениях очистки сточных вод и станциях водоподготовки населенных пунктов. Разработанные подходы могут быть адаптированы к очистке воды от большинства практически важных органических загрязнителей и их смесей.

Методология и методы исследования. Методология работы основана на применении известных методов синтеза в отличающихся условиях, что позволило получить новый материал (магнитный углеродный адсорбент) с гибридными свойствами. Полученные вещества были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота и молекулярных щупов, методами УФ-вид и ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа. Полученные результаты по адсорбции фенола и нитробензола были аппроксимированы в рамках известных моделей изотерм, результаты исследования кинетики озонолиза описаны в рамках законов с заданным порядком реакции. Более детальные кинетические данные получены с помощью выделения в спектрах поглощения раствора спектров поглощения компонент с последующим определением эффективных констант скоростей стадий, формулировкой и исследованием макрокинетической модели озонолиза. Выполнены оценки параметров в случае некаталитического озонолиза с учетом массопереноса и известных из литературы констант скоростей реакций взаимодействия озона с органическими соединениями. Таким образом, в диссертации использованы, как эмпирические методы исследования, так и моделирование в рамках известных макрокинетических подходов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Адаптированные способы получения магнитного адсорбента и катализатора, основанные на процессе термического разложения оксалатов, в том числе в присутствии углеродной матрицы.
2. Каталитическая активность феррита цинка, полученного оксалатным способом, превышает активность феррита цинка, полученного гидротермальным методом.
3. Закономерности озонолиза стандартного раствора фенола и оборотной воды коксохимического производства, эффективные константы скорости некаталитической реакции и в присутствии феррита цинка.

Личный вклад автора. Автором изучены и проанализированы литературные данные по теме работы, получены основные результаты работы. Совместно с научным руководителем автором проведены формулировка задач, выбор методов исследования, анализ полученных результатов. В опубликованных в соавторстве статьях, автору принадлежат результаты, сформулированные в положениях, выносимых на защиту, результатах и выводах работы.

Высокая степень достоверности результатов обоснована использованием известных и апробированных методик синтеза объектов

исследования, применением стандартизированных и хорошо зарекомендовавших себя экспериментальных методов исследования высокопористых материалов и гетерогенных катализаторов, использованием общепринятых подходов химической термодинамики и кинетики для интерпретации результатов.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались на 6 конференциях различного уровня: II Сибирском химическом симпозиуме (Томск, 2025); XIV Международном Российско-Казахстанском Симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса» (Кемерово, 2025); XIII Инновационном конвенте "Кузбасс: образование, наука, инновации" (Кемерово, 2025); XIX (LI) и XX (L) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Кемерово, 2024 и 2025); IV Международной конференции «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (Новосибирск, 2024).

Соответствие специальности 1.4.4 – Физическая химия

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – Физическая химия в части развития представлений об адсорбции на материалах с гибридными свойствами и составлении цепочки метод синтеза – структура – свойства в случае феррита цинка как катализатора озонолиза органических соединений (пп. 3, 6, 9, 12) и отрасли наук «физико-математические науки», так как в работе использованы преимущественно физико-химические методы с количественными подходами к обработке результатов и разложением спектров поглощения, позволившие определить количество компонентов в системе и оценить константы скоростей стадий.

Объём и структура работы

Работа изложена на 134 страницах, содержит 38 рисунков и 10 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** определена разработанность и обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи работы, новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробации материала.

В **первой главе** приведен литературный обзор по теме исследования, включающий основные закономерности адсорбции и озонолитической очистки воды от органических соединений, методы получения и применения ферритов.

Вторая глава посвящена получению магнитного углеродного адсорбента на основе коммерческих активированных углей БАУ-А и АГ-3. Методика получения включает осаждение оксалата железа в присутствии измельченного активированного угля, фильтрование, сушку прекурсора, его прокаливание с использованием алюминиевой фольги для отсекаания атмосферы, промывание продукта, прокаливание до визуальной чистоты промывных вод, фильтрование

и сушку продукта. В воздушной атмосфере при прокаливании образуется маггемит, чьи ферромагнитные свойства менее выражены, чем у магнетита. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота приведены на рисунке 1. Определенные параметры пористой структуры представлены в таблице 1 вместе с адсорбционной способностью к парам бензола и извлечению метиленового синего из водного раствора (ГОСТ 4453-74). Для всех исследованных активированных углей наблюдается тип IV изотерм по классификации ИЮПАК, характеризующийся наличием петли капиллярной конденсации (мезопористость). В случае использования объемов растворов сульфата железа и оксалата калия 10 и 15 мл соответственно, нанесение магнетита не приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор. Для больших объемов прекурсоров 20 и 30 мл соответственно удельная поверхность и объем пор уменьшаются. Вместе с этим происходит уменьшение адсорбционной способности к насыщенным парам бензола и метиленового синего из водного раствора. Уменьшение удельной поверхности сопровождается изменением формы петли гистерезиса на H_3 , типичной для клиновидных мезопор. Наблюдаемые изменения можно интерпретировать как частичное закрытие мелких пор. В случае активированного угля АГ-3 значительная часть магнетита образуется в макропорах, что приводит к уменьшению их доли в общей пористости. Нарост магнетита в макропорах и на внешней поверхности вызывает появление клиновидных пор и рост среднего размера поры. Нанесение магнетита не приводит к существенному ухудшению характеристик пористой структуры. Для БАУ-А снижение удельной площади поверхности происходит на 26%, а объем пор не изменяется, для АГ-3 удельная площадь поверхности уменьшается на 40%, а объем пор на 12%.

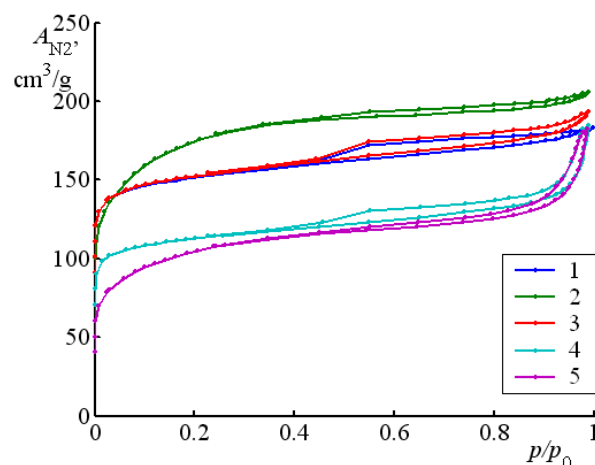


Рисунок 1 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в таблице 1

Таблица 1 – Параметры пористой структуры исходных активированных углей и полученных из них магнитных адсорбентов

№	Образец	V_{FeSO_4} , мл	$V_{K_2C_2O_4}$, мл	$A_{НПБ}$, мг/г	$A_{МС}$, мг/г	$S_{ВЕТ}$, м²/г	V_{Σ} , см³/г	$V_{микро}$, см³/г	$V_{мезо}$, см³/г	D_{pores} , Å
1	БАУ-А	-	-	250	100	576	0.280	0.185	0.074	19
2	АГ-3	-	-	185	152	621	0.317	0.129	0.067	20
3	БАУ-А- М0.5	10	15	-	-	579	0.297	0.183	0.090	20
4	БАУ-А-М	20	30	230	68	426	0.282	0.132	0.134	26
5	АГ-3-М	20	30	136	143	370	0.279	0.068	0.141	30

Фенол и нитробензол были выбраны в качестве модельных адсорбатов как классические загрязнители окружающей среды, встречающиеся в регионах с развитой химической промышленностью. ПДК фенола в питьевой воде, составляет 0.001 мг/л. ПДК нитробензола выше, составляя 0.2 мг/л. Исследование адсорбции фенола и нитробензола из водного раствора выявило вклад в спектр поглощения малых частиц магнетита, отщепляющихся от адсорбента при перемешивании, что потребовало изменений в методике определения концентрации данных веществ-загрязнителей. Совпадение спектральной области поглощения адсорбата с «плечом» на спектре поглощения малых частиц магнетита делает затруднительным использование методов базовой линии и Брайса-Швайна. Поэтому предполагалось, что спектральная зависимость оптической плотности раствора над магнитным адсорбентом после достижения равновесия может быть описана суперпозицией спектров адсорбата и дисперсного магнетита в области 230-340 нм, вклады которых рассматриваются как варьируемые параметры:

$$\frac{A(\lambda)}{l} = \varepsilon_a(\lambda)C_a + E_m(\lambda)c_m, \quad (1)$$

где l – толщина поглощающего слоя в кювете, C_a и $\varepsilon(\lambda)$ – молярная концентрация и молярный коэффициент поглощения адсорбата, c_m и $E_m(\lambda)$ – относительная концентрация и оптическая плотность системы, полученной после встряхивания магнитного адсорбента в дистиллированной воде.

Для достижения оптимального описания использовался метод наименьших квадратов в двух вариантах. Первый заключался в численном определении минимума функционала методом Нейлдера-Мида с определением величин C_a и c_m . Во втором варианте оптические плотности раствора равновесного с адсорбентом и нитробензола или фенола делились при каждой длине волны на оптическую плотность раствора полученного при перемешивании магнитного адсорбента в воде:

$$\frac{A(\lambda)}{E_m(\lambda)l} = \frac{\varepsilon_a(\lambda)}{E_m(\lambda)}C_a + c_m. \quad (2)$$

Коэффициент наклона зависимости в данных координатах равен концентрации адсорбата в растворе, находящемся в равновесии с адсорбентом.

Изотермы адсорбции фенола из водных растворов на активированном угле БАУ-А и БАУ-А-М приведены на рисунке 2. Зависимость не описывается уравнением Фрэнклинга, поскольку наблюдается предела адсорбции при высоких концентрациях фенола. Описание уравнением Ленгмюра достигается при параметрах $q_\infty = 1.46 \pm 0.06$ ммоль/г и $K = 7 \pm 4$ л/ммоль. Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции нитробензола составили $q_\infty = 2.04 \pm 0.02$ ммоль/г; $K = (20 \pm 10)$ л/ммоль. Нанесение магнетита приводит к изменениям параметров до $q_\infty = 1.34 \pm 0.02$ ммоль/г, $K = 47 \pm 30$ л/ммоль для нитробензола и $q_\infty = 1.08 \pm 0.04$ ммоль/г, $K = 7 \pm 3$ л/ммоль для фенола соответственно. Уравнение Ленгмюра приводит к высокой погрешности константы адсорбции,

что может говорить о неправомерности использования данного вида изотермы. По этой причине использовалась изотерма Дубинина-Радускевича, основанная на предположении объемного заполнения пор. Пример линейной аппроксимации для адсорбции фенола на образце БАУ-А-М показан на рисунке 3. Параметры описания изотерм адсорбции фенола и нитробензола приведены в таблице 2. Хорошо видно, что при использовании уравнения Дубинина-Радускевича оба параметра значимы, их погрешности не превышают 10%. Значение предельной адсорбции по уравнению Дубинина-Радускевича и по уравнению Лэнгмюра близки. Нанесение магнетита приводит к уменьшению предельной адсорбции фенола на 19% без изменения адсорбционного потенциала, тогда как для нитробензола снижается предельная адсорбция на 52%, а энергия насыщения на 32%.

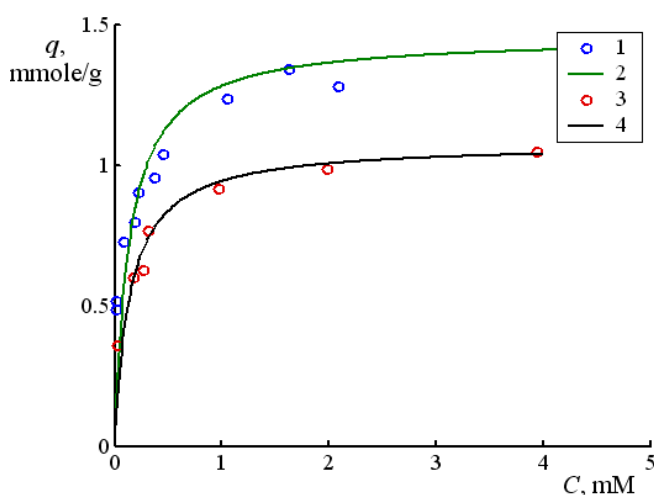


Рисунок 2 – Экспериментальные изотермы адсорбции фенола на активированном угле БАУ-А (1) и магнитном адсорбенте на его основе БАУ-А-М (3) и их аппроксимация уравнением Ленгмюра (3,4)

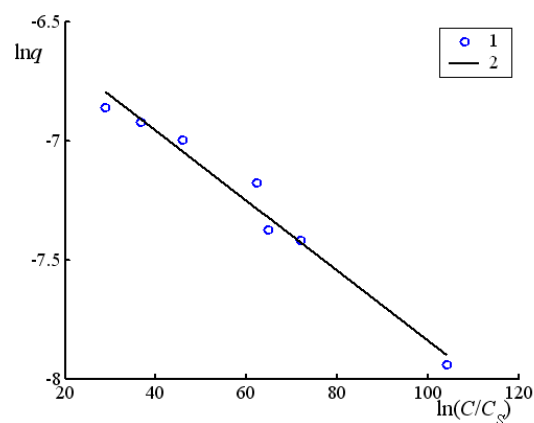


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции фенола на БАУ-А-М в координатах уравнения Дубинина-Радускевича

Таблица 2 – Параметры уравнения Дубинина-Радускевича, описывающие адсорбцию фенола и нитробензола на БАУ-А и БАУ-А-М

Адсорбат	Адсорбен	q_{∞} , ммоль/г	E_s , кДж/моль
Фенол	БАУ-А	2.1 ± 0.2	21.7 ± 0.8
	БАУ-А-М	1.7 ± 0.3	20 ± 2
Нитробензол	БАУ-А	3.1 ± 0.3	33 ± 2
	БАУ-А-М	1.5 ± 0.1	18.9 ± 0.4

В третьей главе рассмотрен синтез феррита цинка и его применение в качестве катализатора озонолитической очистки воды от фенола. Для синтеза феррита цинка были использованы оксалатный и гидротермальный методы. В первом случае в раствор щавелевой кислоты или оксалата калия добавляли стехиометрическое количество раствора, содержащего сульфаты цинка и железа, по каплям из капельной воронки при перемешивании. Выпавший

светло-желтый осадок оксалатов железа и цинка промывали декантацией и фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера, сушили в сушильном шкафу и прокаливали при температуре 700 °С. В результате получался порошок с цветом от светло- до темно-красного. Порошок обладает слабыми магнитными свойствами (по сравнению с магнетитом). Гидротермальный синтез проводился следующим образом. Стехиометрические количества нитрата цинка и хлорида железа растворялись в минимальном количестве воды, затем добавлялся концентрированный водный раствор аммиака до $pH=8-9$. После этого смесь обрабатывали в гидротермальном реакторе ТОРТ-НТ30 при температуре 160 °С в течении 6 часов. Продукт отфильтровывали, промывали на фильтре и сушили в сушильном шкафу при температуре 90 °С.

Полученные образцы феррита цинка были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (рисунок 4) и ИК-спектроскопии (рисунок 5). В обоих случаях основной фазой является феррит цинка в форме кубической шпинели, в образце гидротермального синтеза также присутствуют небольшие количества оксидов железа (гематит) и цинка, а оксалатного – оксид цинка. Типичный размер кристаллитов феррита цинка, оцененный по соотношению Шеррера, составил 3 нм для образца гидротермального синтеза. Основные полосы поглощения в ИК-области включают: 3370 cm^{-1} (валентные колебания гидроксила), 1620 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} (деформационные колебания воды в аквакомплексе), 1120 cm^{-1} и 1030 cm^{-1} (деформационные колебания $Me-O-H$), 560 cm^{-1} (валентные колебания $Fe-O$) и 440 cm^{-1} (валентные колебания $Zn-O$). Для образца оксалатного синтеза получен спектр диффузного отражения, обработка которого позволила оценить ширину запрещенной зоны материала как 1.76 эВ.

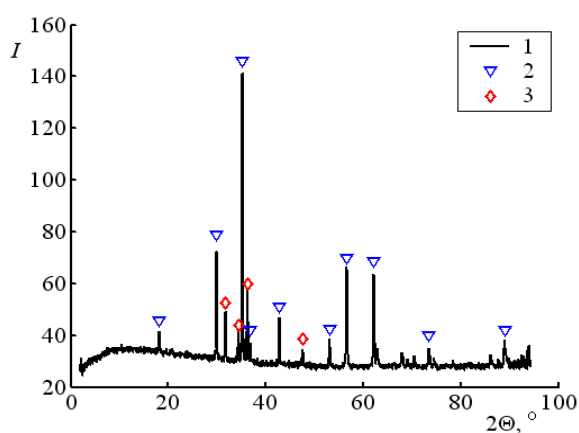


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца феррита цинка оксалатного синтеза и положение рефлексов: феррита цинка (2) и оксида цинка (3)

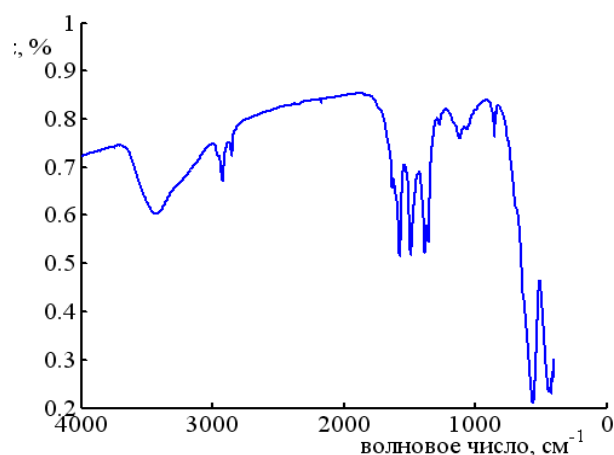


Рисунок 5 – ИК-спектр образца феррита цинка, полученного оксалатным методом

Для оценки каталитической эффективности феррита цинка был проведен цикл экспериментов по озонолizu водного раствора фенола в колбе Фаворского. В качестве источника озона использовался бытовой озонатор OZON ЛЮКС (производительность 0.4 гО₃/час) и лабораторный озонатор ОГВК-03 (2.5 гО₃/час). Спектры поглощения, полученные при озоноллизе фенола в водном растворе без катализатора (0.4 гО₃/час) приведены на рисунке 6. Наблюдается небольшое увеличение амплитуды максимума в области полосы поглощения фенола (образование дигидроксibenзолов), сопровождаемое появлением широкой полосы в области 280-380 нм, связанной с продуктами окисления (муконовая кислота). Методом Каца-Уоллеса показано, что в системе спектрально различимы два компонента: фенол и сумма синхронно образующихся первичных продуктов окисления. В присутствии феррита цинка гидротермального синтеза наблюдается изменение оптической плотности также в области длин волн менее 260 нм, которая должна быть связана с образованием других продуктов (рисунок 7): хинонов. Аналогичный результат возникает и при использовании феррита цинка оксалатного синтеза. Таким образом, гамма продуктов, получаемая в присутствии ферритового катализатора и без него различается при малой мощности потока озона: катализатор приводит к более глубокому окислению фенола.

Спектры поглощения растворов фенола, полученные при 2.5 гО₃/час приведены на рисунок 8. В отсутствие катализатора в начале (до 10 минут) происходит рост оптической плотности в области от 240 до 400 нм. Наблюдаемый рост объясняется образованием первичных продуктов окисления, включающих муконовую кислоту (300-400 нм), бенздиолы и 4,4' – дигидроксibenфил (250-290 нм), бензохиноны (220-

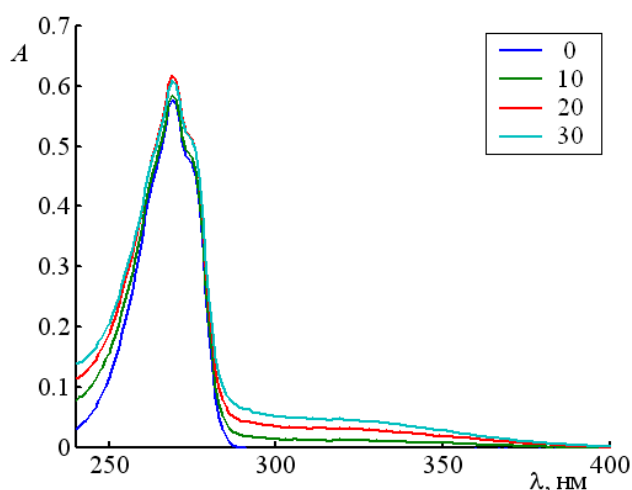


Рисунок 6 – Спектры поглощения растворов фенола после озонолиза (0.4 гО₃/час) без катализатора. Моменты времени приведены на легенде

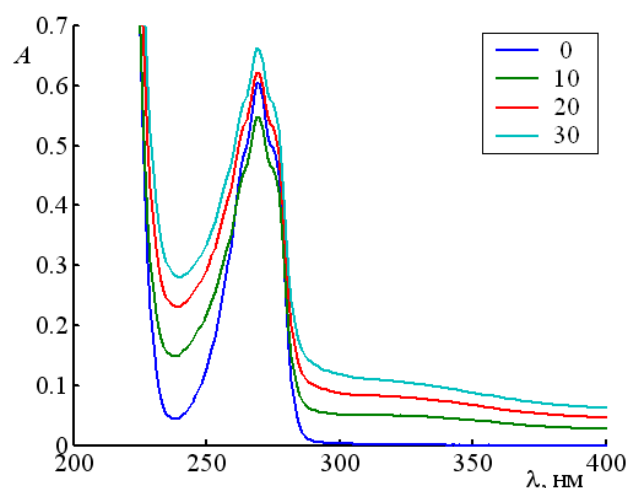


Рисунок 7 – Спектры поглощения раствора фенола при озоноллизе (0.4 гО₃/час) в присутствии 25 мг феррита цинка гидротермального синтеза. Моменты времени приведены на легенде

260 нм). Далее оптическая плотность стабилизируется около 300 нм, уменьшаясь практически во всей остальной области спектра. Последнее можно интерпретировать как окисление бенздиолов до хинонов с их последующей деструкцией (падение в области длин волн менее 290 нм), а также озонолизом муконовой кислоты по классической схеме для непредельных соединений, ведущим к фумаровой и щавелевой кислоте, поглощающих в более синей области спектра. Следует отметить, что при использовании менее мощного источника озона (0.4 г/час) падения оптической плотности при времени обработки 30 минут не начиналось.

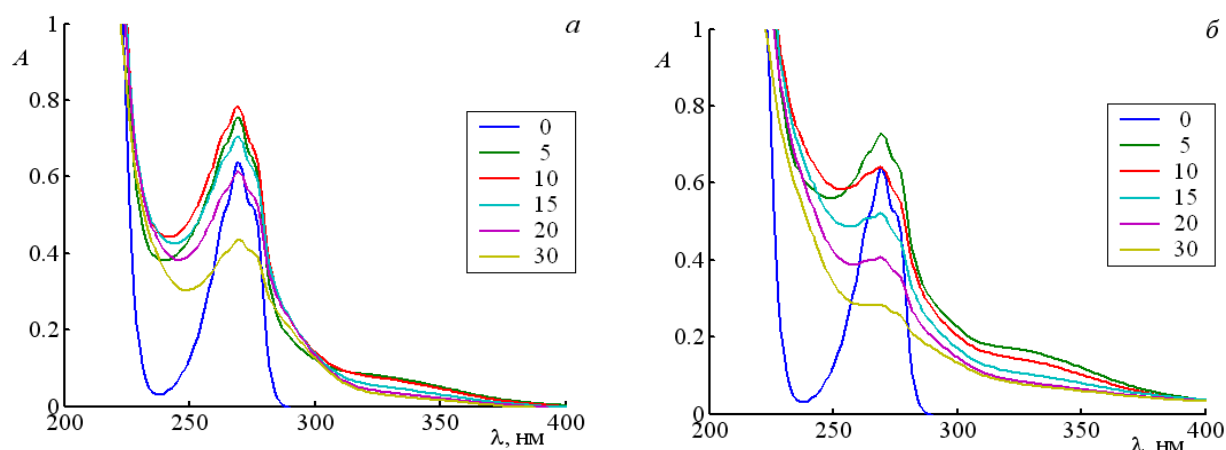


Рисунок 8 – Изменение спектра поглощения раствора фенола в процессе озонолиза (2.5 гО₃/час): (а) без катализатора; (б) в присутствии феррита цинка гидротермального синтеза (0.1 г на 50 мл раствора фенола 0.01 М). Для обозначения кривых приведены моменты времени отбора проб

Проведение реакции с добавлением 100 мг феррита цинка явно ускоряет процесс деструкции фенола и органических веществ – продуктов его озонолитического окисления (рисунок 8 б). Оптическая плотность в области длин волн более 250 нм начинает падать раньше – после 5 минут обработки, а после 30 минут воздействия полосы фенола и бенздиолов практически не выделяются на фоне гладкой спектральной зависимости, характерной для щавелевой кислоты.

Изменение концентрации общих фенолов представлено на рисунке 9. Наличие катализатора существенно повышает скорость деструкции. Начальные скорости составляют 0.059 г/(л·мин) без катализатора, в присутствии феррита

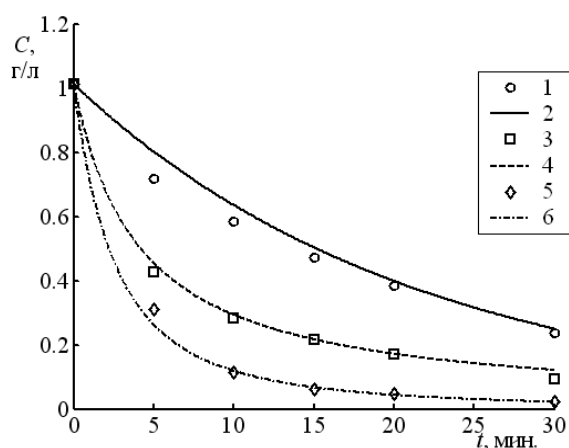


Рисунок 9 – Кинетические зависимости убыли концентрации общих фенолов при озонолизе (2.5 г О₃/ч) без катализатора (1,2) и в присутствии 0.1 г на 50 мл 1 г/л раствора фенола феррита цинка гидротермального синтеза (3,4) и оксалатного синтеза (5,6). 1, 3, 5 – эксперимент, 2, 4, 6 – аппроксимация

цинка гидротермального 0.117 г/(л·мин) и оксалатного синтеза 0.140 г/(л·мин), а по истечении 30 минут общая концентрация фенолов уменьшается до 0.238, 0.092 и 0.022 г/л соответственно. Для аппроксимации экспериментальных данных без катализатора хорошо подходит закон первого порядка с эффективной константой скорости $0.047 \pm 0.06 \text{ мин}^{-1}$. Кинетическая зависимость убыли суммы фенолов в присутствии 0.1 г феррита цинка лучше описывается законом второго порядка с эффективной константой $0.12 \pm 0.01 \text{ л/(г·мин)}$, а для описания в присутствии феррита цинка оксалатного синтеза можно применить порядок 1.5 с эффективной константой $0.255 \text{ (г/л)}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Отдельный цикл экспериментов по озонолитической очистке оборотной воды коксохимического производства от фенола (образец предоставлен ПАО Кокс, Кемерово) был проведен при производительности озонатора 2.5 гО₃/час. Фенол является одним из основных загрязнителей в данном реальном объекте и для применимости обязательной биологической очистки его концентрация не должна превышать 0.4 г/л. Изменения спектра поглощения проб оборотной воды, показывающее деструкцию ароматических соединений в процессе озонолитической обработки, приведены на рисунке 10. Убыль концентрации

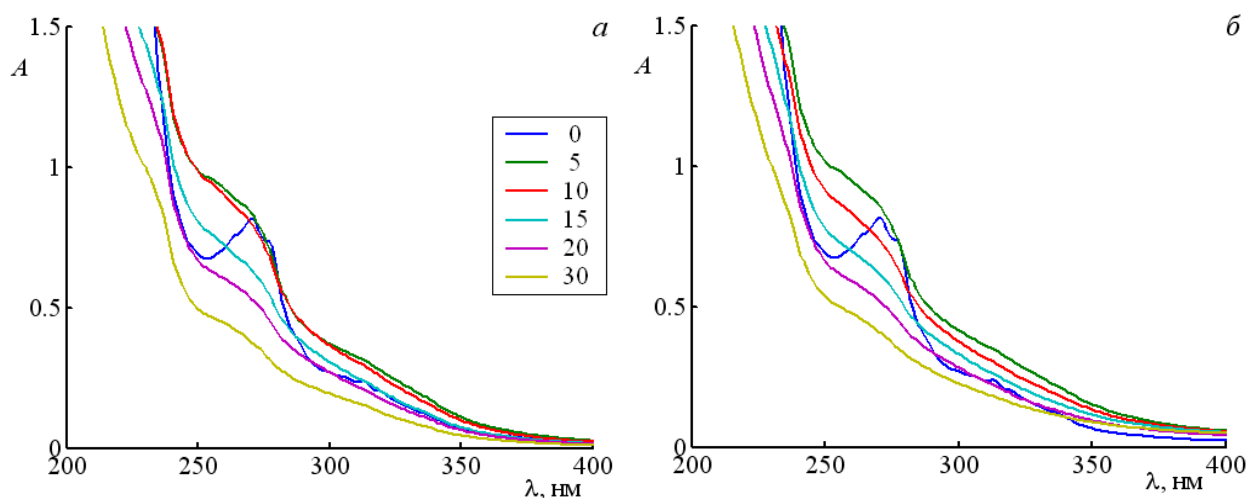


Рисунок 10 – Изменение спектра поглощения оборотной воды в процессе озонлиза (а) без катализатора; (б) в присутствии 0.1 г феррита цинка гидротермального синтеза. Для обозначения кривых приведены моменты времени отбора образцов

общих фенолов показана на рисунке 11. Зависимость может быть описана законом первого порядка с эффективными константами скорости $0.10 \pm 0.02 \text{ мин}^{-1}$, $0.13 \pm 0.03 \text{ мин}^{-1}$ и $0.15 \pm 0.01 \text{ мин}^{-1}$ для случаев отсутствия и добавления 0.1 и 0.3 г катализатора феррита цинка гидротермального синтеза соответственно и законом с порядком 1.5 и эффективной константой скорости $0.36 \pm 0.11 \text{ (г/л)}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$ для феррита цинка оксалатного синтеза. Из полученных данных следует, что активность феррита цинка, полученного оксалатным способом, превышает активность, полученного гидротермальным методом в 1.5 раза при сравнении начальных скоростей реакции для стандартного раствора фенола и 3 раза для оборотной воды коксохимического производства.

Глава 4 посвящена анализу закономерностей озонлиза фенола в условиях эксперимента. Методом Каца-Уоллеса установлено наличие трех спектрально-различимых компонентов в системе, что позволяет формально записать схему реакции как $Ph \rightarrow Int \rightarrow Fin$.

Для получения спектров поглощения промежуточного и конечного продуктов использовали следующий подход. Константы последовательных реакций первого порядка рассматривались как варьируемые параметры. На каждой итерации расчета определялись концентрации в соответствующие моменты времени (5, 10, 15, 20 и 30 минут) $C_{Ph}(t_i)$, $C_{Int}(t_i)$, $C_{Fin}(t_i)$ при текущих константах скорости, затем

рассчитывались значения эффективных молярных коэффициентов поглощения («молярных» понимается как относящихся к исходному фенолу с концентрацией 1 М) при каждой длине волны как решение переопределенной системы уравнений, основанной на законе Бугера-Ламберта-Бера. Затем рассчитывались спектры поглощения реагирующей системы в те же моменты времени. Далее варьированием констант скоростей стадий методом Нейлдера-Мида достигалось наилучшее согласие рассчитанных спектров системы с экспериментальными. Для мягкого «отсечения» отрицательных значений молярных коэффициентов поглощения использовался метод «штрафных функций»: к сумме квадратов отклонений добавлялась сумма модулей отрицательных значений эффективных молярных коэффициентов поглощения, умноженных на начальную концентрацию фенола 0.01 М.

Результаты аппроксимации для озонлиза фенола без катализатора и в присутствии феррита цинка гидротермального синтеза приведены на рисунке 12. Полученные значения эффективных констант скоростей стадий представлены в таблице 3.

Сформулирована модель массообмена при барботировании пузырьков озона через толщу раствора (рисунок 13). В приближении приведенной пленки получено выражение для эффективной константы скорости массообмена k_g первого порядка:

$$k_g = \frac{3L}{2R^2} \cdot \sqrt{\frac{9\eta D}{g\rho R}} \cdot \frac{w}{V} \quad (3)$$

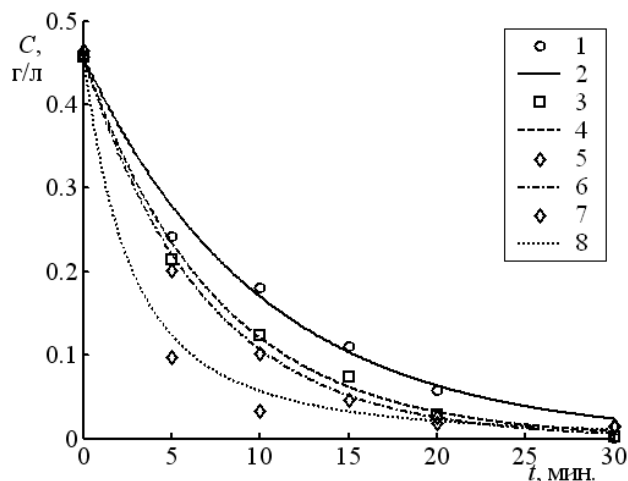


Рисунок 11 – Зависимость убыли концентрации общих фенолов от времени в условиях озонлиза оборотной воды без (1, 2) и в присутствии феррита цинка гидротермального 0.1 г (3,4) и 0.3 г (5,6) и оксалатного (7,8) синтеза. 1, 3, 5, 7 – эксперимент, 2, 4, 6, 8 – аппроксимация

где $g = 980 \text{ см/с}^2$ – ускорение силы тяжести, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $\eta = 8.9 \cdot 10^{-3} \text{ г/(см} \cdot \text{с)}$ – плотность и вязкость воды, R – радиус пузырька, $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии озона в воде, $w = 5/6 \text{ л/мин}$ – объемная скорость потока, $L = 4.5 \text{ см}$ – высота уровня жидкости и $V = 50 \text{ мл}$ – объем раствора. Применяя принцип сложения сопротивлений, получено выражение для скорости убыли концентрации фенола:

$$\frac{d[Ph]}{dt} = - \frac{k_1 k_g K_H C_{O_3}^{gas}}{k_g + k_1 [Ph] + k_2 [Int]} [Ph] \quad (4)$$

где K_H – константа Генри для растворения озона в воде. Сравнение с экспериментальным значением эффективной константы скорости при $C_{O_3}^{gas} = 50 \text{ мг/л}$ и литературной константе скорости окисления фенола $78000 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$ приводит к константе массообмена 7.7 мин^{-1} и радиусу пузырька порядка 0.51 мм .

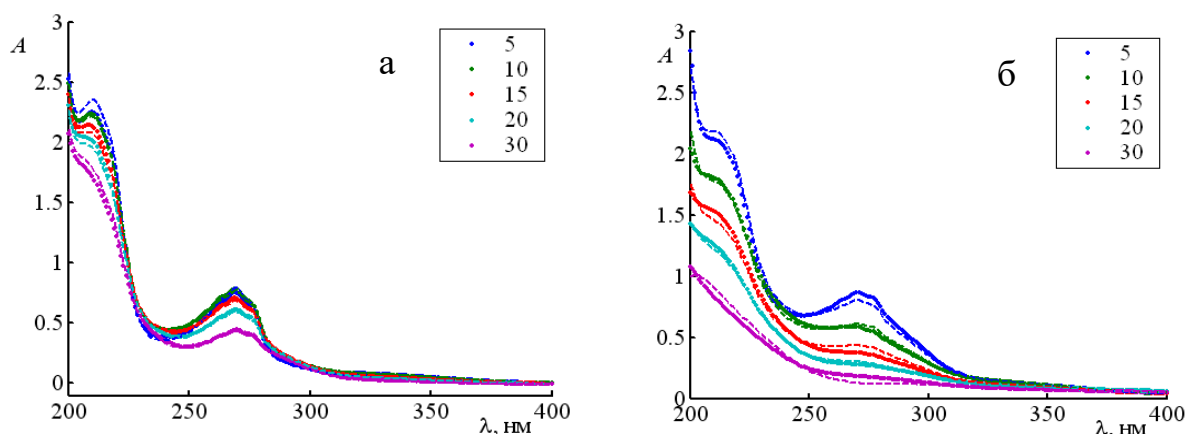


Рисунок 12 – Типичный результат обработки спектральных зависимостей оптической плотности проб раствора фенола, отобранных во время озонирования без катализатора (а), с катализатором оксалатного синтеза 0.1 г (б). На легенде приведено время отбора пробы в минутах от начала озонирования. Точки – эксперимент, линии – аппроксимация

Процесс деструкции озона происходит с образованием гидроксильных радикалов. Активность катализатора должна коррелировать с содержанием активных центров (гидроксильные радикалы на поверхности, согласно литературным данным) и удельной поверхностью. Результаты исследования пористой структуры феррита цинка приведены в таблице 4.

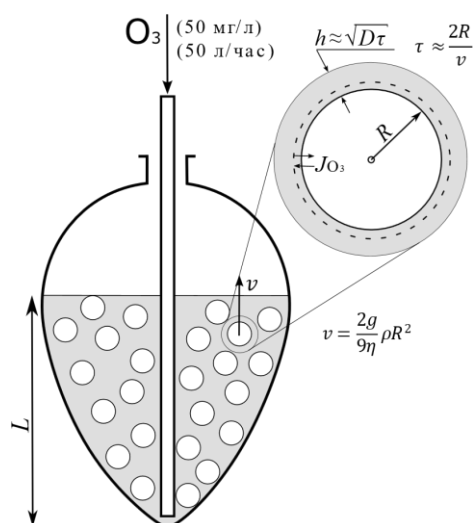


Рисунок 13 – К модели массообмена

Таблица 4 – Характеристики пористой структуры образцов феррита цинка

Образец ZnFe_2O_4	$a_s(\text{ВЕТ}),$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_\Sigma,$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{pores}},$ нм
оксалатный синтез	24.3	0.176	0.002	0.174	28.97
гидротермальный синтез	118	0.233	<0.001	0.233	7.90

Хорошо видно, что удельная площадь поверхности феррита цинка оксалатного синтеза в 5.5 раз меньше, чем гидротермального синтеза, а суммарный объем пор на 30% меньше. Оценку соотношения концентраций групп М-О-Н можно сделать из результатов ИК-спектроскопии. Для феррита цинка гидротермального синтеза отношение оптических плотностей в полосах $\nu_{\text{М-О}}$ и $\delta_{\text{М-О-Н}}$ составляет 0.0181, а для феррита цинка оксалатного синтеза 0.0667. То есть содержание гидроксильных групп коррелирует с каталитической активностью ферритов цинка, полученных различными способами.

В отличие от стандартного раствора фенола, в оборотной воде содержится свободный аммиак и соли аммония, приводящие к буферным свойствам, а также тиоцианаты – известные ингибиторы радикальных реакций. Присутствие тиоцианатов объясняет преимущественное образование муконовой кислоты в качестве промежуточного продукта в отсутствие катализатора. Повышенная константа скорости взаимодействия фенола при нейтральной реакции среды, сохраняемой за счет буферных свойств системы, объясняет большую скорость реакции по сравнению со стандартным раствором. С учетом расходования озона на реакцию с тиоцианат-ионами оценена эффективная константа скорости убыли концентрации фенола как 0.38 мин^{-1} , что в 3.8 раза выше экспериментальной константы убыли общих фенолов. С учетом приближенности оценки для столь сложной системы и различия общих фенолов и собственно фенола как гидроксibenзола, согласие следует признать удовлетворительным. Наличие тиоцианат-иона объясняет также и более слабый эффект от введения катализатора на скорость окисления фенола в случае оборотной воды по сравнению со стандартным раствором.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы:

1. Изотермы адсорбции магнитных активированных углей на основе БАУ-А по отношению к фенолу и нитробензолу описываются уравнением Дубинина-Радushkevича. В результате нанесения магнетита методом разложения оксалата железа (II) адсорбционные характеристики меняются незначительно: предельные адсорбции фенола и нитробензола снижаются на 19% и 52% соответственно, для фенола не происходит изменения энергии насыщения, а для нитробензола она снижается на 32%.

2. Уточнены методики синтеза феррита цинка с использованием гидротермального и оксалатного подходов. В результате характеристики продуктов комплексом физико-химических методов показано, что в обоих

случаях продукт имеет примеси оксидов цинка и железа, обладает развитой дефектной поверхностью.

3. Исследована реакция озонолиза фенола в присутствии феррита цинка. При низкой интенсивности озонирования наличие катализатора приводит к образованию продуктов более глубокого окисления, при высокой – становится выраженным увеличение скорости окисления фенола.

4. Активность феррита цинка, полученного оксалатным способом, превышает активность, полученного гидротермальным методом в 1.5 раза при сравнении начальных скоростей реакции для стандартного раствора фенола и 3 раза для оборотной воды коксохимического производства.

5. Выполнена обработка спектральных зависимостей проб растворов фенола, отобранных в ходе озонолиза. Показано, что спектрально различимый промежуточный продукт не является индивидуальным химическим соединением. Оценены эффективные константы первого порядка первой стадии озонолиза: для некаталитического процесса (0.17 мин^{-1}), в присутствии феррита цинка гидротермального (0.33 мин^{-1}) и оксалатного (0.46 мин^{-1}) синтеза соответственно.

6. Сформулирована макрокинетическая модель, учитывающая скорость диффузии озона из барботируемых пузырьков. Оценена эффективная константа скорости массообмена, дающая разумное значение радиуса пузырька.

7. Скорости реакции окисления фенола в оборотной воде коксохимического производства выше, чем для растворов фенола без примесей при прочих равных условиях. Различия объясняются буферными свойствами системы и присутствием ингибиторов радикальных реакций в оборотной воде.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов диссертаций:

1. Каленский А.В., Звеков А.А., **Иванов А.В.**, Корчуганова К.А., Яковлев С.А., Гордиенко А.Б. Применение каталитического озонолиза для очистки оборотных вод коксохимических производств // Кокс и химия. 2025. №10. С. 21-26. DOI: 10.52351/00232815_2025_10_21

2. Kalenskii A., **Ivanov A.**, Sevostyanov D., Zvekov A., Krechetov A. The adsorption performance of porous activated carbons prepared from iron (II) precursors precipitated on the porous carbon matrix thermolysis //Magnetochemistry. 2023. Т. 9. № 6. С. 151.

3. Корчуганова К.А., Звеков А.А., **Иванов А.В.**, Кречетов А.Г., Каленский А.В. Ферритовые катализаторы для очистки сточных вод// Бутлеровские сообщения. 2024. Т. 79. № 8. С. 43-50.

4. Каленский А. В., Звеков А. А., Корчуганова К. А., **Иванов А. В.**, Пугачев В. М., Качурин В. А., Чиркова И. М. Исследование процесса озонолиза фенола в присутствии феррита цинка методом УФ-Вид спектроскопии // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 6. С. 801–807.

Тезисы докладов и материалы конференций:

5. Звеков А.А., Каленский А.В., **Иванов А.В.**, Корчуганова К.А., Яковлев С.А. Углеродные магнитные адсорбенты // СХС-2025: материалы II Сибирского химического симпозиума (Томск, 2025). – Томск, 2025. – С. 211–212.

6. Каталитическое действие феррита цинка на озонолитическое окисление фенола / Звеков А.А., Каленский А.В., Качурин В.А., **Иванов А.В.**, Корчуганова К.А. // СХС-2025: материалы II Сибирского химического симпозиума (Томск, 2025). – Томск, 2025. – С. 145–146.

7. Каленский А.В., Звеков А.А., Корчуганова К.А., **Иванов А.В.**, Пугачев В.М., Качурин В.А., Чиркова И.М. Исследование озонлиза фенола в присутствии феррита цинка методом УФ вид спектроскопии // Углекимия и экология Кузбасса: XIV Международный Российско-Казахстанский Симпозиум: сб. тез. докл. 7 - 9 октября 2025 г. Кемерово/ ФИЦ УУХ СО РАН. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2025. – С. 35.

8. Качурин В.А., **Иванов А.В.** Применение феррита цинка в качестве катализатора озонлиза // В книге: XIII Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации", посвященный 80-й годовщине победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 годов. Сборник тезисов докладов. В 2-х частях. Кемерово, 2025. С. 314-317.

9. Акулова И.А., **Иванов А.В.** Способы получения феррита цинка // В сборнике: Фундаментальные и прикладные исследования в физике, химии, математике и информатике. Материалы симпозиума XIX (LI) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Кемерово, 2024. С. 112-113.

10. Kalenskii A.V., Zvekov A.A., **Ivanov A.V.** The properties of carbonaceous magnetic adsorbents prepared by thermolysis of iron oxalate precipitated onto activated carbons // Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования [Электронный ресурс]: IV Междунар. конф., посвящ. 80-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (2–4 июля 2024 г., Новосибирск, Академгородок): тез. докл. / Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН; [отв. ред. Т. П. Шахтшнейдер]. – Новосибирск, 2024. – С. 86.

Подписано в печать 24.04.26. Формат 60× 84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура TimesNewRoman.
Печ. л. 1,1. Тираж 80 экз. Заказ № 63.
Оригинал-макет изготовлен в Центре книгоиздания
Кемеровского государственного университета.
650000, г. Кемерово, пр. Советский, 73.
Отпечатано в Центре книгоиздания
Кемеровского государственного университета.
650000, г. Кемерово, пр. Советский, 73.