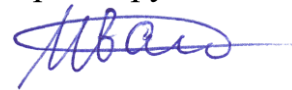


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Кемеровский государственный университет»

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”

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математические науки

Научный руководитель
д.ф-м.н., профессор,
Звеков Александр Андреевич

Кемерово, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	15
1.1. Физико химические основы адсорбции	15
1.2. Магнитные сорбенты	19
1.3. Озонолиз и его применение для окисления органических соединений	21
1.4. Кристаллическая структура ферритов	27
1.5. Методики синтеза и применение ферритов.....	28
Глава 2. Магнитные адсорбенты, полученные разложением оксалата железа (II), нанесенным на углеродную матрицу	38
2.1. Получение магнитных адсорбентов разложением оксалата железа (II), нанесенным на углеродную матрицу	40
2.2. Методика исследования пористой структуры и адсорбции фенола и нитробензола.....	42
2.3. Пористая структура магнитных активированных углей и закономерности адсорбции фенола и нитробензола	47
2.4. Выводы к главе 2	55
Глава 3. Получение феррита цинка, характеристика и исследование озонолиза фенола в его присутствии.....	56
3.1. Получение феррита цинка	57
3.2. Характеристика полученных образцов феррита цинка физико-химическими методами.....	58
3.3. Озонолиз фенола в присутствии феррита цинка (0.4 гО ₃ /час)	65
3.4. Озонолиз фенола в присутствии феррита цинка (2.5 гО ₃ /час)	74
3.5. Озонолиз оборотной воды коксохимического производства в присутствии феррита цинка.....	79

3.6. Выводы к главе 3	87
Глава 4. Обсуждение результатов	88
4.1. Спектрально-временные характеристики процесса озонολиза	88
4.2. Макрокинетическая модель озонολиза	107
4.3. К связи каталитической активности феррита цинка и его структурных особенностей.....	110
4.4. Особенности озонολиза оборотной воды	113
4.5. Выводы к главе 4	117
Заключение	119
Список литературы	122

ВВЕДЕНИЕ

Технологии очистки воды основываются на комбинации физических, химических, физико-химических и биологических групп методов. В работе основное внимание уделено исследованию физико-химических методов, включающих использование адсорбции и озонирования. Применение обратного осмоса (физический метод) позволяет получить воду практически без примесей, однако, требует высоких энергетических затрат и утилизации шлама, что делает данную технологию востребованной только для получения высокочистой воды из воды умеренной чистоты. То же можно сказать и про дистилляцию (физический метод). В случае органических примесей наиболее часто используемыми остаются подходы, основанные на адсорбции или окислении (химический метод), каждый из которых имеет свои достоинства и области применения.

Под ферритами в настоящей работе подразумеваются смешанные оксиды, образованные железом (III) и металлами, включая железо (II), то есть оксиферы, не затрагивая используемых в металлургии железоуглеродистых сплавов, которые могут содержать легирующие компоненты.

Нанесение магнетита на пористые углеродные материалы позволяет получать композиты, демонстрирующие высокие адсорбционные характеристики [1], и связанную с ними высокую удельную емкость двойного электрического слоя [2]. Магнитные адсорбенты используются для очистки природных и технологических систем от нефтепродуктов [3-5] и тяжелых металлов [3, 5, 6]. В качестве материала-основы для данных сорбентов могут быть использованы полимеры [4], древесные волокна [2], сульфированные жирные [5] и гуминовые кислоты [6] и др. Неорганические магнитные частицы даже без носителей могут адсорбировать металлы из водных растворов [7].

Помимо целей экологии и повышения качества жизни магнитные адсорбенты могут использоваться и в аналитической химии для концентрирования примесей перед их качественным и количественным анализом. Модификация многостенных углеродных нанотрубок 2-меркапто-бензотиазолом

позволяет получить материал для твердофазной микроэкстракции кадмия и свинца [8]. Использование дитизона в качестве лиганда и матрицы из углеродных нанотрубок и сшитого полимера привело к специализированному адсорбенту для селективной твердофазной экстракции свинца из водных растворов [9]. В [10] предложен способ получения композитов 3-меркаптопропилтриэтоксисилан - многостенные углеродные нанотрубки – магнетит (MPTS-MWCNTs-Fe₃O₄) для извлечения ионов ртути и свинца. Частицы феррита цинка в углеродной оболочке были получены в [11] при карбонизации металл-углеродного каркаса, которые показали высокую эффективность для микроконцентрирования органических загрязнителей (бисфенол А, нитрофенол, гербициды, антибиотики и др.).

Осаждение магнитной компоненты из растворов на пористый углеродный материал остаются наиболее популярными для получения магнитных сорбентов [8, 12]. В [7] магнетит наносился на углеродные нанотрубки из раствора железоаммониевых квасцов в присутствии гидразин-гидрата, обеспечивающего частичное восстановление железа до состояния ⁺². В среде органических растворителей магнетит можно нанести, используя в качестве прекурсора пентандионат железа, что было осуществлено в [10] в присутствии этиленгликоля в среде аргона. Защитная азотная атмосфера дала возможность в [12] осадить магнетит аммиаком на коммерческие углеродные нанотрубки из раствора соли Мора и хлористого железа. В работе [13] получен пористый углеродный материал из кожуры помело. Далее магнетит получали соосаждением магнетита смеси солей двух и трехвалентного железа этилендиамином при барботировании азота. Полученный таким образом магнитный адсорбент был протестирован в процессе предварительного концентрирования парабенов и флуорохинолонов с последующим ВЭЖХ анализом.

В качестве альтернативы магнетиту рассматриваются ферриты. В работе [11] предложен способ получения инкапсулированных в углеродной оболочке частиц феррита цинка при помощи карбонизации металл-органической каркасной структуры, который показал себя в качестве хорошего адсорбента для антибактериальных субстанций. В [14] получен адсорбент на основе

многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных ферритом марганца, для адсорбции тетрациклина из водной среды. Следует отметить, что ферриты с развитой поверхностью способны адсорбировать многие неорганические загрязнители из водной среды [15].

Предлагался механохимический синтез магнитного углеродного сорбента из пасты, содержащей магнитные частицы, и карбонизированного бурого угля [16]. В работе [2] для получения электродного материала предложено нанести магнетит на крахмал с его дальнейшей карбонизацией. Рассмотрен способ получения эффективного сорбента органических веществ из ископаемого угля, заключающийся в его полукоксовании с дальнейшей последовательной активацией гидроксидом калия и хлоридом железа (III) [1]. Последнюю стадию активации авторы выполняли при температуре 800 °С в вакуумированной печи [1]. Более подробно ряд схем получения магнитных адсорбентов из биомассы и других доступных источников представлен в [17].

Композиты на основе глин и магнетита являются другим типом магнитных адсорбентов эффективных для извлечения как неорганических [18], так и органических [19] загрязнителей. Способы нанесения магнетита подобны применяемым для углеродных систем, в том числе необходимо использование инертной атмосферы [19]. В работе [18] активация осуществлялась оксидами железа, что привело к относительно невысокой удельной поверхности (172 м²/г).

Таким образом, в методиках получения магнитных углеродных сорбентов, развивающихся в настоящее время, чаще всего осаждение магнетита на углеродную матрицу. Ионы двухвалентного железа легко окисляются при повышении *pH* среды растворенным кислородом воздуха. В силу этого обстоятельства в ходе синтеза необходимо прецизионно поддерживать *pH* среды, температуру, а также использовать инертную атмосферу. Незначительный отклонения от оптимальных условий способны инициировать образование антиферромагнитного вюстита, немагнитного гематита, или слабомагнитного маггемита вместо магнетита, обладающего наиболее выраженной намагниченностью. В силу сложности процесса вышеперечисленные методики

хорошо подходят для лабораторного синтеза, а их масштабирование оказывается весьма затруднительным. Разработка и совершенствование подходов к нанесению магнетита на углеродные матрицы, лишенных данных недостатков, является актуальной задачей, с признаками научной и практической значимости.

Магнетит может быть получен в результате разложения ряда соединений железа. В работе [20] было исследовано термическое разложение оксалата железа (II) в атмосфере продуктов реакции. Несколькими взаимодополняющими методами авторы показали, что активное разложение оксалата железа (II) начинается при 360 °С, основными продуктами при 400 °С являются магнетит (80%) и цементит (20%), при повышении температуры до 500 °С происходит переход цементита в альфа-железо, а при температурах более 550 °С магнетит превращается в вюстит. Таким образом, использование атмосферы продуктов реакции разложения и подбор температуры позволяет использовать разложения лабильных соединений железа для получения магнетита [20]. Данная возможность была апробирована в работе [21] для нанесения магнетита на активированный уголь.

В [22] показано, что происхождение магнетита (природный, синтетический, из золы) в составе магнитных адсорбентов влияет на их влагоемкость и плотность, оказывая слабое воздействие на их адсорбционные характеристики в отношении нефтепродуктов.

В работе [23] предлагалось использовать феррит цинка, полученный гидротермальным синтезом с последующим прокаливанием, в качестве катализатора при озоноллизе фенола и сточных вод коксохимических предприятий, прошедших биологическую обработку. Феррит цинка был получен в работе [24] методами соосаждения и гидротермальным синтезом. Ферриты протестировали в ускорении процесса каталитического окислительного дегидрирования бутена-1 в бутadiен. Наивысшую активность показал образец, полученный гидротермальным синтезом с прокаливанием при 750 °С, обладающий наивысшей магнитной восприимчивостью. Каталитическая активность феррита меди в электрохимическом гидрировании ацетофенона была исследована в [25]. Авторам

удалось получить близкую к 100% конверсию ацетофенона при коэффициенте утилизации водорода до 50%. В работе [26] было показано, что добавление феррита цинка, полученного цитратным методом, приводит к ускорению окисления метилового оранжевого пероксидом водорода, так что оно занимает не более 5 минут, а без феррита реакция останавливается на степени превращения 20%. В работе [27] феррит цинка был получен методом соосаждения с последующим прокаливанием. Полученный феррит показал хорошую противогрибковую активность, которую авторы связывали с его окислительно-восстановительной активностью. Нанокристаллический феррит цинка был получен в работе [28] методом Печини. Показано, что увеличение температуры отжига приводит к росту размера наночастиц и намагниченности насыщения, коэрцитивная сила при этом уменьшается. В работе [29] феррит цинка был получен из нитратов в присутствии поливинилпирролидона. При увеличении температуры прокаливания размер наночастиц возрастал, а намагниченность насыщения уменьшалась. Применение наночастиц феррита цинка в качестве медиатора гипертермии было рассмотрено в [30]. Феррит был получен из нитрата цинка и хлорида железа при смешении растворов (размер наночастиц по Шерреру порядка 5 нм), обернут хитозаном или полиэтиленгликолем и инкапсулирован в липосомы. При инкапсуляции в липосомы падает время релаксации ЯМР сигнала T_2 . Эффективность гипертермии показана на модельной системе. В работе [31] феррит цинка был получен микроволновым синтезом. Продукт представлял собой шпинель феррита цинка, других фаз обнаружено не было. Средний размер наночастиц составил 32 нм, удельная поверхность 82.13 м²/г. Феррит показал высокую активность в адсорбции красителя из водного раствора с предельной адсорбцией по Ленгмюру 667 мг/г. В работе [32] представлена методика получения ферритов нанесенных на γ -оксид алюминия. Показано, что наиболее активным катализатором озонлизатола в газовой фазе является феррит цинка, что авторы связывают с более выраженными металлическими свойствами последнего. Авторы обсуждают результаты на основе схемы реакций, в которой активным центром является вакансия кислорода. В статье [33] получен

катализатор озонлиза в виде нановолокон феррита марганца (II), нанесенных на восстановленный оксид графена. Авторы получили убыль концентрации дибутилфталата до 90% в течении 60 минут. Нанесенный образец показывает примерно вдвое большую скорость окисления, чем без оксида графена. В обзоре [34] собран огромный материал по применению ферритов в качестве катализаторов для озонлитической очистки сточных вод. Авторы выделяют озонлиз в присутствии феррита и фото-озонлиз, отмечая что эра применения ферритов в качестве катализаторов озонлиза началась в 2012 году. В качестве основных механизмов озонлиза рассматривается:

1. реакция без катализатора, в частности с генерацией гидроксильных радикалов в щелочной среде;
2. гомогенный катализ озонлиза ионами металлов выщелаченными из ферритов;
3. образование гидроксильных радикалов за счет поверхностных гидроксильных групп;
4. образование гидроксильных радикалов в гетерогенных процессах окисления/восстановления ионов феррита.

Работа [35] была посвящена исследованию озонлиза фенаcetина в присутствии феррита меди и прекурсора (гидроксидо- и феррито-содержащий осадок – прекурсор феррита перед прокаливанием). Каталитическая активность в озонлизе фенаcetина близкая для феррита меди и его прекурсора. Показано, что трет-бутиловый спирт оказывает слабое влияние на скорость убыли концентрации фенаcetина, как и фосфат, однако в присутствии фосфата снижается скорость снижения суммарной концентрации органических веществ («общий органический углерод»). Для описания результатов предложено использовать двухстадийную схему, причем скорость образования пероксида водорода пропорциональна концентрации фенаcetина, константы скоростей зависят от концентрации и типа катализатора. Во второй стадии пероксид водорода каталитически распадается на два гидроксильных радикала. Оба процесса ускоряются в присутствии катализаторов.

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 [1-35]. 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 также 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 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 озонлиза фенола. Впервые оценено каталитическое действие ферритов цинка оксалатного и гидротермального способов синтеза на процесс озонлитической очистки оборотной воды коксохимического производства.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы определяется установлением взаимосвязи между методиками синтеза катализаторов озонлиза 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 озонлиза, 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 озонлиза 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.

Степень достоверности и апробация результатов:

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. Результаты диссертации докладывались на 5 конференциях различного уровня, изложены в 10 научных работах, в том числе в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации.

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.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – Физическая химия (физико-математические науки) в части развития представлений об адсорбции на материалах с гибридными свойствами и составлении цепочки состав-метод синтеза – структура – свойства в случае феррита цинка как катализатора озонолиза органических соединений (п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, **установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз** и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 6. **Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах**; п. 9. **Связь реакционной способности реагентов с их строением** и условиями протекания химической реакции; п. 12. **Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов**).

Структура выпускной квалификационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц и 58 рисунков. Список литературы состоит из 115 наименований.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Звекову Александру Андреевичу, д.ф.-м.н., профессору Каленскому Александру Васильевичу за помощь и поддержку при проведении работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящей главе будут рассмотрены основы процессов адсорбционной и озонолитической очистки воды. Будут кратко суммированы преимущества использования магнитных адсорбентов, физико-химические свойства ферритов, способы их синтеза и применение в качестве катализаторов озонлиза.

1.1. Физико химические основы адсорбции

Адсорбция – это процесс, при котором самопроизвольное увеличение концентрации происходит на границе раздела двух фаз, например, газ-конденсат, твердое вещество-жидкость. Это связано с тем, что силы межмолекулярного взаимодействия не компенсируются. Процесс адсорбции может происходить в любом веществе и на любой межфазной поверхности. [36, 37] Этот процесс определяется фундаментальным стремлением системы снизить поверхностную энергию и выровнять химические потенциалы. По природе сил взаимодействия различается физическая адсорбция (определяемая слабыми ван-дер-ваальсовыми силами), и химическая адсорбция (– прочными химическими связями).

Процесс, при котором происходит явление обратной адсорбции, то есть переноса вещества от границы раздела к объему фазы, является десорбцией. Если скорость десорбции и скорость адсорбции равны, устанавливается адсорбционный баланс. В этом случае, если внешние условия не изменятся, количество адсорбированных молекул останется постоянным.

Если мы рассмотрим систему газ-твердое тело, концентрация молекул на поверхности зависит от температуры твердого тела и давления газа. Адсорбция осуществляется там, где имеется граница раздела двух фаз. Наиболее важным с практической точки зрения является адсорбция поверхностно-активных веществ и использование специальных очень эффективных адсорбентов для адсорбции из газов или жидкостей. В качестве адсорбентов могут выступать различные

материалы с высокой удельной поверхностью. Адсорбционная способность грунта является важной характеристикой инженерной геологии. [38]

Сорбция - это процесс поглощения одними средами (жидкостями или твердыми телами) других окружающих сред - веществ, газов или жидкостей. Вещество, способное поглощать окружающие его среды, именуется сорбентом. Поглощаемое вещество, будь то газ, жидкость или другое вещество, называется сорбатом или сорбтивом.

Процесс сорбции классифицируется на основе механизма поглощения одних сред другими. Действующие вещества подразделяют на адсорбенты, абсорбенты и иониты.

Иониты или ионообменные смолы не поглощают сорбат, они обмениваются с другим веществом ионами. В основном фильтры, которые работают по такому принципу, используются для бытовой очистки воды от солей тяжелых металлов. [39]

Абсорбция заключается в том, что сорбирующее вещество поглощает загрязняющие молекулы при контакте с ними, в то время как адсорбент концентрирует загрязнитель на своей поверхности.

Сорбенты бывают твердыми и жидкими. К твердым относятся активированный уголь, диоксид кремния, ионообменные смолы, силикогель и т.д. В качестве жидких сорбентов чаще всего используют диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ), в меньшей степени моноэтиленгликоль (МЭГ). Преимущество твердых сорбентов в том, что после очистки их можно использовать повторно, что более выгодно для их эксплуатации в производстве. В свою очередь твердые сорбенты бывают гранулированными и волокнистыми.

Гранулированные сорбенты представляют собой природный или синтезированный порошок разной формы и дисперсности. К таким сорбентам относится диоксид кремния.

Волокнистые твердые сорбенты похожи на сгусток ваты из синтетического полимерного волокна. Типичным примером сырья является полипропилен.

Пористые сорбенты — это материалы, которые имеют большую удельную поверхность и обладают высокими адсорбционными свойствами. [1, 36] Обладая низкой удельной массой, даже после адсорбирования загрязняющего вещества, сорбенты остаются плавучими.

Пористая структура характеризуется:

- микропоры (0,6-1,6 нм)
- мезопоры (1,6-200 нм)
- макропоры (>200 нм)

Рассмотрим основные используемые на сегодняшний день модели адсорбции. Теория адсорбции Ленгмюра предполагает однородность поверхности и ограниченное число центров адсорбции, а также формирование монослоя адсорбата. Уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$q = q_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (1)$$

где q_{∞} - значение предельной адсорбции; C – равновесная концентрация адсорбента в растворе, контактирующем с адсорбентом; K – константа равновесия адсорбции.

Недостатки теории Ленгмюра:

1. Сопоставление предельной адсорбции и удельной площади поверхности, как правило, приводит реальному заполнению поверхности от 3 до 30%.
2. Предельная адсорбция может зависеть от температуры.
3. Большой доверительный интервал.

Теория Дубинина-Радушкевича (также известная как теория объемного заполнения микропор) — это теория, которая описывает адсорбцию газов на пористых материалах. Она была разработана в 1947 году Михаилом Дубининым и Львом Радушкевичем.

Основные положения теории:

1. *Объемное заполнение микропор:* Адсорбция происходит за счет заполнения микропор адсорбента. Микропоры — это поры с диаметром менее 2 нм.

2. *Полное заполнение пор:* в отличие от моделей, таких как изотерма Ленгмюра, которые предполагают образование монослоя молекул на поверхности адсорбента, теория Дубинина-Радushкевича предполагает, что молекулы адсорбата заполняют объем микропор.

3. *Изотерма адсорбции:* Теория описывает изотерму адсорбции, которая выражается уравнением Дубинина-Радushкевича:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{A}{\beta}\right)^2 \quad (2)$$

где W — объем адсорбированного газа при определенном давлении, W_0 — максимальный объем адсорбции, A — адсорбционный потенциал (связан с давлением и температурой), а β - константа, связанная с характеристиками адсорбента и адсорбата.

1. *Адсорбционный потенциал:* Адсорбционный потенциал (A) определяется как разность между работой выхода молекулы адсорбата из адсорбента и работой выхода из свободного объема, что можно выразить через давление и температуру как:

$$A = RT \cdot \ln \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, P_0 — давление насыщенного пара адсорбата, P — давление адсорбата.

2. *Энергетическая неоднородность:* Теория учитывает энергетическую неоднородность поверхности адсорбента, что влияет на форму изотермы адсорбции.

3. *Применение:* Теория применяется для описания адсорбции различных газов на активированном угле, цеолитах и других пористых материалах.

Эта теория была важным шагом вперед в понимании механизмов адсорбции и нашла широкое применение в различных областях химической технологии и материаловедения. [40 - 41]

1.2. Магнитные сорбенты

Магнитный сорбент может представлять собой как отдельное магнитное соединение с высоким объемом пор и удельной площадью поверхности, так и композитный материал, в котором магнитная и сорбционная функции разделены между компонентами.

Наноразмерные оксиды и гидроксиды металлов, обладая высокой удельной поверхностью, и, в некоторых случаях, ионообменными свойствами, могут быть использованы в качестве адсорбентов [42-43]. Перспективно использование оксидов железа для удаления тяжелых металлов, радионуклидов и мышьяка, как и для концентрирования органических соединений. Например, мезо целлюлярные углеродные материалы, включая магнетит [44], проявляют превосходную активность в качестве фентоновых катализаторов, адсорбентов для удаления фенола и мышьяка, а также обладают сильными магнитными свойствами, которые можно разделить простым применением магнитного поля. Многие исследователи сообщают, что для непосредственного нанесения нанопорошка на системы дезинфекции необходимо решить множество проблем, связанных с агрегацией и отделением от очищаемой среды [45].

Чтобы преодолеть эти технические трудности, нанопорошки оксида железа используют обычные пористые адсорбенты, включая активированный уголь, гранулы целлюлозы и альгината, а также синтетические смолы.

Пористые материалы являются перспективными носителями и адсорбентами из-за их большой площади поверхности и хорошо связанных между собой пор, однако цеолитные материалы и активированные угли, имеющие большую долю микропор, показали низкую каталитическую активность из-за медленной кинетики диффузии или блокировки пор большими молекулами.

Поэтому, для практического применения, необходимы каталитические носители с относительно большими размерами пор.

В качестве синтетических смол могут быть использованы как катионообменные, так и анионообменные материалы. Ранее сообщалось о применении макропористого полистирольного анионообменника D-201 [46]. Исследовали магнитные материалы на основе микропористых и бипористых сверхсшитых полистиролов и мезопористого сорбента XAD-4. В работах [47, 48] рассмотрено получение магнитных ионообменных материалов на основе оксида железа и сверхсшитых полистиролов, мезопористого адсорбента XAD-4, коммерческого сорбента ArsenXnp и сильноосновных катионитов.

Таким образом, достаточно перспективно введение в состав ионообменных смол частиц магнетита, хотя и данный подход имеет свои недостатки. В частности, ионообменные смолы получают сложными синтетическими путями, в результате, имеют высокую стоимость. Другой недостаток – использование невозобновляемого сырья, что делает данный класс продуктов выпадающим из трендов современной зеленой химии. Природные биополимеры могут служить альтернативой ионообменным смолам [43]. Хитозан промышленно получают из хитина – возобновляемого ресурса, включающего раковины крабов, насекомых и другие источники. Можно сказать, что хитин является важным побочным продуктом промышленного производства морских деликатесов. Хитозан имеет комплекс существенных недостатков. Во-первых, он способен гидролизироваться в кислой среде с разрывом гликозидных связей. Во-вторых, он недостаточно механически стоек. В-третьих, его термическая стабильность также оставляет желать лучшего, будучи полисахаридом, он легко обугливается при нагревании. В-четвертых, хитозан обладает низкой теплопроводностью, что роднит его с целлюлозой. Наконец, площадь поверхности и пористость хитозана значительно ниже, чем у типичных адсорбентов, в том числе, активированных углей. Эти недостатки могут быть преодолены путем получения композитов из хитозана. В качестве путей функционализации применяют сшивку полимерных звеньев,

пропитку, прививку групп к полимерной цепи. Подробно изучено использование хитозана в качестве матрицы [43, 49-51].

Помимо применения в нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности (очистка поверхности при разливе нефтепродуктов [3]) магнитные адсорбенты активно используются в аналитической химии для концентрирования аналита перед физико-химическим анализом [8, 12]. Сфера применения магнитных адсорбентов также распространяется на фармацевтическую промышленность, где магнитные адсорбенты участвуют в процессе выделения клеточных популяций, внутриклеточных культур, белков и ДНК [3, 8, 12, 46-50, 52-54].

Также метод магнитной сепарации активно применяют для очищения вод от вредных веществ [55].

Некоторые сферы применения магнитных сорбентов:

- **цветная металлургия** (гидрометаллургия благородных металлов);
- **фармацевтическая промышленность** (очистка от примесей);
- **химическая промышленность** (очистка продукта, рекуперация растворителей и др.);
- **водоподготовка в ЖКХ и промышленности;**
- **очистка выбросов и сбросов** (улавливание органических загрязнителей, тяжелых металлов);
- **ВПК** (очистка воды и воздуха).

Большая сфера применения магнитных сорбентов делает разработку новых методик синтеза необходима как с научной, так и с практической точки зрения.

1.3. Озонолиз и его применение для окисления органических соединений

Озон – аллотропная модификация кислорода, обладающая повышенной окислительной активностью, находящей применение в большом количестве

технологических процессов. Обзор физико-химических свойств и важнейших реакций с участием озона, исследованных за первые три четверти 20-го века, приведен в [56].

Среди важных для дальнейшего исследования сведений укажем из [56]:

1. Растворимость озона в воде на порядок величины ниже, чем в органических растворителях (ацетон, декан, гексан, уксусная кислота, четыреххлористый углерод), но энергия растворения в воде выше (2.6 ккал/моль), чем в органических растворителях (1.8 ккал/моль).

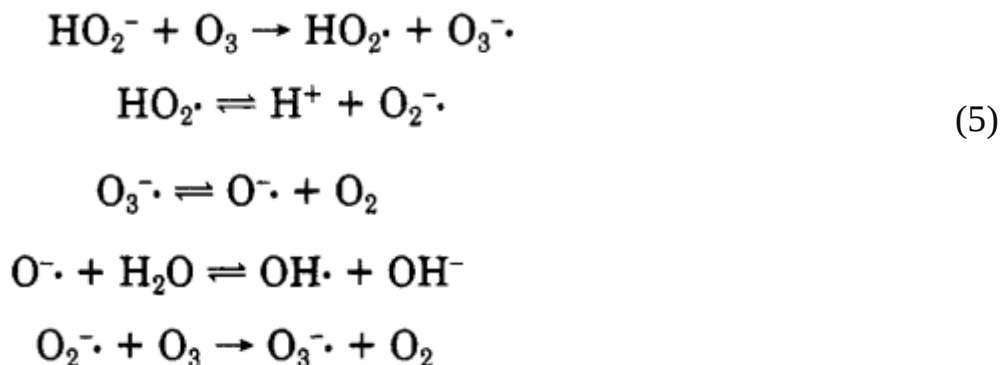
2. При взаимодействии с ароматическими соединениями озон в основном атакует боковую цепь. Озон эффективно взаимодействует с фенолом (константа скорости равна $1.4 \cdot 10^3$ л/(моль·с) в воде и $2.3 \cdot 10^2$ л/(моль·с) в четыреххлористом углероде). По предлагаемому механизму происходит сначала образование феноксильного и гидроксильного радикалов в клетке, без выхода из клетки реакция ведет к муконовой кислоте, при выходе – к дигидроксibenзолам и хинонам.

В цикле статей [57, 58, 59] представлено скрупулезное исследование озонолиза ряда органических и неорганических соединений. Авторы обратили внимание на возможность различной реакционной способности соединений в молекулярной форме и продуктов их диссоциации в водном растворе. В частности для фенола обработка зависимости наблюдаемой константы скорости реакции от pH среды в диапазоне 2 - 6 показала, что молекулярная форма реагирует с константой скорости $1.3 \cdot 10^3$ л/(моль·с), а анионная (фенолят-анион) - $1.4 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Нижний предел наблюдаемой константы скорости наблюдается при $pH < 4$.

Разложение озона в щелочном водном растворе исследовалось в работе [60]. Авторы использовали методику смешения раствора озона в воде со щелочью с наблюдением за оптической плотностью в полосе поглощения озона (260 нм у авторов, должна быть 258 нм). Авторы пришли к выводу, что катализ разложения озона гидроксильными ионами происходит по цепному механизму с реакцией инициирования:

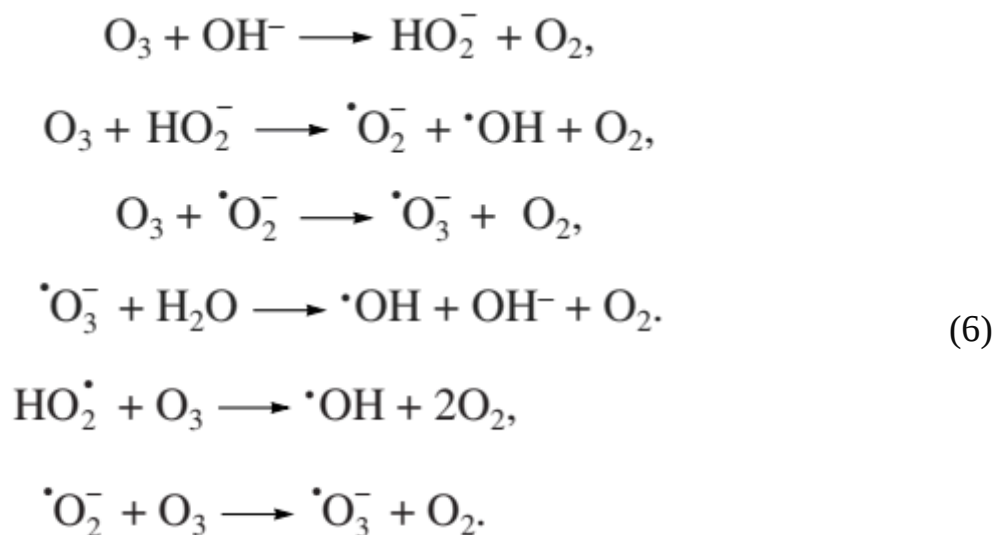


Далее анион пероксида водорода реагирует с озоном, образуя гидроксильные радикалы:



Константа скорости начального процесса оценена авторами как 38 л/(моль·с).

В статье [61] тот же процесс исследован в более широком диапазоне $p\text{H}$ и в зависимости от температуры. В результате обработки результатов авторы выяснили, что порядок реакции по озону составляет 2, а по гидроксильным ионам равен 0.5 (линейная зависимость логарифма константы от $p\text{H}$ с наклоном 0.5), энергия активации разложения оценена как 76 кДж/моль. При обсуждении результатов приводится схема близкая к [60]:



В обзоре [62] суммированы результаты по применению озонολиза для очистки воды от хлорорганики, ароматики и неорганических загрязнителей.

Исследованию озонολиза нитробензола в присутствии различных оксидо-гидроксидов железа и алюминия посвящена работа [63]. Авторы показали, что

наибольшую активность (выражаемую в отношении концентраций гидроксильных радикалов и озона порядка 10) среди трех оксигидроксидов железа различной кристаллографической модификации (α , β , γ) и γ -оксигидроксида алюминия проявляет α -FeOOH (но доверительные интервалы пересекаются с β -FeOOH), имея меньшую удельную площадь поверхности и содержание гидроксильных групп. Повышенная активность связывается с наименьшей частотой колебания поверхностных гидроксильных групп, предположительно делающая их более реакционноспособными. Также было показано, что оптимальный pH (приготавливался с помощью гидроксида натрия и хлорной кислоты) для реакции находится в нейтральной области, где поверхностные гидроксильные группы нейтральны (нет как протонирования, так и депротонирования).

Процесс окисления фенола под действием УФ-излучения имеет сходство с озонолизом в том, что оба являются разновидностями радикального окисления. В [64] исследована реакция окисления фенола под действием ультрафиолетового излучения в водном растворе. Авторы зафиксировали изменение спектра, показывающее вначале рост оптической плотности в полосе поглощения фенола, затем ее снижения. По результатам УФ-спектрального анализа и ВЭЖХ (результаты сопоставимы) показано, что промежуточные продукты окисления 1,2-дигидроксibenзол и бензохинон накапливаются синхронно, конечным продуктом является муравьиная кислота.

Озонолизу озона и его производных (4-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол) посвящена работа [65]. Авторы проводили реакцию, барботируя озон через раствор, при поддержании pH среды. Показано, что наибольшая скорость озонолиза наблюдается для раствора с $pH=12$, наименьшая при $pH=1.8$, средняя при $pH=7$. Кинетические зависимости убыли концентрации всех трех веществ совпадают для кислого раствора, а при повышении pH расходятся так, что при $pH=12$ 2,4-дихлорфенол окисляется в 2.5 раза быстрее фенола. Изменяется и форма кинетической кривой. В нейтральной среде она почти прямая до 75% степени превращения (ближе к зависимости для нулевого порядка), а в щелочной

имеет явно S-образную форму. Измеряя концентрацию озона на выходе из реактора, авторы показали, что в щелочной среде в отсутствие субстрата разлагается 34% озона, что приводит к появлению гидроксильных радикалов. Среди продуктов озонолиза в кислой среде авторы отмечают гидрохинон и кислоты, образующиеся при раскрытии ароматического цикла (муконовая, фумаровая, малеиновая, щавелевая и муравьиная). В щелочной среде все промежуточные продукты определяются в следовых количествах.

Окисление фенола пероксидом водорода в присутствии солей железа (реакция Фентона) также имеет некоторые сходства с озонолизом, поскольку и здесь гидроксильные радикалы играют роль непосредственно окисляющих частиц. В работе [66] исследовалось окисление фенола в реакции Фентона, а также окисление промежуточных продуктов. Приведенные кинетические зависимости показывают преимущественное образование в качестве ароматических промежуточных продуктов 1,2-дигидроксибензола и 1,4-бензохинона (максимум 22% и 12% от исходной концентрации фенола), 1,4- и 1,3-дигидроксибензолы менее выражены в качестве промежуточных продуктов (4% и 1% соответственно). Интересно, что максимумы на кинетических зависимостях 1,2-дигидроксибензола и 1,4-бензохинона наблюдаются почти одновременно, а максимум на кинетической зависимости гидрохинона – позже. Среди непредельных кислотных промежуточных продуктов наиболее выделяется фумаровая кислота. Фактические конечные продукты: муравьиная, щавелевая, малоновая и уксусная кислоты.

В статье [67] представлены свежие данные по растворимости озона в воде с коррекцией на процессы массопереноса и разложения. Авторы приводят для кажущейся константы Генри эффективную теплоту растворения 4.8 ккал/моль. Отмечается, что учет разложения озона дает поправку в пределах 4% к истинной константе Генри.

Каталитическому окислению щавелевой кислоты озоном с использованием ферритов кобальта, никеля, меди и цинка была посвящена работа [68]. Авторы получили наибольшую активность для феррита кобальта. Спад общего

органического углерода в ходе озонирования линейный. Авторы обнаруживают в составе катализаторов повышенные содержания элементов несоответствующей соединению валентности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Авторы показывают две корреляции каталитической активности с содержанием поверхностных гидроксидов и с долей металла необычной валентности, отмечая, что последняя меняется в ходе реакции для всех катализаторов, кроме феррита цинка. В заключительной схеме приводятся два вероятных механизма генерации гидроксильных радикалов: с участием металла $+2/+3$ и с участием поверхностного гидроксида.

В работа [69] исследовано озонолитическое окисление ибупрофена, п-хлорнитробензола и имидазола в присутствии оксигидроксидов цинка, железа, кобальта и марганца. Авторы показали, что наибольшая каталитическая активность оксигидроксида цинка коррелирует с большей долей образования гидроксильных радикалов. Одновременно наблюдается корреляция с содержанием поверхностных гидроксильных групп. Приведена схема катализа оксигидроксидом цинка разложения озона с получением гидроксильных радикалов.

В случае озонолитического окисления карбоновых кислот обнаружен отличный от генерации гидроксильных радикалов механизм в [70] при использовании оксида меди, нанесенного на оксид церия. Авторы показали, что среди карбоновых кислот лучше всего подвергаются озонолизу (практически селективно) лимонная, 2-оксопропионовая и щавелевая кислоты, способные образовывать прочные комплексы с металлами (малоновая кислота тоже справляется с комплексообразованием, но окисляется как уксусная). Каталитическая активность коррелирует с уровнем адсорбции субстрата на поверхности катализатора. Ранее похожие данные были получены для окисления оксалата [71], причем реакция ускорялась в присутствии гидрокарбоната – одного из ингибиторов, за счет перевода гидроксильных радикалов в менее активный карбонатный радикал.

1.4. Кристаллическая структура ферритов

Поскольку в настоящей работе феррит цинка будет применяться в качестве катализатора озонлиза органических соединений, необходимо рассмотреть структурные особенности ферритов, методики их синтеза и применение, чему будет посвящен настоящий и следующий разделы.

Ферриты кристаллизуются в виде нескольких структур (рисунок 1) [72]. Остов решетки ферритов образуют анионы кислорода, ионы металлов располагаются в пустотах. Ферриты обладают свойством ферримагнетизма с высокими значениями намагниченности и точки Кюри.

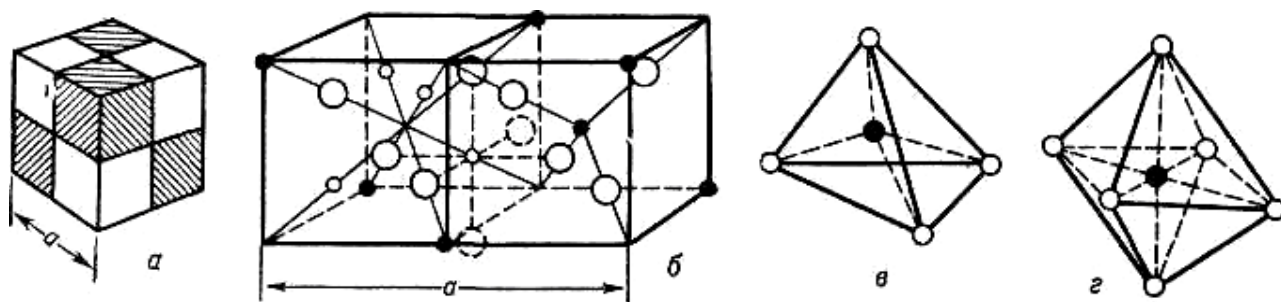


Рисунок 1 – Кристаллическая структура ферритов-шпинелей: а — схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры (разделенная на 8 равных частей — октантов); б — расположение ионов в смежных октантах ячейки: белые кружки — анионы O^{2-} образующие остов, чёрные — ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических пустотах; в — катион металла в тетраэдрическом промежутке; г — ион металла в октаэдрическом промежутке.

1. Ферриты-шпинели имеют структуру минерала шпинели с общей формулой $MeOFe_2O_3$. В качестве металла Me могут выступать двухвалентные катионы никеля, кобальта, железа, марганца, магния и меди, а также одновалентный литий.

2. Ферриты-гранаты общей формулы $R_3Fe_5O_{12}$ образуются трехвалентными элементами (самарий, европий, гадолиний, тербий, тулий, иттербий, лютеций, и другие).

3. Ортоферриты – группа ферритов с орторомбической кристаллической структурой минерала перовскита, образуемой редкоземельными элементами. Общая формула ортоферритов $RFeO_3$. Ортоферриты антиферромагнитны при нормальных температурах и ферримагнитны вблизи абсолютного нуля.

4. Ячейки гексаферритов ($PbFe_{12}O_{19}$, $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ и др.) состоят из шпинельных блоков, разделённых гексагональными блоками с ионами Pb^{2+} , Ba^{2+} или Sr^{2+} . Соотношение величин и направлений намагниченностей катионов, занимающих различные позиции, показано на рисунке 2 [72 - 75].

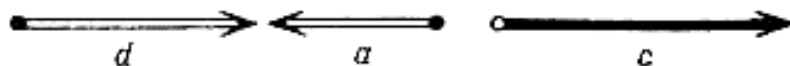


Рисунок 2 – Схематическое изображение величин и направлений векторов намагниченности катионов, образующих магнитные подрешётки d, a и c в ферритах-гранатах.

1.5. Методики синтеза и применение ферритов

В зависимости от дальнейшего применения (электроника, катализ, товары народного потребления) применяются различные подходы к синтезу ферритов. В работе [23] предлагалось использовать феррит цинка в качестве катализатора при озоноллизе фенола и сточных вод коксохимических предприятий, прошедших биологическую обработку. Феррит цинка был получен следующим способом. Бралось 5 ммоль нитрата цинка 6-ти водного, 10 ммоль нитрата железа 9-ти водного, 0.548 ммоль гексадецилтриметиламмония бромида, 25 ммоль мочевины и все растворялось в 36 мл сверхчистой воды. Полученный раствор переливали в автоклавный реактор с тефлоновой вставкой объемом 50 мл и помещали в печь для сольвотермального синтеза при температуре 180 °C на 24 часа. По окончании реакции реактор охлаждали до комнатной температуры, образовавшиеся красные кристаллы фильтровали и промывали на фильтре сверхчистой водой и этанолом.

Продукт сушился при 80 °С в течении ночи, а затем прокаливался в муфельной печи при температуре 550 °С в течении 5 часов, скорость нагрева составляла 5 °С/мин. В качестве образца сравнения применялся феррит цинка полученный цитратным синтезом: раствор, содержащий цинк (II), железо (III) и лимонную кислоту в молярной пропорции 1:2:3 выдерживали при температуре 60 °С при перемешивании в течении 2-х часов, затем выпаривали при 80 °С до образования красного липкого геля. Гель сушили в течении ночи при 80 °С, после чего подвергали отжигу при 550 °С в течении 5 часов со скоростью подъема температуры 2 °С /мин. В результате возгорания органической составляющей образовывался рассыпчатый материал феррита цинка. Озонолиз проводили в трехгорлой колбе на 500 мл, пробулькивая озон при скорости потока 1 л/мин через пористую фарфоровую пластину рез 100 мл раствора фенола или биологически обработанных сточных вод в присутствии 1 г катализатора-феррита. В случае фенола концентрация озона в пробулькиваемом газе составлял 14 мг/л, для сточных вод – 31 мг/л. Полученные ферриты относились к группе симметрии Fd-3m (шпинель), размер кристаллитов, оцененный по соотношению Дебая-Шеррера составил около 100 нм для обоих образцов. Удельная площадь поверхности образца, полученного цитратным синтезом составила 43 м²/г, а гидротермальным – 73 м²/г. Показано значительное ускорение озонолиза фенола в присутствии обоих катализаторов, которые также стимулируют снижение *pH* раствора (окисление до карбоновых кислот и диоксида углерода, а не до альдегидов). Также отмечается рост концентрации озона и гидроксильных радикалов в присутствии обоих катализаторов. Феррит гидротермального синтеза проявляет большую каталитическую активность, чем цитратного. В случае озонолиза сточных вод эффект катализаторов не столь велик, отмечается, что в процессе удаляются ароматические соединения, но остается много алифатических, обеспечивающих значительное поглощение кислорода. Эффект адсорбции также рассмотренный при замене озона кислородом не выражен.

Феррит цинка был получен в работе [24] методами соосаждения и гидротермальным синтезом. в первом случае раствор, содержащий

стехиометрические количества нитратов цинка и железа обрабатывали аммиаком (50%) при 50 °С и $pH=7.5$. Полученный гелеобразный осадок сушили в течении ночи при 120 °С, после чего прокаливали 6 часов при температуре 550 или 750 °С. При гидротермальном синтезе хлорид железа обрабатывали аммиаком (50%) до $pH=8$, затем добавляли стехиометрическое количество порошка цинка. Объем раствора доводили до $\frac{3}{4}$ от объема реактора (500 мл) дистиллированной водой и выдерживали при 140 °С при постоянном перемешивании в течении 18 часов. Продукт промывали водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы с нитратом серебра и прокаливали также как и продукт соосаждения. Продукт почти всегда содержал смесь фаз феррита цинка (Франклинит, шпинель, группа $Fd3m$) и гематита. Полностью ферритными были образцы полученные соосаждением при прокаливании при 120 и 550 °С. Ферриты протестировали в ускорении процесса каталитического окислительного дегидрирования бутена-1 в бутadiен. Наивысшую активность показал образец, полученный гидротермальным синтезом с прокаливанием при 750 °С, обладающий наивысшей магнитной восприимчивостью. Авторы объясняют данную корреляцию наличием дефектов ионов железа в тетраэдрических положениях, ориентирующих спин параллельно ионам железа в октаэдрических положениях, эти же дефекты принимают участие в каталитическом окислительном дегидрировании.

Каталитическая активность феррита меди в электрохимическом гидрировании ацетофенона была исследована в [25]. Гидрирование проводилось в катодном пространстве при токе 1.5 А при пробулькивании водорода. Феррит подвергали предварительному восстановлению на медном электроде. Авторам удалось получить близкую к 100% конверсию ацетофенона при коэффициенте утилизации водорода до 50%.

В работе [26] было показано, что добавление феррита цинка, полученного цитратным методом, приводит к ускорению окисления метилового оранжевого пероксидом водорода, так что оно занимает не более 5 минут, а без феррита реакция останавливается на степени превращения 20%.

В работе [27] феррит цинка был получен методом соосаждения. 4 ммоль ацетата цинка и 16 ммоль оксалата железа в растворе суммарного объема 160 мл помещались в стаканчик на 250 мл, и далее добавлялся аммиак (25%) по каплям с нагреванием стаканчика до 75 °С в течении 3-х часов при постоянном перемешивании. Обработанный темно-коричневый осадок центрифугировали, фильтровали и сушили при 80 °С в течение 8 часов. Затем вещество прокалили в муфельной печи при 250 или 350 °С в течение трех часов, с плавным повышением температуры до заданной величины со скоростью 1 °С в минуту. Образец прокаленный при 350 °С представлял собой кубическую шпинель, группа Fd3m, и не содержал примесей оксидных и гидроксидных фаз согласно данным рентгеновского анализа. Полученный феррит показал хорошую противогрибковую активность, которую авторы связывали с его окислительно-восстановительной активностью.

Нанокристаллический феррит цинка бы получен в работе [28] методом Печини. Авторы смешивали стехиометрические количества растворов нитратов цинка и железа, добавляли лимонную кислоту в мольном соотношении 3:1 к металлам и затем этиленгликоль или полиэтиленгликоль. Соотношение лимонная кислота: гликоль составляло 60:40 по массе. Раствор выдерживался 1 час при 85 °С до образования геля, затем его выдерживали при 300 °С в течении часа, что сопровождалось трехкратным увеличением объема и образованием полукарбонизованного прекурсора. Обработка последнего образца осуществлялась при температурах от 400 до 900 °С в течение двух часов, с постепенным нагревом со скоростью 10 °С в минуту. Полученные наночастицы (шпинель кубическая, Fd3m) имели размер от 18 (прокаливание при 400 °С) до 62 нм (900 °С) по результатам просвечивающей электронной микроскопии, результаты которой согласуются с оценками по соотношению Шеррера. Показано, что в этом же ряду растет намагниченность насыщения (от 0.72 до 7.21 emu/g) и падает коэрцитивная сила (от 680.1 до 38.9 Эрстед).

В работе [29] феррит цинка был получен смешением раствора, содержащего 0.1 ммоль нитрата цинка и 0.2 ммоль нитрата железа со 100 мл деионизованной

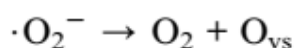
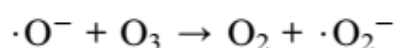
воды, в которой предварительно растворили 4 г поливинилпирролидона. Полученный раствор перемешивали 2 часа до получения бесцветного прозрачного раствора с $pH=1-2$. Раствор переносили в чашку Петри и выпаривали при 353 К в течении суток. Полученный желтоватый феррит перемалывали в ступке и прокаливали при 723, 773, 823 и 873 К в течении 3 часов, достигая удаление органической части и рост нанокристаллов. Полученный феррит цинка со кубической базоцентрированной структурой шпинели был загрязнен оксидами железа и цинка. В приведенном ряду температур прокаливания размер наночастиц возрастал от 17 до 31 нм, а намагниченность насыщения падала от 4.49 до 0.74 emu/g.

Применение наночастиц феррита цинка в качестве медиатора гипертермии было рассмотрено в [30]. Феррит был получен из нитрата цинка и хлорида железа при смешении растворов (размер наночастиц по Шерреру порядка 5 нм), обернут хитозаном или полиэтиленгликолем и инкапсулирован в липосомы. При инкапсуляции в липосомы падает время релаксации ЯМР сигнала T2. Эффективность гипертермии показана на модельной системе.

В работе [31] для получения феррита цинка, использовали азотнокислое железо 9-ти водное и азотнокислый цинк 6-ти водный (в молярном соотношении 2:1) смешивались (сухие) в присутствии глицина и азотнокислого аммония (топливо и дополнительный окислитель). Полученная смесь обрабатывалась в микроволновой печи при мощности 900 Вт в течении 20 минут. Для обработки смесь помещали в тигель из оксида алюминия, вставленный в другой тигель, между которыми, в качестве поглощающего микроволны слоя, помещался оксид меди. Вся конструкция ставилась на стекло для теплоизоляции стеклянной поставки. Продукт представлял собой шпинель феррита цинка, других фаз обнаружено не было. Средний размер наночастиц составил 32 нм, удельная поверхность 82.13 м²/г. Феррит показал высокую активность в адсорбции красителя из водного раствора с предельной адсорбцией по Ленгмюру 667 мг/г.

В работе [32] представлена методика получения нанесенного на γ -оксид алюминия. Предварительно носитель размером гранул 2-3 мм промывали

деионизированной водой и сушили в сушильном шкафу. Растворы нитратов металла (цинк, кобальт, марганец, медь) с концентрацией 0.05 М смешивали с раствором нитрата железа (0.1 М). К полученному раствору добавлялся гидроксид натрия до $pH=12-13$. перемешивание продолжали в течении 30 минут пока не получался буро-красный осадок. К полученной системе добавляли 200 г носителя и обрабатывали 15 минут ультразвуком при мощности 300 Вт. Смесь помещали в автоклавный реактор объемом 200 мл, оснащенный тефлоновым вкладышем, и подвергали автоклавной обработке при 180 °С в течение шести часов. После этого продукт тщательно промывали деионизированной водой и сушили в течение шести часов при 80 °С. Каталитическая активность исследовалась при пропускании предварительно подогретой смеси толуола с кислородом и озоном через заполненный катализатором реактор. Концентрация толуола на выходе контролировалась методом газовой хроматографии. Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что оксид алюминия декорируется наночастицами ферритов в форме стержней. Появление ферритных фаз доказано методом рентгеноструктурного анализа. Методом фотоэлектронной спектроскопии определено, что нанесение ферритов приводит к росту доли поверхностных атомов кислорода (мест адсорбции озона), наибольший рост возникает в случае феррита цинка. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что наибольшее количество кислородных вакансий возникает в случае ферритов цинка и кобальта. Проведя вариацию параметров, авторы достигли степени конверсии толуола близкой к 100%, которая требует семикратного избытка озона. Наиболее активным катализатором оказался феррит цинка, что авторы связывают с более выраженными металлическими свойствами последнего. Авторы обсуждают результаты на основе схемы реакций, в которой активным центром является вакансия кислорода (O_{vs}):



(7)

Образующиеся надпероксидные ион-радикалы отрывают водород от молекул толуола. Кроме того, надпероксид способен реагировать с водой, образуя гидроксильные радикалы:



Обе активные формы кислорода были зарегистрированы методом электронного парамагнитного резонанса.

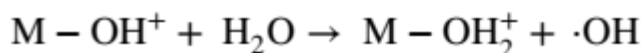
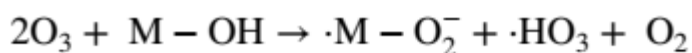
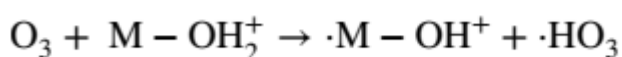
В статье [33] получен катализатор озонолиза в виде нановолокон феррита марганца (II), нанесенных на восстановленный оксид графена. Графен (1-5 % теоретической массы продукта) диспергировали в смеси этанола и диметилформамида (1:1), затем добавляли растворы азотнокислого марганца и железа, а после – поливинилпирролидон (10%). Для создания волокон был применен метод электровытягивания. Затем полученные волокна прекурсора подверглись отжигу в азотной атмосфере при температурном диапазоне от 300 до 800 °С, продукты прокаливания размалывались. Полученные волокна феррита марганца имели диаметр около 100 нм по данным электронной микроскопии. Эксперименты проводили с дибутилфталатом в водной среде при $pH=7$. Озон пропусклся через раствор дибутилфталата с концентрацией 0.5 мг/л со скоростью 0.4 мг/мин при концентрации катализатора 0.01 г/л. Пробы отбирали каждые 10 минут, к ним добавляли кислый раствор сульфита натрия для удаления радикалов, фильтровали через мембрану и анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Авторы получили убыль концентрации дибутилфталата до 90% в течении 60 минут. Нанесенный образец показывает примерно вдвое большую скорость окисления, чем без оксида графена. Наибольшую активность показывают катализаторы, прокаленные при 500 и 600 °С. Роль гидроксильных радикалов в процессе окисления авторы доказали, ингибируя реакцию добавками трет-бутилового спирта – известного ингибитора радикальных реакций. Также показано ингибирование реакции добавлением фосфатов, образующих комплексы с металлом при адсорбции на поверхности катализатора. Также получена линейная зависимость скорости выхода деструкции от содержания гидроксильных групп, определяемых методом

кислотно-основного титрования. Попытка авторов использовать катализатор пять раз показала, что при этом каталитическая активность не снижается. Также методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии было выяснено, что в ходе реакции возрастает доля трехвалентного марганца.

В обзоре [34] собран огромный материал по применению ферритов в качестве катализаторов для озонолитической очистки сточных вод. Авторы выделяют озонлиз в присутствии феррита и фото-озонлиз, отмечая, что эра применения ферритов в качестве катализаторов озонлиза началась в 2012 году. В качестве основных механизмов озонлиза рассматривается:

1. реакция без катализатора, в частности с генерацией гидроксильных радикалов в щелочной среде;
2. гомогенный катализ озонлиза ионами металлов выщелаченными из ферритов;
3. образование гидроксильных радикалов за счет поверхностных гидроксильных групп;
4. образование гидроксильных радикалов в гетерогенных процессах окисления/восстановления ионов феррита.

Авторы приводят типичную схему реакций образования активных форм кислорода:



В рамках данной схемы озон адсорбируется на активных центрах катализатора и реагирует с поверхностной гидроксильной группой.

Образующиеся радикалы OH и HO_3 далее не селективно окисляют органические вещества.

В работе [76] феррит цинка был получен при обработке раствора, содержащего нитраты железа (III) и цинка в реакторе для гидротермального синтеза с воздействием микроволн при $160\text{ }^\circ\text{C}$. После нейтрализации избытка щелочи образец промывали сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в обычном сушильном шкафу. Полученный феррит имел гранецентрированную кубическую структуру ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Полученный материал авторы предлагают использовать как датчик концентрации озона, основанный на изменении электрического сопротивления в его присутствии.

Работа [35] была посвящена исследованию озонолиза фенаcetина в присутствии феррита меди и прекурсора (гидроксидо- и феррито-содержащий осадок – прекурсор феррита перед прокаливанием). Озонолиз водного раствора фенаcetина проводили в колбе при пробулькивании озона, концентрации которого составляли 0.36 и 3.85 мг/л (моделирование очистки питьевой воды и сточной соответственно), загрузка катализатора – 2 г/л. Авторы выяснили, что оба вещества обладают сопоставимыми параметрами (параметры пористой структуры, pH изоэлектрической точки), явное отличие только в количестве кислотных центров (для прокаленного феррита их в 10 раз меньше). Каталитическая активность в озонолизе фенаcetина близкая для феррита меди и его прекурсора. Оба катализатора ускоряют только озонолиз, использование молекулярного кислорода не дает эффекта. Оцененные массы железа и меди, выходящие в раствор авторами признаны незначительными (сотые доли миллиграмма). Исследован эффект ингибирования. Показано, что трет-бутиловый спирт оказывает слабое влияние на скорость убыли концентрации фенаcetина, как и фосфат, однако в присутствии фосфата снижается скорость снижения суммарной концентрации органических веществ («общий органический углерод»). Также были исследованы кинетические зависимости для концентрации озона и пероксида водорода, последняя имеет вид кривой с максимумом (в отсутствии фенаcetина пероксид водорода не образуется). Для описания

результатов предложено использовать двухстадийную схему, причем скорость образования пероксида водорода пропорциональна концентрации фенацетина, константы скоростей зависят от концентрации и типа катализатора. Во второй стадии пероксид водорода каталитически распадается на два гидроксильных радикала. Оба процесса ускоряются в присутствии катализаторов.

Можно сделать вывод, что рост температуры прокаливания приводит к увеличению размера частиц получаемого феррита. Перспективны для получения наночастиц с размерами порядка десятков нанометров методы, основанные на соосаждении в присутствии органических модификаторов с последующим отжигом. В каталитических применениях активнее феррит цинка, получаемый гидротермальным методом.

ГЛАВА 2. МАГНИТНЫЕ АДсорбЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА (II), НАНЕСЕННЫМ НА УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

В большинстве работ по созданию магнитных адсорбентов используется магнетит (феррит железа). В качестве альтернативы магнетиту рассматриваются ферриты других металлов. В работе [77] предложен способ получения инкапсулированных в углеродной оболочке частиц феррита цинка при помощи карбонизации металл-органической каркасной структуры, который показал себя в качестве хорошего адсорбента для антибактериальных субстанций. В [14] получен адсорбент на основе многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных ферритом марганца, для адсорбции тетрациклина из водной среды.

Предлагался механохимический синтез магнитного углеродного сорбента из пасты, содержащей магнитные частицы, и карбонизированного бурого угля [12]. В работе [2] для получения электродного материала предложено нанести магнетит на крахмал с его дальнейшей карбонизацией. Рассмотрен способ получения эффективного сорбента органических веществ из ископаемого угля, заключающийся в его полукоксовании с дальнейшей последовательной активацией гидроксидом калия и хлоридом железа (III) [1]. Последнюю стадию активации авторы выполняли при температуре 800 °C в вакуумированной печи [1]. Более подробно ряд схем получения магнитных адсорбентов из биомассы и других доступных источников представлен в [17].

В работах [21, 78] магнетит был нанесен на активированный уголь методом разложения лабильной соли железа. Было показано рентгенофазовым анализом, что действительно наносится магнетит (рисунок 3), при этом продукт хорошо адсорбирует пары бензола и метиленовый синий из водного раствора.

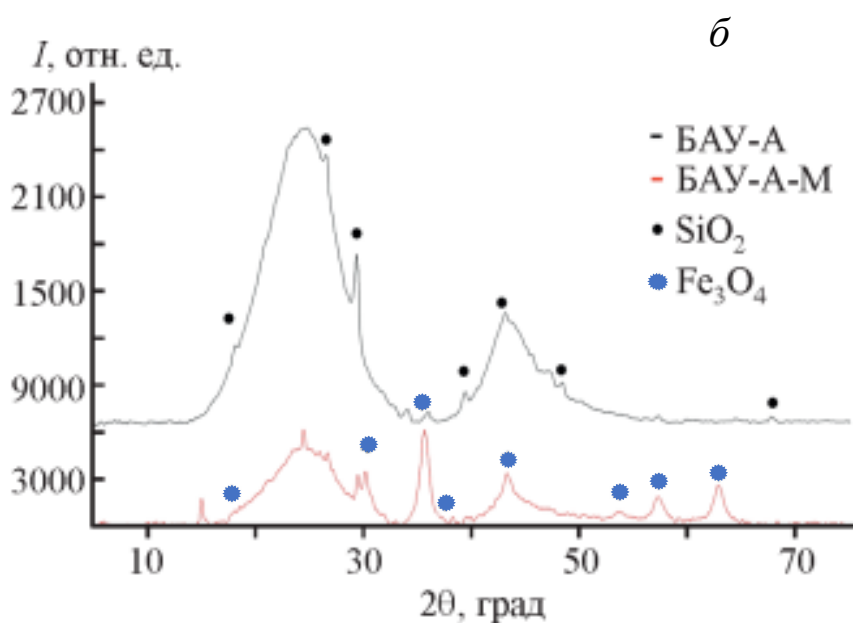
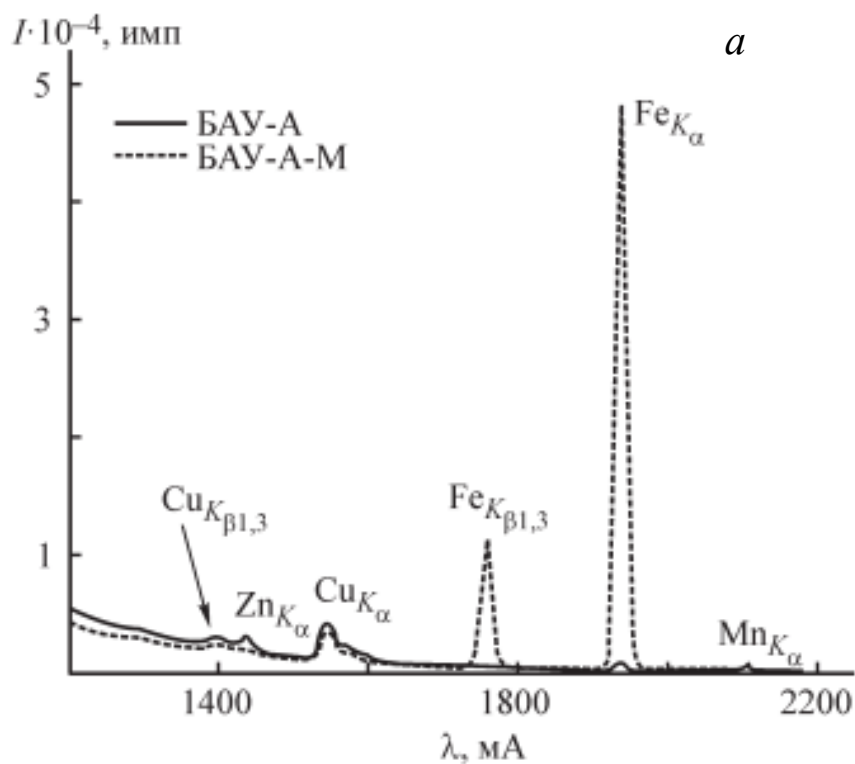


Рисунок 3 – Рентгенофлуоресцентный спектр (*a*) и рентгенограммы активированного угля БАУ-А и магнитного углеродного адсорбента на его основе (БАУ-А-М) (*б*) [21]

Далее настоящая глава суммирует результаты работ автора [79-80] с целью: определить параметры пористой структуры и адсорбционных свойств

углеродного магнитного адсорбента, полученного при нанесении на углеродный адсорбент магнетита, полученного термолизом оксалата железа (II).

Фенол и нитробензол были выбраны в качестве адсорбатов как классические загрязнители окружающей среды, встречающиеся в регионах с развито химической промышленностью. ПДК фенола в питьевой воде, согласно рекомендациям - России и США, составляет 0.001 мг/л. ПДК нитробензола выше, составляя 0.2 мг/л.

2.1. Получение магнитных адсорбентов разложением оксалата железа (II), нанесенным на углеродную матрицу

В качестве исходных реактивов использовали сульфат железа (II) семиводный (х.ч.) и оксалат калия одноводный (х.ч.). Модельной углеродной матрицей служили активированные угли марки БАУ-А и АГ-3.

Активированный уголь (БАУ-А или АГ-3) измельчали в ступке и просеивали на ситовом анализаторе, отбирая фракцию, прошедшую сито 0.5 мм и оставшуюся на сите 0.1 мм. В химический стакан помещали 2 г активированного угля (воздушно сухое состояние). Добавляли 1 М раствора FeSO_4 , затем струйкой при перемешивании приливали 1 М раствора $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [79]. Использованные объемы приведены в таблице 1. Смесь промывали дистиллированной водой декантацией, фильтровали через фильтр «белая лента». Промежуточный продукт сушили на фильтре в сушильном шкафу при температуре 120 - 130 °С. Сухой промежуточный продукт отделяли от фильтра, переносили в тигель. Тигель плотно закрывали алюминиевой фольгой и прокаливали в муфельной печи в течение 2-х часов при температуре 400 °С. Продукт прокаливания после остывания переносили промывали дистиллированной водой и этанолом, используя магнит для удержания на дне стакана. Фильтрование прекращали, добившись отсутствия видимых частиц в промывных водах. Далее продукт фильтровали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 110 °С.

Использованная методика приводит выходу к 2.5 г магнитного адсорбента из 2 г исходного активированного угля или 70%, от массы оцениваемой при количественном превращении железа в магнетит. Фотография адсорбента, собранного магнитом во время промывания показана на рисунке 4.

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	$S_{ВЕТ}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /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

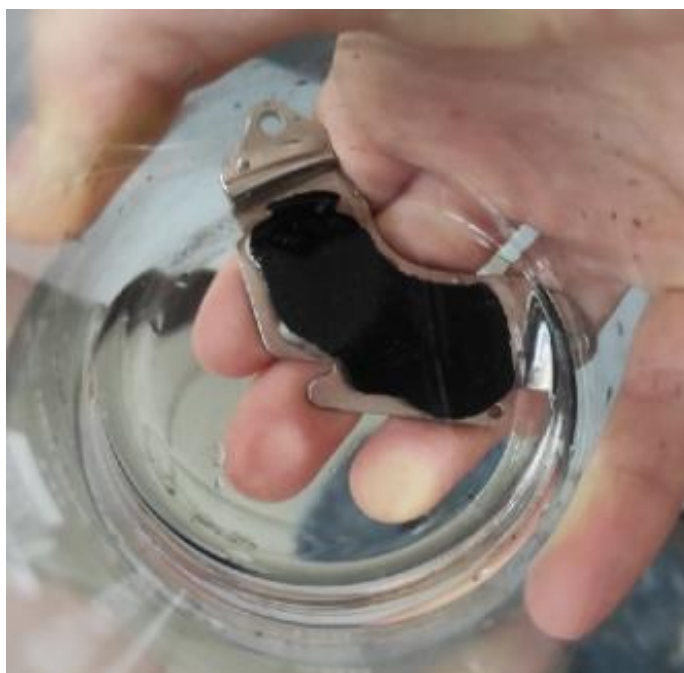


Рисунок 4 – Фотография магнитного адсорбента на стадии промывания, показывающая его притяжение к постоянному магниту.

2.2. Методика исследования пористой структуры и адсорбции фенола и нитробензола

Для исследования пористой структуры определялась адсорбция насыщенных паров бензола и метиленового синего из водного раствора, а также использовался метод низкотемпературной адсорбции азота. Адсорбцию бензола определяли по увеличению массы высушенного образца после нахождения в течении суток в эксикаторе с открытым сосудом, содержащим бензол. Метиленовый синий адсорбировался навеской адсорбента массой 0.1 г из водного раствора с концентрацией 1.5 г/л и объемом 25 мл в течении 20 минут при постоянном взбалтывании. Концентрация метиленового синего после адсорбции определялась спектрофотометрически.

Параметры текстуры определялись методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2020 «Micromeritics». Для исследования адсорбции нитробензола и фенола исходный активированный уголь БАУ-А, сушили в вакуумном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Навески адсорбентов массой 50 мг помещали в конические колбы и добавляли раствор адсорбата объемом 50 мл. Колбы встряхивали в течении 2-х часов, после чего определяли концентрацию адсорбата в растворе спектрофотометрически методом градуировочного графика. По данным предварительных экспериментов меньшее время встряхивания не приводит к установлению стационарной концентрации адсорбата в растворе. Определение проводили при длине волны 261 нм для нитробензола ($\epsilon = 7500 \pm 200$ л/(моль·см)) и 269 нм для фенола ($\epsilon = 1530 \pm 40$ л/(моль·см)). Здесь и далее доверительные интервалы вычислялись при значении доверительной вероятности 95%. Пример спектра поглощения раствора фенола после контакта с активированным углем БАУ-А показан на рисунке 5, на котором виден постоянный фон в видимой области. Из-за наличия небольшого количества мелкодисперсной фракции раствор часто содержал взвешенные частицы активированного угля. Поскольку для активированного угля, как и для многих

углеродных материалов, оптическая плотность слабо зависит от длины волны, дополнительно измерялась оптическая плотность раствора при 800 нм, которая вычиталась из полученной в максимуме полосы поглощения адсорбата.

В случае исследования адсорбции фенола на магнитном адсорбенте были получены следующие типичные спектральные зависимости поглощения (рисунок 6). Аналогичные спектры наблюдались и в случае нитробензола. В отличие от активированного угля наблюдается дополнительное поглощение, вносимое магнитным адсорбентом. Для выяснения природы поглощения света был измерен спектр поглощения коллоида, полученного после перемешивания частиц магнитного сорбента массой 50 мг в 50 мл воды и оседания в течении часа крупной фракции частиц (рисунок 7). На спектре виден монотонный рост оптической плотности при уменьшении длины волны, в области 260-270 нм наблюдается «плечо», пересекающееся с областью поглощения нитробензола и фенола. В работе [81] были исследованы спектры диффузного отражения ряда оксидов железа и было установлено, что все из них кроме магнетита, демонстрируют рост поглощающей способности в области 750-900 нм. На основе данной особенности, а также, возможности концентрирования черной пылеобразной массы на стенке стакана при медленном сливании в магнитном поле, можно сделать вывод, что дополнительное поглощение света обеспечивается малыми частицами магнетита в растворе.

Совпадение спектральной области поглощения адсорбата с «плечом» на спектре поглощения малых частиц магнетита делает затруднительным использование методов базовой линии и Брайса-Швайна [82]. Поэтому применялся следующий прием. 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:

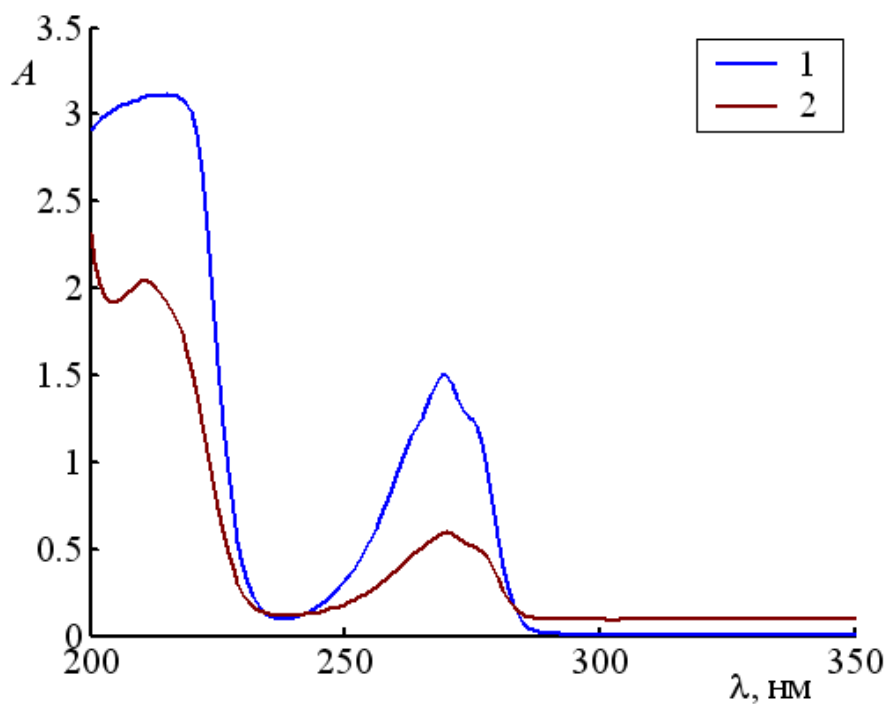


Рисунок 5 – Измеренный спектр поглощения раствора фенола 1 мМ и раствора после установления равновесия с активированным углем БАУ-А при встряхивании.

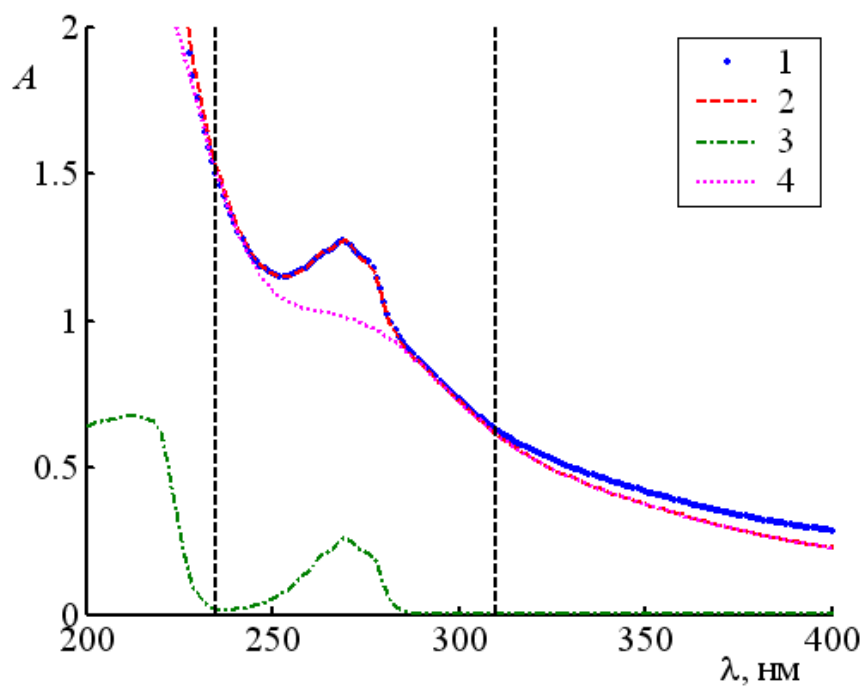


Рисунок 6 – Спектр поглощения раствора фенола после установления равновесия с магнитным адсорбентом при встряхивании (1), его аппроксимация (2), вклад фенола (3) и частиц магнетита (4).

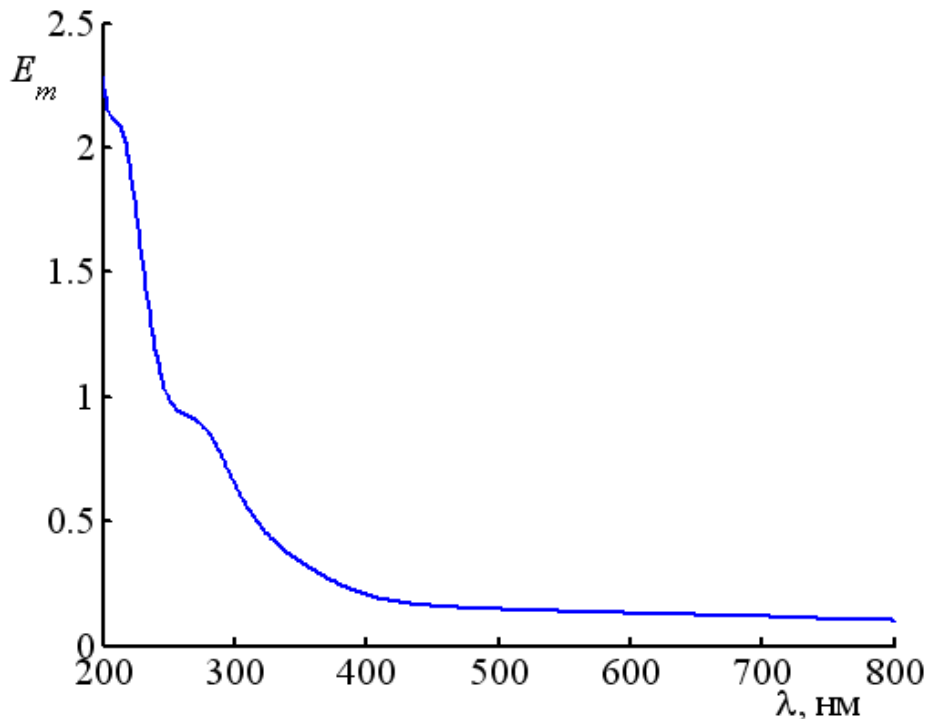


Рисунок 7 – Спектр поглощения коллоидного раствора магнитного сорбента в воде после оседания в течении часа крупной фракции частиц

$$\frac{A(\lambda)}{l} = \varepsilon_a(\lambda)C_a + E_m(\lambda)c_m, \quad (10)$$

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:

$$\frac{A(\lambda)}{E_m(\lambda)l} = \frac{\varepsilon_a(\lambda)}{E_m(\lambda)} C_a + c_m. \quad (11)$$

Коэффициент наклона зависимости в данных координатах равен концентрации адсорбата в растворе, находящемся в равновесии с адсорбентом. Второй вариант упрощает оценку погрешности аппроксимации на основе известных выражений для линейной регрессии. Пример обработки спектральных зависимостей, соответствующих рисунку 6, приведен на рисунке 8.

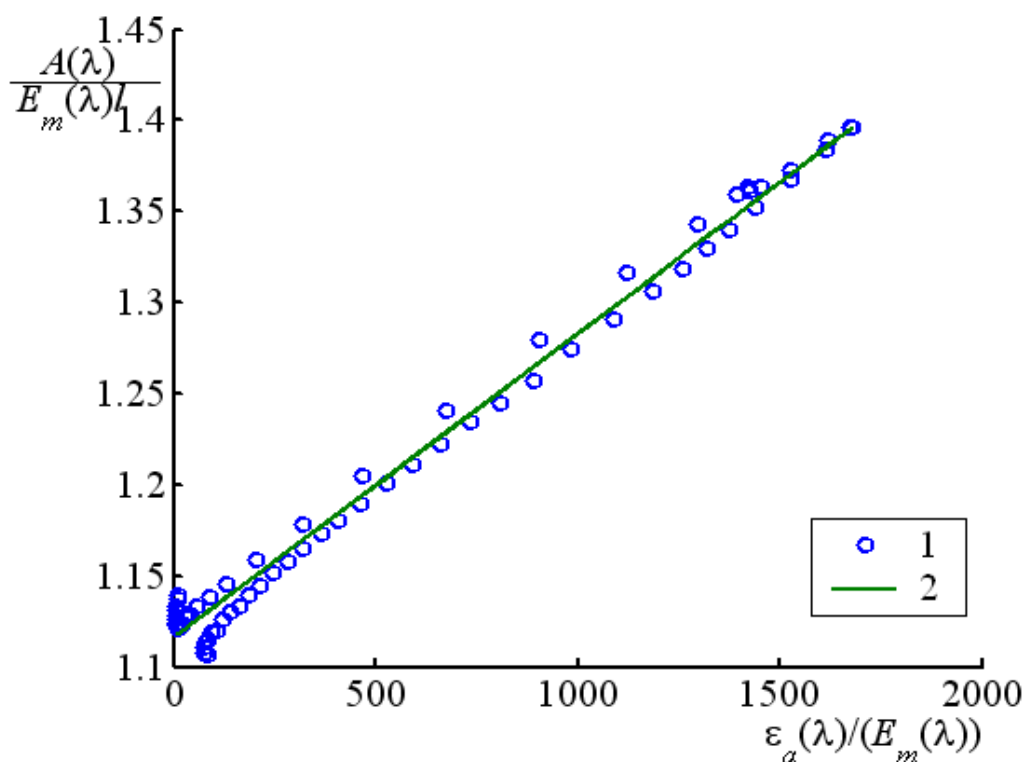


Рисунок 8 – Пример обработки спектральной зависимости на рисунке 6 в спрямляющих координатах, позволяющий определить концентрацию адсорбата в растворе после контакта с магнитным адсорбентом.

Следует отметить, что конкретный вид спектра магнетита зависит от распределения частиц по размерам, который варьируется от одного опыта к другому, выступая дополнительным источником погрешности. По этой причине разложение становится особенно неточным при малых концентрациях нитробензола или фенола в растворе.

2.3. Пористая структура магнитных активированных углей и закономерности адсорбции фенола и нитробензола

Результаты характеризации пористой структуры представлены в таблице 2.1, изотермы низкотемпературной адсорбции азота приведены на рисунке 9. Для всех исследованных активированных углей наблюдается тип IV изотерм по классификации ИЮПАК, характеризующийся наличием петли капиллярной конденсации (мезопористость).

Из двух исходных активированных углей большей поверхностью и суммарным объемом пор обладает активированный уголь АГ-3. Он же обладает и наибольшей долей макропор. Наличие большого количества макропор коррелирует с высокой адсорбционной способностью адсорбента АГ-3 в процессе извлечения метиленового синего из концентрированного раствора. В силу меньшего объема микропор БАУ-А лучше адсорбирует насыщенные пары

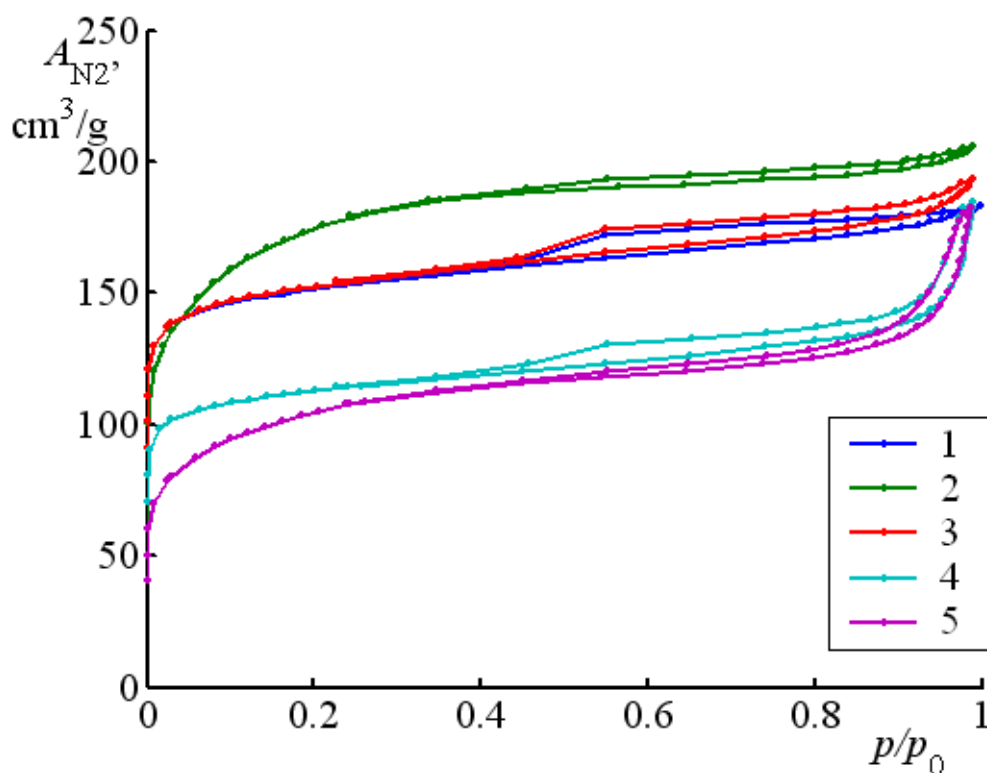


Рисунок 9 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в таблице 1.

бензола. Емкость БАУ-А по парам бензола сопоставима со значениями, приводимыми в [83], а по метиленовому синему в [84]. Отличия связаны с использованием активированных углей различного гранулометрического состава. Параметры пористой структуры активированного угля АГ-3 близки к приводимым для него в [85]. Согласно классификации петель гистерезиса на изотермах адсорбции насыщенных паров газов, изотермы для исходных активированных углей могут быть отнесены к типу Н4, свидетельствующему о наличии щелевых мезопор.

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. Падение удельной поверхности сопровождается изменением формы петли гистерезиса на Н3, 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.

Изотермы адсорбции фенола и нитробензола из водных растворов на активированном угле БАУ-А приведены на рисунках 10 и 11 соответственно. Зависимости для обоих адсорбатов стремятся к предельному значению в области высоких равновесных концентраций, что типично для Ленгмюровской адсорбции.

Полученные результаты аппроксимировали уравнениями Ленгмюра и Френдлиха. Результаты в линеаризующих координатах уравнения Ленгмюра представлены на рисунках 12 и 13. Как видим, зависимость в координатах уравнения Ленгмюра спрямляется. Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции нитробензола составили $q_{\infty} = 2.04 \pm 0.02$ ммоль/г; $K = (20 \pm 10)$ л/ммоль.

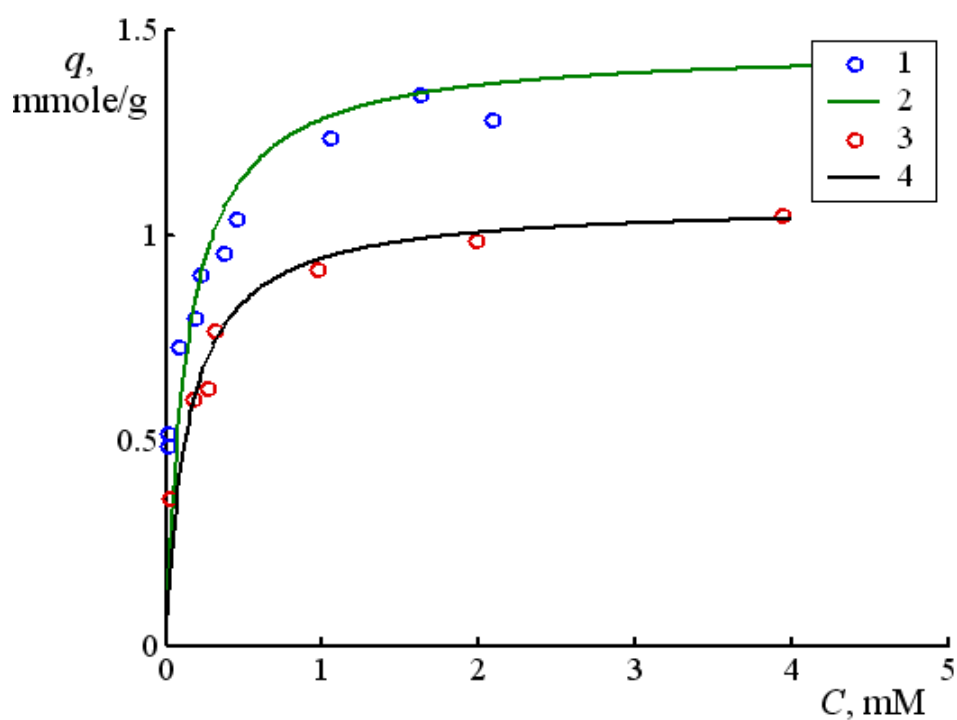


Рисунок 10 – Экспериментальные изотермы адсорбции фенола на активированном угле БАУ-А (1) и магнитном адсорбенте на его основе (3) и их аппроксимация уравнением Ленгмюра (2,4).

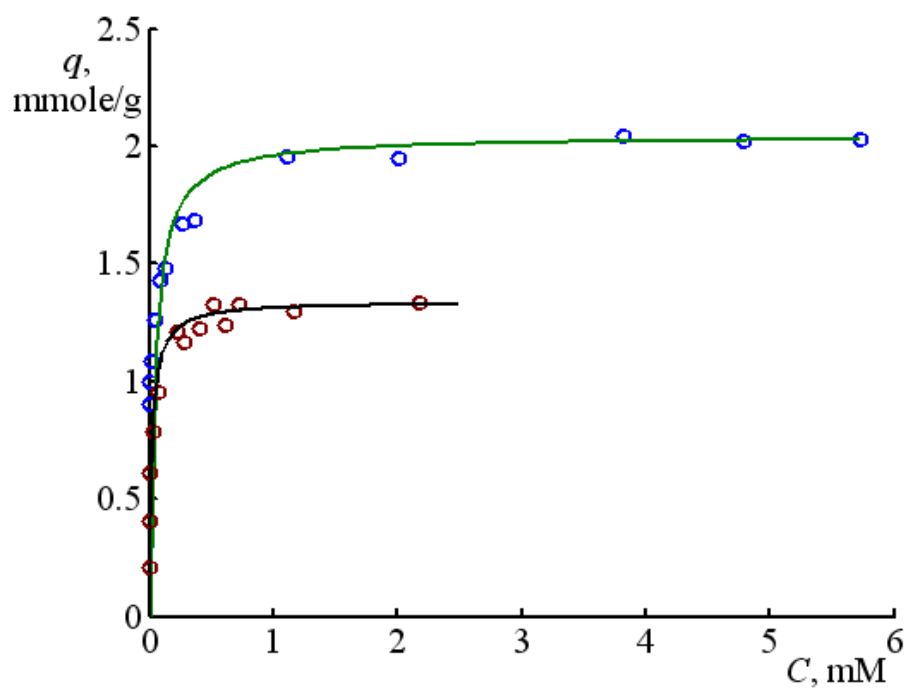


Рисунок 11 – Экспериментальные изотермы адсорбции нитробензола на активированном угле БАУ-А (1) и магнитном адсорбенте на его основе (3) и их аппроксимация уравнением Ленгмюра (2,4).

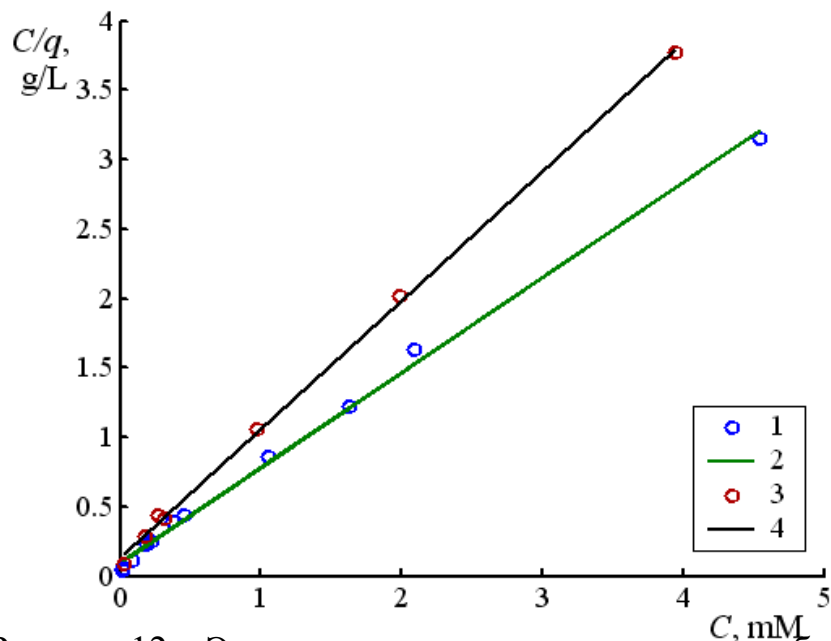


Рисунок 12 – Экспериментальные изотермы адсорбции фенола на активированном угле БАУ-А (1) и магнитном адсорбенте на его основе (3) и их аппроксимация в спрямляющих координатах уравнения Ленгмюра (3,4).

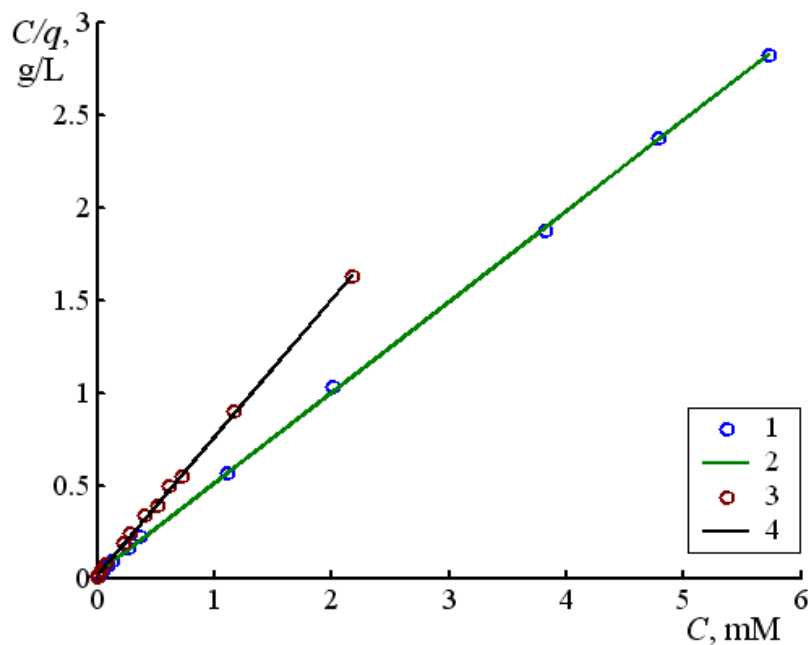


Рисунок 13 – Экспериментальные изотермы адсорбции нитробензола на активированном угле БАУ-А (1) и магнитном адсорбенте на его основе (3) и их аппроксимация в спрямляющих координатах уравнения Ленгмюра (3,4).

В случае адсорбции фенола параметры составили $q_{\infty} = 1.46 \pm 0.06$ ммоль/г и $K = 7 \pm 4$ л/ммоль. Большая константа адсорбции для нитробензола согласуется с его более выраженной гидрофобностью и меньшей растворимостью в воде. Предельные адсорбции для нитробензола и фенола отличаются слабо.

Изотермы адсорбции фенола и нитробензола на магнитном углеродном адсорбенте, полученном на основе БАУ-А и их спрямление в координатах уравнения Ленгмюра показаны на рисунках 10 – 13. Хорошо видно, что Ленгмюровский характер адсорбции сохраняется после нанесения магнетита. Значения параметров Ленгмюровской зависимости составили для нитробензола $q_{\infty} = 1.34 \pm 0.02$ ммоль/г, $K = 47 \pm 30$ л/ммоль и для фенола $q_{\infty} = 1.08 \pm 0.04$ ммоль/г, $K = 7 \pm 3$ л/ммоль. Достаточно большие «погрешности» определения констант адсорбции могут быть объяснены неидеальной однородностью поверхности углеродного адсорбента, которая является одним из ключевых предположений Ленгмюровской модели адсорбции. Сравнивая величины предельной адсорбции с полученными на исходном активированном угле БАУ-А видно их уменьшение на 27% для фенола и на 34% для нитробензола. Данные величины близки к относительному уменьшению удельной поверхности адсорбента в результате нанесения магнетита. Из сравнения адсорбционных свойств, исходного и модифицированного адсорбентов следует, что нанесение магнетита не приводит к их значительному ухудшению.

Как следует из полученных параметров, уравнение Ленгмюра приводит к высокой погрешности константы адсорбции, что может говорить о неправомерности использования данного вида изотермы. По этой причине используем изотерму Дубинина-Радускевича, основанную на объемном заполнении пор. Уравнение данной изотермы для газов имеет вид:

$$\ln q = \ln q_{\infty} - \left(\frac{RT}{E_s} \right) \ln^2 \frac{p}{p_s}. \quad (12)$$

Для растворов роль давления насыщенных паров играет растворимость вещества в воде:

$$\ln q = \ln q_{\infty} - \left(\frac{RT}{E_s} \right) \ln^2 \frac{C}{C_s}. \quad (13)$$

Для фенола при 20 °С растворимость 8 г/100 г воды, что соответствует 0.85 моль/л. Для нитробензола – 0.19 г/100 г, что соответствует 15.4 мМ.

Результаты аппроксимации приведены на рисунках с 14 по 17. Параметры прямой: коэффициент наклона = -0.0130, отсекаемый отрезок: = -6.1543, стандартное отклонение для параметров них $4.44 \cdot 10^{-4}$ и 0.0311 соответственно. Параметры изотермы адсорбции фенола на БАУ-А: $q_{\infty} = 2.1 \pm 0.2$ ммоль/г, $E_s = 21.7 \pm 0.8$ кДж/моль. Аналогичные результаты для адсорбции фенола на магнитном активированном угле БАУ-А-М и нитробензола на БАУ-А и БАУ-А-М приведены в таблице 2.

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

Адсорбат	Адсорбент	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

Хорошо видно, что при использовании уравнения Дубинина-Радускевича оба параметра значимы, их погрешности не превышают 10%, в отличие от описания с помощью изотермы Лэнгмюра, где погрешность константы адсорбции была не менее 50%. Значение предельной адсорбции по уравнению Дубинина-Радускевича и по Лэнгмюру близки.

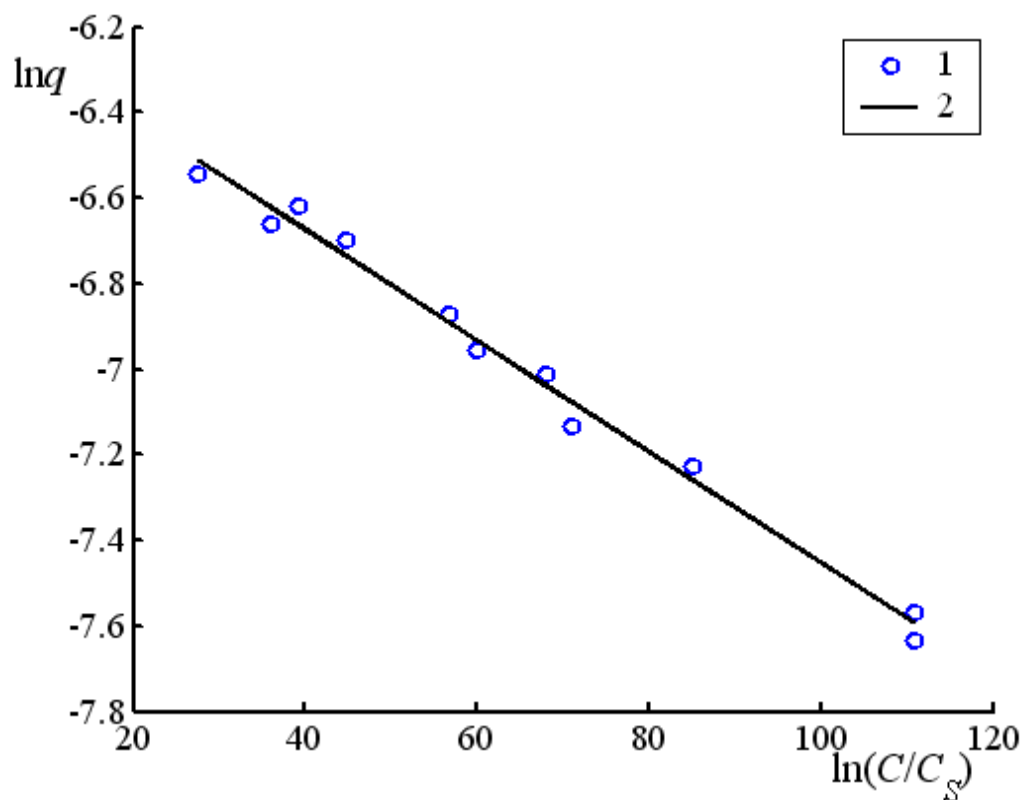


Рисунок 14 – Изотерма адсорбции фенола на БАУ-А в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

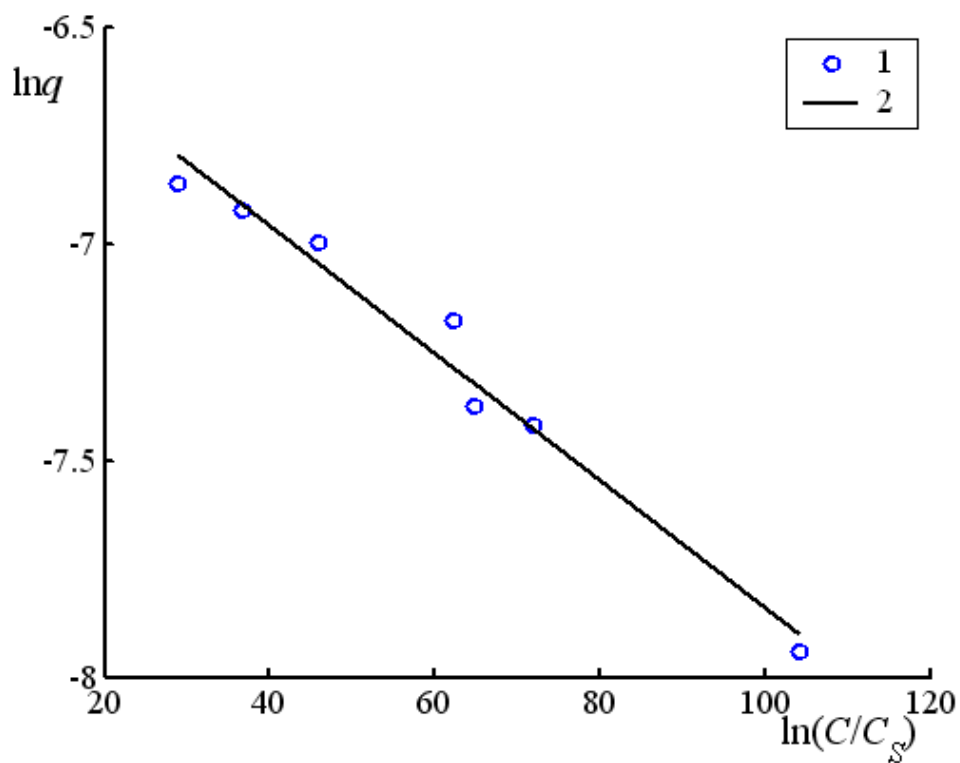


Рисунок 15 – Изотерма адсорбции фенола на БАУ-А-М в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

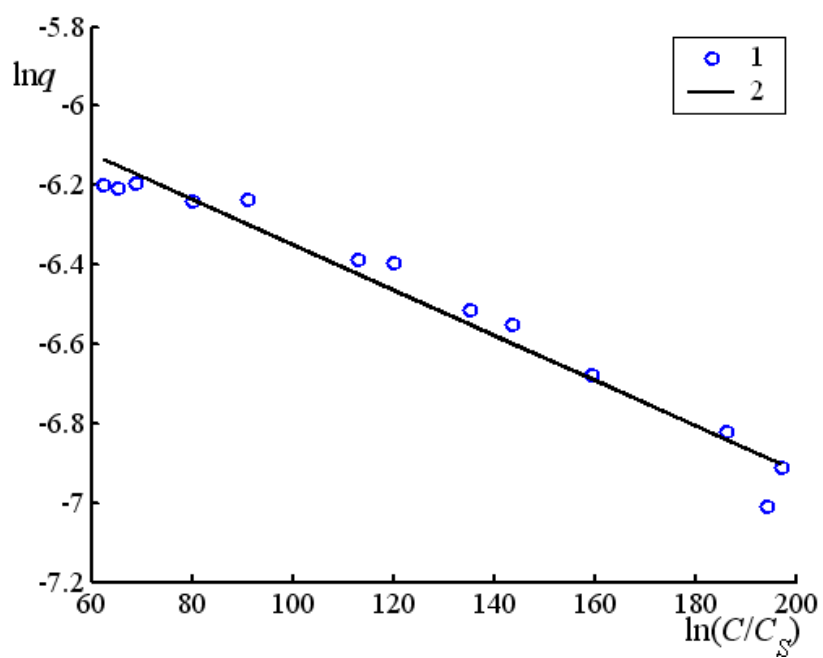


Рисунок 16 – Изотерма адсорбции нитробензола БАУ-А в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

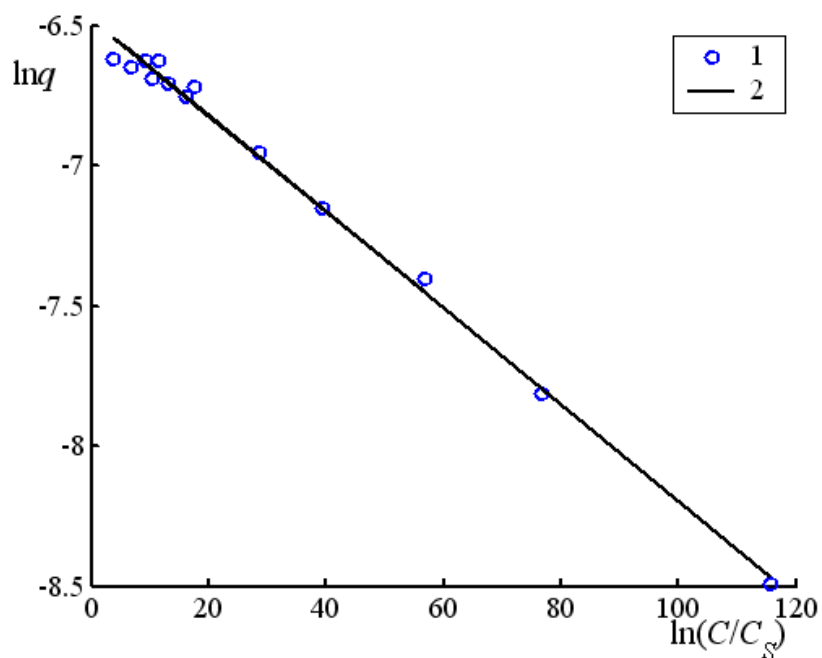


Рисунок 17 – Изотерма адсорбции нитробензола БАУ-А-М в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

2.4. Выводы к главе 2

1. Адаптирована ранее предложенная методика нанесения магнетита при помощи термолиза оксалата железа (II). Показано, что методика обеспечивает высокий выход продукта.

2. Нанесение магнетита не приводит к существенному ухудшению текстурных характеристик. 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%.

3. Исследована адсорбция фенола и нитробензола на активированном угле БАУ-А и на магнитном адсорбенте на его основе. Показано, что изотермы удовлетворительно описываются уравнением Дубинина-Радускевича. 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%.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТА ЦИНКА, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗОНОЛИЗА ФЕНОЛА В ЕГО ПРИСУТСТВИИ

В последние десятилетия все актуальнее становится задача получения в оптимизированных условиях новых материалов, обладающих управляемыми физико-химическими свойствами и широким спектром применения. Многообразие применения определили возрастающий интерес к ферритам, как к классу функциональных материалов [83, 86 - 88]: использование ферритов в магнитных сердечниках трансформаторов, электронике, радиотехнике и медицине. Хорошие магнитные свойства позволяют задействовать их в качестве магнитомягких материалов, анодов литий-ионных аккумуляторов и сенсоров. С недавнего времени все большее внимание уделяется их каталитической активности [24 - 26]: ферриты могут эффективно ускорять окисление ряда органических веществ, например, фенолов, анилина и др. Эти вещества часто встречаются в промышленных сточных водах, и их присутствие требует применения специализированных технологий очистки. Применение катализаторов на основе ферритов сдерживается их относительно высокой стоимостью, и задача сделать их доступными является актуальной, для чего требуется оптимизировать имеющиеся способы получения.

Описанные в литературе способы синтеза являются перспективными для использования, но экономически затратными. В качестве примера можно рассмотреть работу [24], в которой феррит цинка получали гидротермальным синтезом с последующим прокаливанием, для дальнейшего применения в качестве катализатора при озonoлизе фенола и сточных вод коксохимических предприятий, прошедших биологическую обработку. В работе [25] феррит цинка был получен методами соосаждения и гидротермальным синтезом. Использовали синтезированный образец для каталитического окислительного дегидрирования бутена-1 в бутadiен. При этом лучшие показатели были у образца, полученного

гидротермальным синтезом с прокаливанием при 750 °С. В статье [89] в качестве метода синтеза был выбран способ твердофазной реакции. Спекание исследуемых образцов производили при температуре 1150 °С в течение 5 ч.

Проанализировав литературные данные, можно сделать вывод, что лучшими каталитическими свойствами обладает феррит цинка, получаемый гидротермальным методом. Роль прокаливания образца пока остается недостаточно изученной. В частности, в [36] исследовался процесс озонолиза фенацетина, ускоряемый ферритом меди и продуктом соосаждения. Авторы пришли к выводу, что данные вещества различаются, в основном, концентрацией кислотных центров, проявляя близкую каталитическую активность. Ферриты способствуют образованию в растворе гидроксильных радикалов из озона [35], обладающих высокой окислительной силой. В результате можно ожидать изменение преимущественных каналов озонолиза с изменением состава продуктов. В настоящей главе описывается получение феррита цинка оксалатным и гидротермальными методами и оценка их каталитической активности в реакции озонолиза фенола, а также очистке оборотной воды коксохимического производства. Результаты, представленные в главе, изложены в работах автора [83, 90 - 95].

3.1. Получение феррита цинка

Для получения феррита цинка был использован способ, основанный на [96]. В раствор щавелевой кислоты или оксалата калия добавляли стехиометрическое количество раствора, содержащего сульфаты цинка и железа, по каплям из капельной воронки при перемешивании магнитной мешалкой. В процессе добавления выпадал светло-желтый осадок (без соли цинка цвет осадка был значительно насыщеннее). Осадок промывали декантацией и фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера. Полученную смесь оксалатов железа и цинка сушили в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Сухой промежуточный

продукт помещали в тигли 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). Варьирование температуры отжига не привело к видимым изменениям продукта. Замена щавелевой кислоты методики [96] на оксалат калия не привела к видимым изменениям.

Гидротермальный синтез проводился следующим образом. Стехиометрические количества нитрата цинка и хлорида железа растворялись в минимальном количестве воды, затем добавлялся концентрированный водный раствор аммиака до $pH=8-9$, что соответствует полному осаждению обоих гидроксидов. После этого смесь выливали в тефлоновую вкладку гидротермального реактора ТОРТ-НТ30, который устанавливали на электрическую плиту с регулируемой мощностью нагрева. Гидротермальную обработку проводили при температуре 160 °С в течении 6 часов. После обработки остывший образец был извлечен, отфильтрован и промыт. Промывание проводили до исчезновения реакции фильтрата на хлорид-ион с раствором нитрата серебра.

3.2. Характеризация полученных образцов феррита цинка физико-химическими методами

Полученные образцы феррита цинка были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Порошковая рентгенограмма образца приведена на рисунке 18. Из дифрактограммы следует, что образец оксалатного синтеза содержит фазы феррита и оксида цинка. Достаточно большое присутствие фазы оксида цинка, вероятно, объясняет невыраженные магнитные свойства образца. Результаты аналогичного исследования образца феррита цинка гидротермального синтеза показаны на рисунке 19. В этом случае наблюдается также гематит, как побочный продукт. В феррите цинка, полученном

гидротермальным методом основной фазой является феррит цинка в форме кубической шпинели, также присутствуют небольшие количества оксидов железа (гематит) и цинка. Рефлексы феррита заметно смещены к большим углам по сравнению с ферритом из базы данных (ICCD), что приводит к меньшему параметру решетки: 8.395 Å (согласно ICCD – 8.441 Å). Возможные причины заключаются в частичном замещении атомами железа атомов цинка, либо в образовании частично обращенной шпинели. На основании полуширины рефлекса 220 ($2\theta=30.1^\circ$) и соотношения Шеррера был оценен характерный размер кристаллитов феррита цинка как 3 нм.

Для ИК-спектроскопии образец готовился в виде прессованного диска с бромидом калия. ИК-спектр феррита цинка оксалатного синтеза приведен на рисунке 20, основные полосы и их интерпретация перечислены в таблице 3. В спектре наблюдаются полосы валентных колебаний цинк-кислород и железо-кислород в длинноволновой зоне [97]. В коротковолновой области видны колебания воды и гидроксидов. Полоса деформационных колебаний воды в области 1500 см^{-1} расщепляется на три пика, один из которых – дублет, свидетельствуя о различных местах ее связывания [97].

ИК-спектр феррита цинка, полученного гидротермальным методом, представлен на рисунке 21. Основные полосы включают: 3370 см^{-1} (валентные колебания гидроксила), 1620 см^{-1} , 1384 см^{-1} (деформационные колебания воды в аквакомплексе), 1120 см^{-1} и 1030 см^{-1} (деформационные колебания Me-O-H), 560 см^{-1} (валентные колебания Fe-O) и 440 см^{-1} (валентные колебания Zn-O).

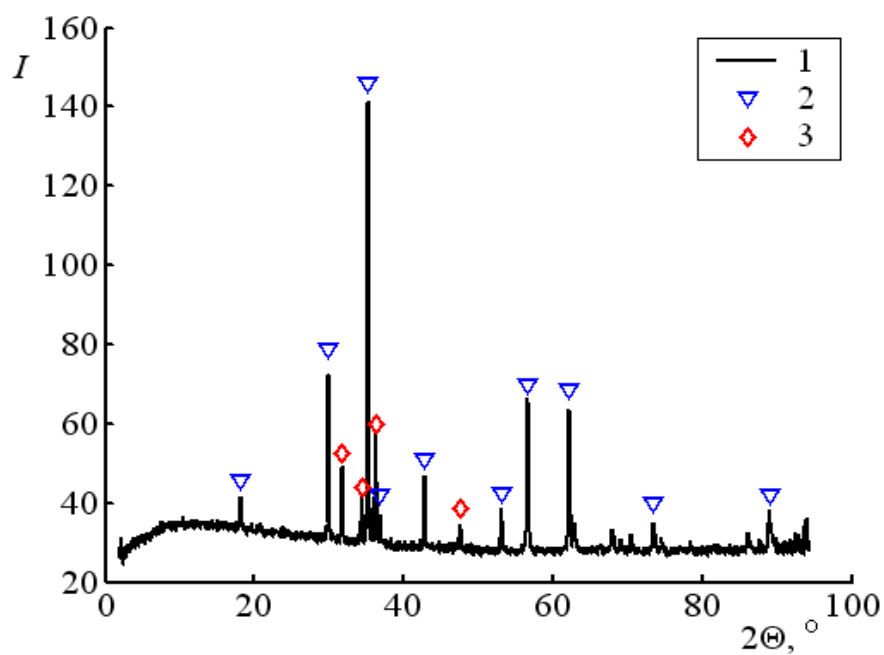


Рисунок 18 – Дифрактограмма исследуемого образца феррита цинка оксалатного синтеза и положение рефлексов из баз ICDD: феррита цинка (PDF 221012) – 2 и оксида цинка (PDF 361451) – 3

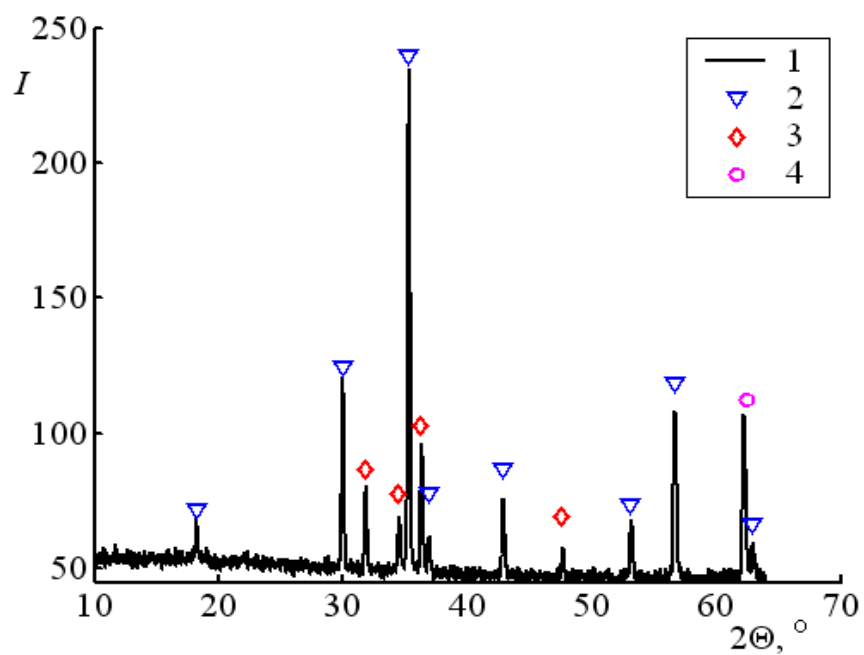


Рисунок 19 – Рентгенограмма продукта гидротермального синтеза (1) и положения рефлексов ZnFe_2O_4 (2), ZnO (3), Fe_2O_3 – гематита (4).

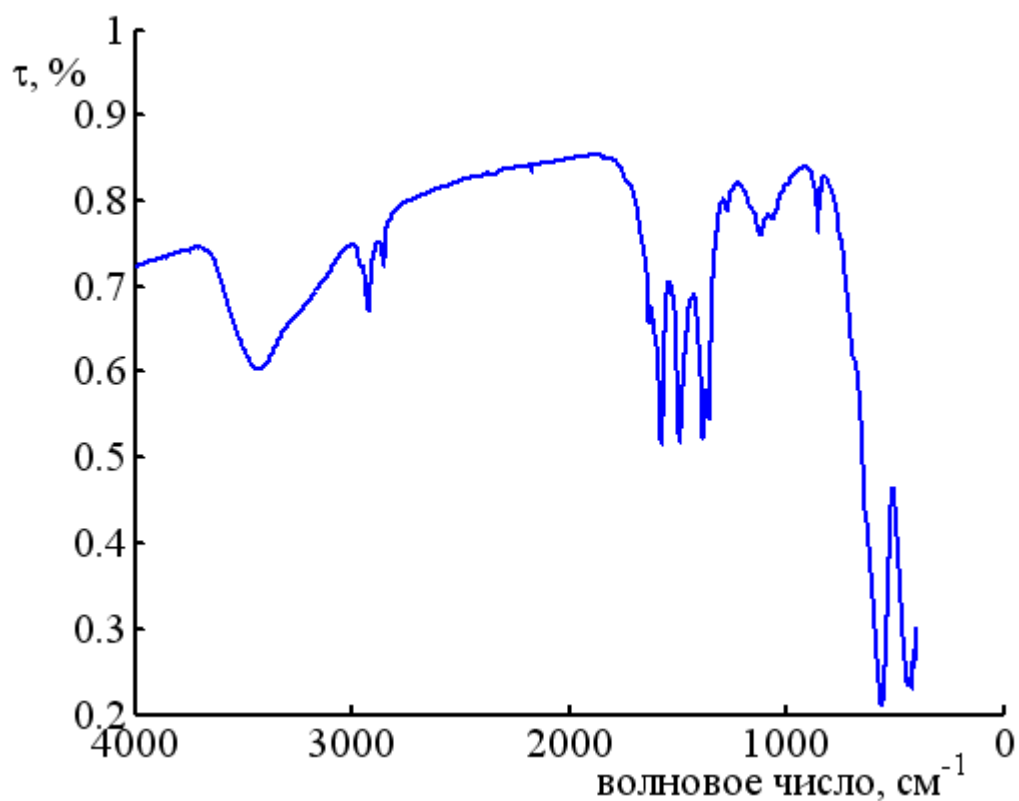


Рисунок 20 – ИК-спектр образца феррита цинка, полученного оксалатным методом

Таблица 3 – Интерпретация полос ИК-поглощения феррита цинка

п/п	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение
1	3433	Валентные колебания адсорбированной воды или гидроксидов
2	1576	Деформационные колебания воды, расщепление связано с различными местами адсорбции
3	1489	
4	1375 и 1354	
5	1117	Деформационные колебания М-О-Н
6	852	
7	565	Валентные колебания Fe-O
8	455	Валентные колебания Zn-O

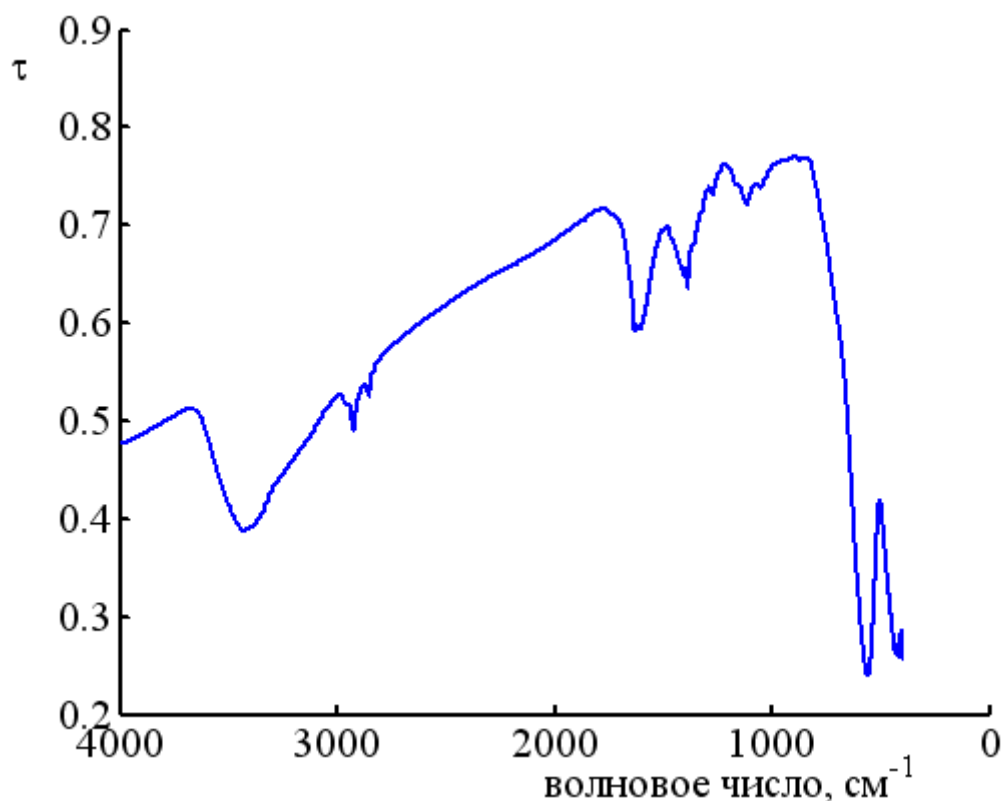


Рисунок 21 – ИК-спектр образца феррита цинка, полученного гидротермальным методом

Спектр отражения образца феррита цинка оксалатного синтеза, измельченного в ступке с бромидом калия (9.1%) показан на рисунке 22 в области от 200 до 700 нм. На спектре видно уменьшение коэффициента отражения при уменьшении длины волны ниже 670 нм. В области длин волн ниже 510 нм коэффициент отражения практически постоянен, что свидетельствует о переходе в межзонному поглощению. Спектр отражения был перестроен с использованием функции Кубелки-Мунка:

$$F = \frac{(1-\rho)^2}{2\rho} \quad (14)$$

Данная функция приблизительно показывает отношение показателей поглощения и рассеяния света веществом. В приближении постоянства показателя рассеяния она дает показатель поглощения вещества в относительных единицах. Поскольку бромид калия прозрачен в рассматриваемой области

спектра, зависимость будет показывать показатель поглощения связанный с ферритом цинка. Спектр отражения в виде функции Кубелка-Мунка приведен на рисунке 23. Широкий максимум в области от 300 до 500 нм отражает межзонное поглощение света веществом. Слабая зависимость объясняется следующим образом. В области межзонных переходов характерный показатель поглощения становится больше 10^4 см^{-1} . Поскольку характерная толщина поглощающего слоя меньше типичного радиуса частиц (перетирание в ступке должно приводить к нескольким микрометрам), сечение поглощения перестает зависеть от длины волны, что и приводит к широкому максимуму на спектральной зависимости, близкому к плато.

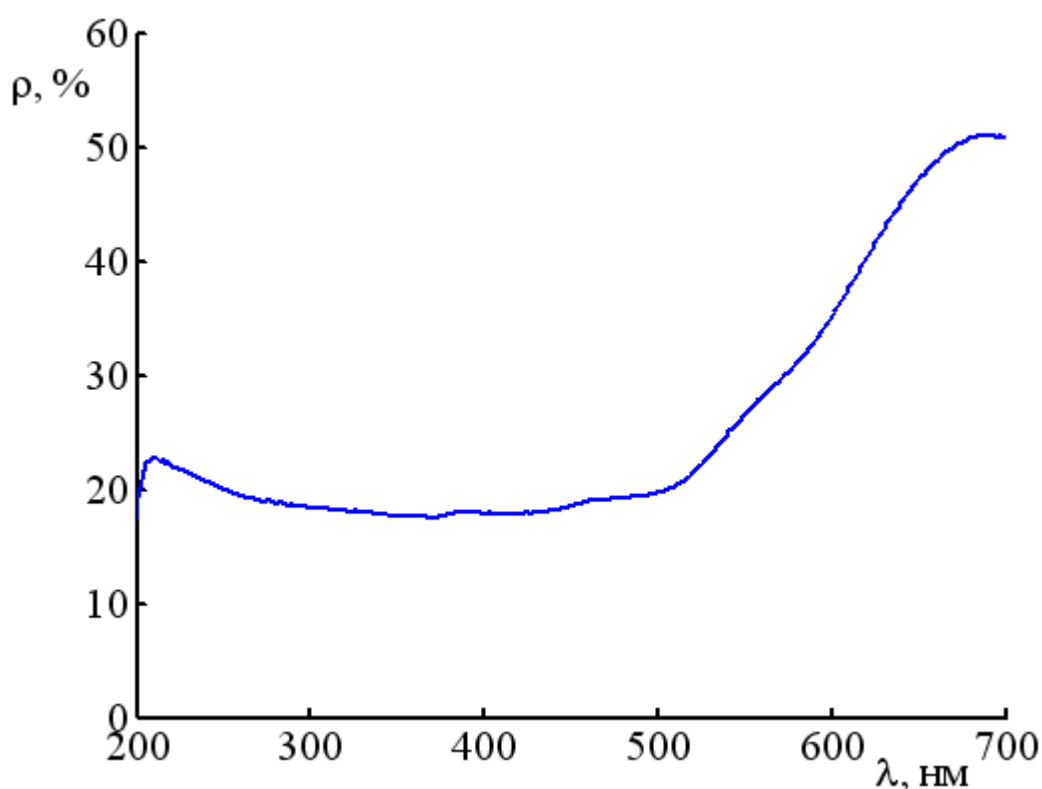


Рисунок 22 – Спектр диффузного отражения феррита цинка
(9.1% в бромиде калия).

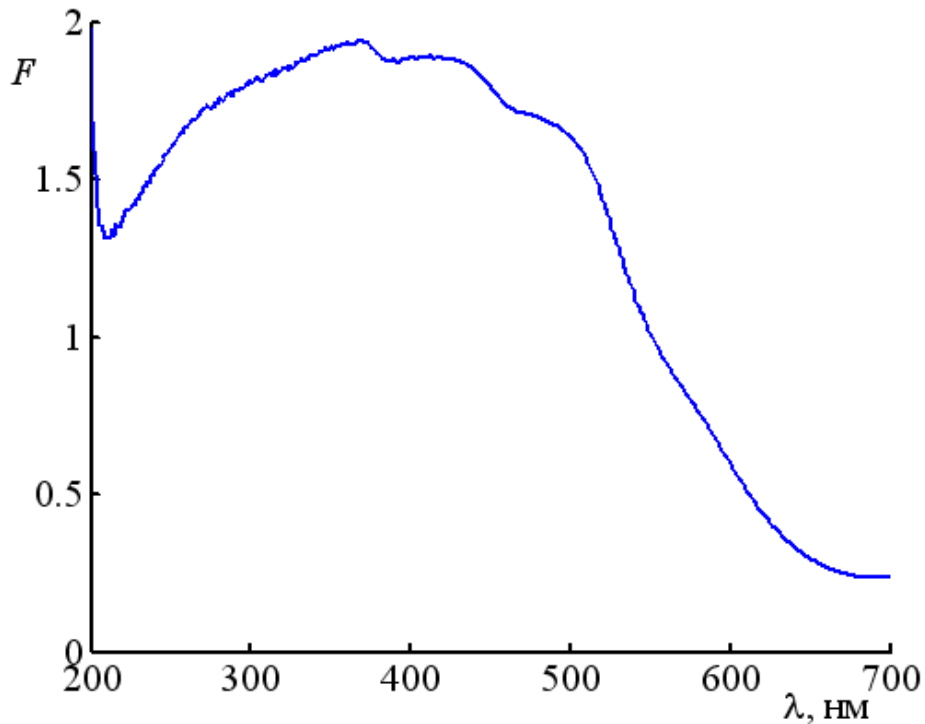


Рисунок 23 – Спектр диффузного отражения феррита цинка (9.1% в бромиде калия) в виде функции Кубелка-Мунка.

Полученные данные позволяют оценить запрещенную зону феррита цинка. Для этого спектр строится в координатах $\mu(h\nu)^2$ от $h\nu$, где μ – показатель поглощения, $h\nu$ – энергия кванта. В нашем случае роль показателя поглощения играет функция Кубелка-Мунка. Зависимость в данных координатах представлена на рисунке 24. В области от 2.2 до 4.5 эВ зависимость близка к прямолинейной, описываемой уравнением $F(h\nu)^2 = -23.3 + 13.2 \cdot h\nu$. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок дает оценку ширины запрещенной зоны. В соответствии с уравнением, $E_G = 1.76$ эВ. Разумность полученного значения подтверждает работа [76], где были оценены значения ширины запрещенной зоны феррита цинка от 1.86 до 1.98 эВ в зависимости от времени воздействия микроволновым излучением.

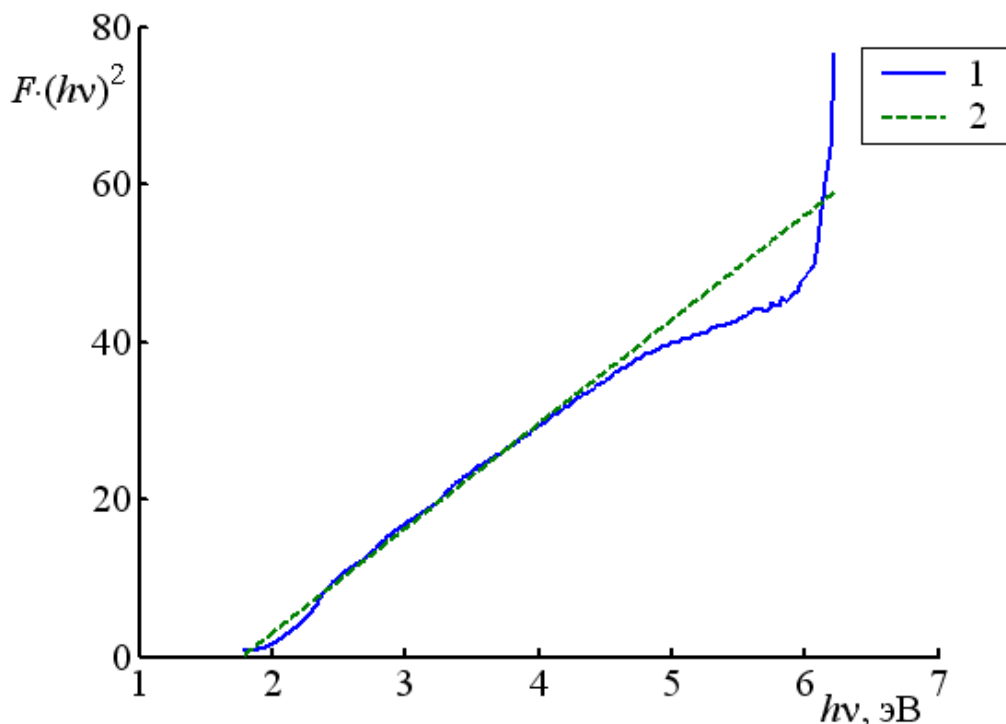


Рисунок 24 – Спектр диффузного отражения феррита цинка оксалатного синтеза (9.1% в бромиде калия) в спрямляющих координатах для оценки ширины запрещенной зоны (1) и его линейная аппроксимация (2).

3.3. Озонолиз фенола в присутствии феррита цинка (0.4 гО₃/час)

Для оценки каталитической эффективности феррита цинка был проведен цикл экспериментов по озонолизу водного раствора фенола. В качестве источника озона использовался бытовой озонатор OZON ЛЮКС с номинальной мощностью потока 400 мгО₃/час. Данный озонатор снабжен выходом, к которому можно подключать полимерную трубку для озонирования жидкостей. Мы использовали силиконовую трубку, в конец которой вставлялась стеклянная трубка.

Стандартный раствор фенола с концентрацией 0.01 моль/л готовился по навеске фенола в мерной колбе на 250 или 100 мл. В колбу Фаворского на 100 мл наливалось 25 мл стандартного раствора, трубка озонатора опускалась на

нижнюю точку дна, трубка закреплялась вертикально. Использование колбы Фаворского позволяло использовать нижнюю точку, чтобы газ выходил во все стороны, одновременно перемешивая раствор. Озонирование проводили в течении определенного времени (обычно 10 минут), затем отбиралась проба объемом 1 мл, которую разбавляли в мерной колбе на 25 мл дистиллированной водой. При отборе пробы старались не захватывать частицы катализатора.

Разбавленный раствор фотометрировали в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм на спектрофотометре Шимадзу УФ-3600 в диапазоне 200-700 нм. Широкий интервал желателен для вычитания сигнала от взвешенных частиц катализатора.

Спектры поглощения, полученные при озоноллизе фенола в водном растворе без катализатора приведены на рисунке 25. Наблюдается небольшое увеличение амплитуды максимума в области полосы поглощения фенола, сопровождаемое появлением широкой полосы в области 280-380 нм, связанной с продуктами окисления.

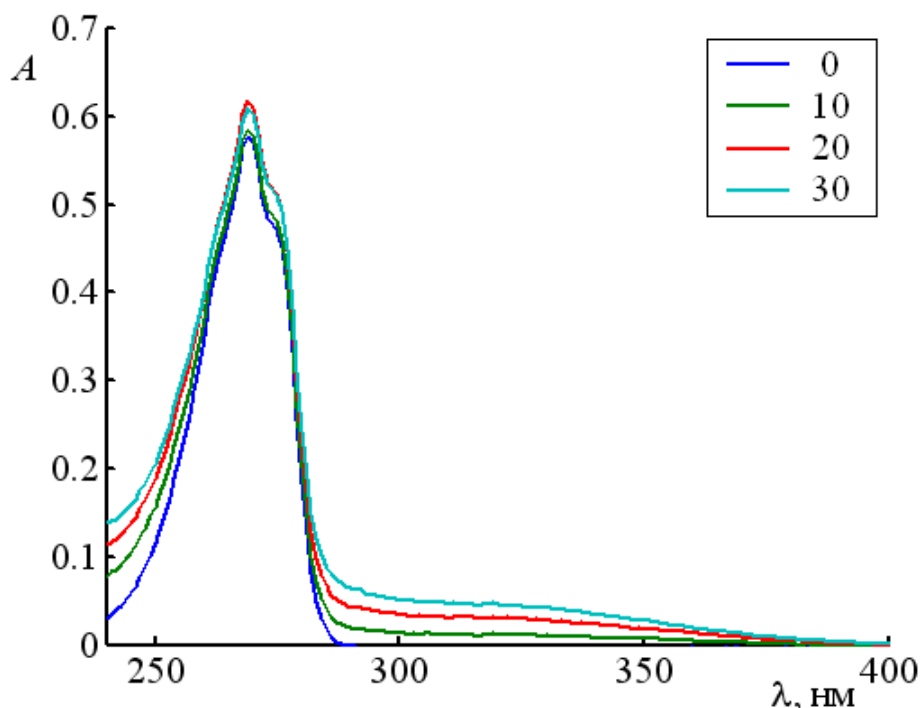


Рисунок 28 – Спектры поглощения растворов фенола после озоноллиза (0,4 гО₃/час) без катализатора. Моменты времени приведены на легенде.

В присутствии катализатора – феррита цинка гидротермального синтеза - наблюдаются схожие изменения спектра поглощения (рисунке 26). Также виден выраженный рост интенсивности поглощения в полосе фенола, а также развитие плеча в области 300 нм. Рассмотрение спектров в базе данных NIST Chemistry Webbook позволило предположить, что изменение спектра связано с появлением продуктов озонолиза. Для исследований кинетики процесса определили число компонентов в системе. Использование метода Каца-Уоллеса [82] привело к 2-м компонентам, один из которых – фенол, второй - сумма синхронно образующихся продуктов. Система также выдерживает тест на двухкомпонентность: спектры поглощения, полученные после 20 и 30 минут озонолиза могут быть описаны суперпозицией исходного спектра фенола и после 10-ти минутного озонолиза. Примечательно, что сумма коэффициентов отклоняется от 1 не более чем на 5 %, что можно рассматривать как признак консервативности системы: все компоненты поглощают в доступной для измерения спектральной области.

Поскольку фенол не поглощает при длине волны > 300 нм, рост поглощения в данной области позволяет оценить концентрацию продуктов, соответствующую израсходованному фенолу. Эффективная концентрация пропорциональна оптической плотности в области $\lambda > 300$ нм. Спектры в данной области при 20 и 30 минутах озонолиза практически совпадают со спектром при 10 минутах, умноженным на коэффициенты $\gamma_{1,2} = 1.6608$ и 2.0575 , соответственно. Предполагая, что реакция озонолиза имеет эффективный первый порядок по фенолу, получаем два уравнения для эффективной константы скорости k (при $n = 1$ и 2):

$$\gamma_n = \frac{1 - \exp(-(n+1)k\tau)}{1 - \exp(-k\tau)}, \quad (15)$$

где $\tau = 10$ мин.

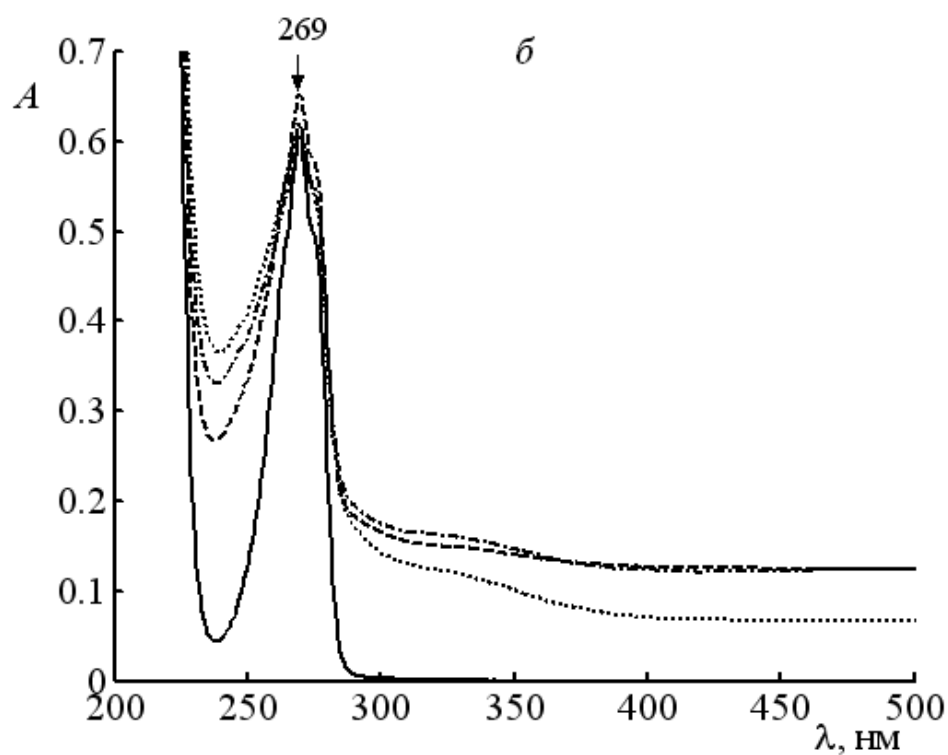
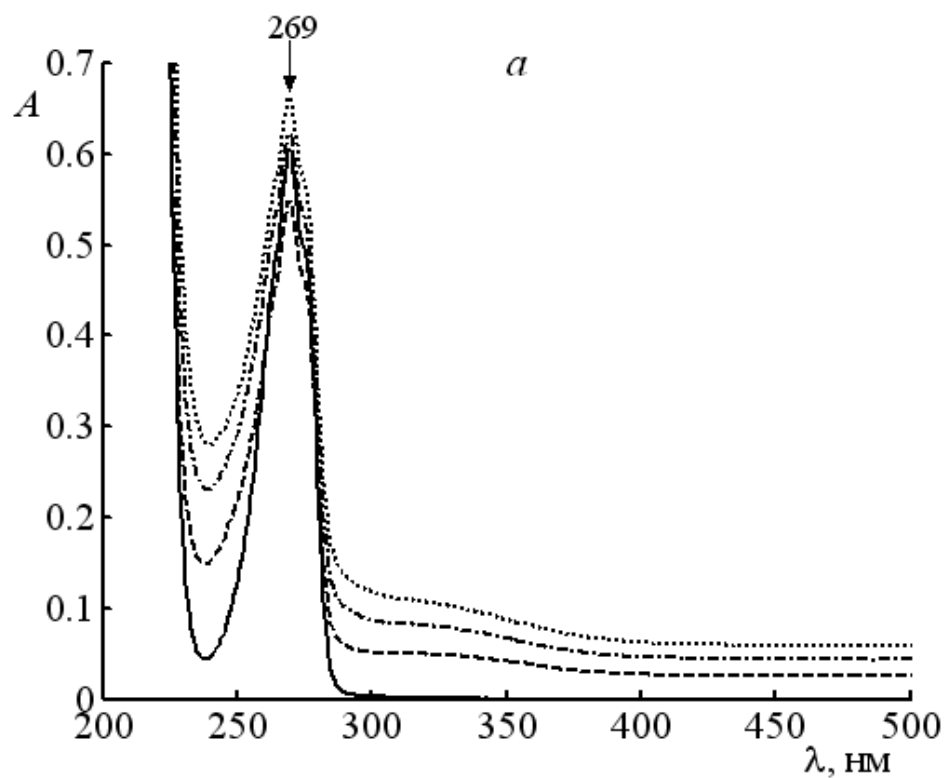


Рисунок 26 – Спектры поглощения раствора фенола при озонлизе ($0.4 \text{ гО}_3/\text{час}$) в присутствии 25 (а) и 100 мг (б) феррита цинка гидротермального синтеза в моменты времени 0 минут (сплошная линия), 10 минут (пунктир), 20 минут (штрих-пунктир) и 30 минут (мелкий пунктир)

Среднее арифметическое корней уравнения (15), рассчитанных для значений γ при $n = 1$ и 2 составляет 0.0460 мин^{-1} (таблица 4), а значения концентрации суммы продуктов соответствуют расходованию 0.3688, 0.6125 и 0.7588 от исходной концентрации фенола. Соответствующая зависимость приведена на рисунке 27.

Таблица 4 – Эффективные константы скорости образования продуктов озонлиза фенола ($0.4 \text{ гО}_3/\text{час}$), поглощающих в области 300-450 нм (I) и при 237 нм (II).

Масса катализатора, мг	$k, \text{мин}^{-1}$	
	I	II
- без катализатора	0.0460	-
25	0.0585	0.0570
100	0.1212	0.1044

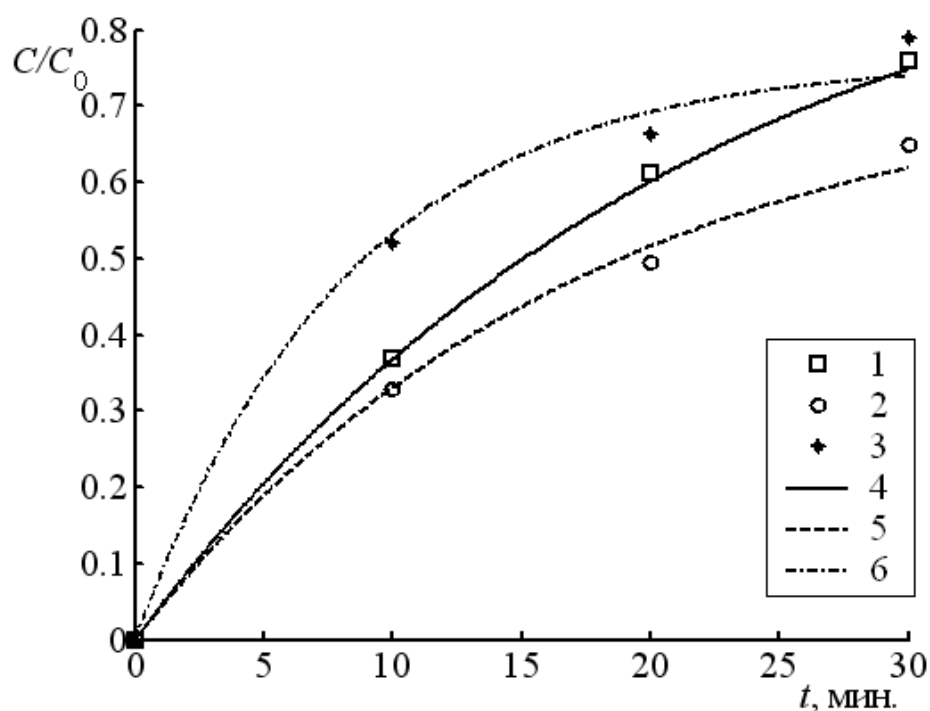


Рисунок 27 – Зависимость концентрации продукта I (300–400 нм) от времени реакции без катализатора (1,4), в присутствии 25 мг (2,5) и 100 мг феррита цинка (3,6). Точками показаны результаты эксперимента (1–3), линиями – аппроксимация в приближении реакции первого порядка (4–6).

На рисунке 26 *а* и *б* приведены спектральные зависимости оптической плотности раствора фенола после озонлиза в присутствии 25 и 100 мг феррита цинка, соответственно. Хотя время между окончанием периода озонлиза и отбором пробы составляло до 10 минут, окончательного осаждения катализатора не происходило, что видно по слабо зависящему от длины волны поглощению в области $\lambda > 450$ нм. Поэтому был также зарегистрирован спектр поглощения суспензии катализатора в дистиллированной воде (рисунок 28). Как следует из полученных спектральных зависимостей (см. рисунок 26 *а*, *б*), в присутствии феррита цинка наблюдается изменение оптической плотности также в области длин волн менее 260 нм, которая должна быть связана с другим набором продуктов. Спектры поглощения раствора, отобранного при массе катализатора 25 мг и при массе 100 мг (время озонлиза 20 и 30 минут, соответственно) могут быть получены суперпозицией спектров фенола, продуктов озонлиза фенола без катализатора и продуктов озонлиза при добавке 100 мг катализатора (время обработки 10 минут). Из этого следует, что в системе присутствуют три компонента, два из которых: фенол и продукт озонлиза без катализатора. Сумма коэффициентов разложения отклоняется от единицы на 3–9%, что может свидетельствовать о начале выделения низкомолекулярных продуктов, поглощающих свет вне доступной спектральной области.

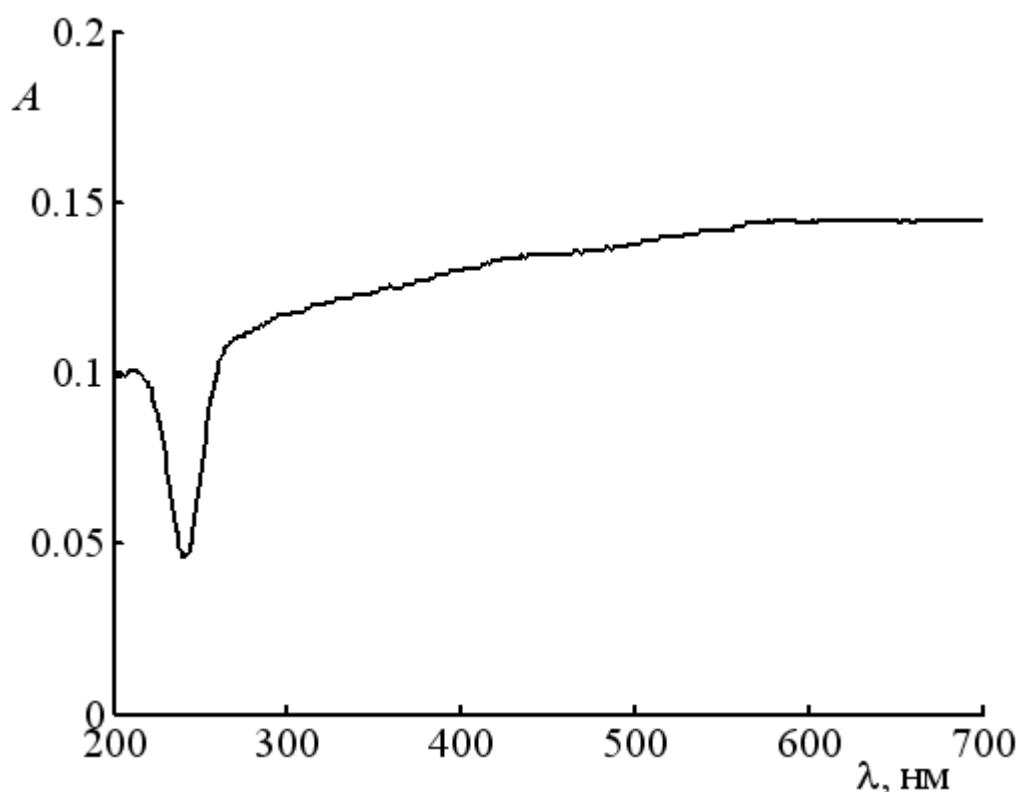


Рисунок 28 – Спектр поглощения суспензии феррита цинка гидротермального синтеза в воде

Для оценки кинетических параметров использовали усовершенствованную процедуру обработки. Из спектра поглощения вычитали спектр взвеси катализатора в воде, умноженный на отношение оптических плотностей раствора и катализатора при длине волны 500 нм. Затем область от 300 до 450 нм (продукт I) обрабатывали аналогично спектру продуктов озonoлиза раствора фенола без катализатора. В качестве второго параметра использовали оптическую плотность при длине волны 237 нм (продукт II). Далее расчет вели по уравнению (1). Результаты аппроксимации представлены на рисунке 29. Оцененные эффективные константы скорости первого порядка приведены в таблице 4.

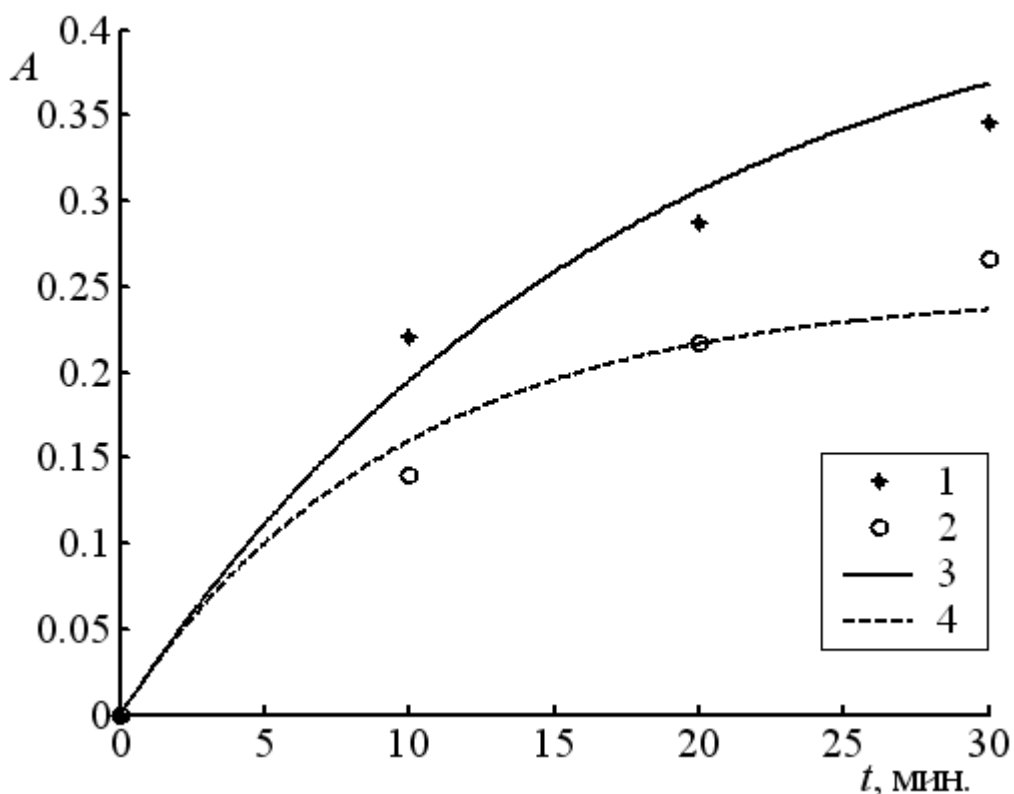


Рисунок 29 – Зависимость оптической плотности при 237 нм (соответствует продукту II) от времени реакции в присутствии 25 мг (1,3) и 100 мг феррита цинка (2,4). Точками показаны результаты эксперимента (1,2), линиями – аппроксимация в приближении реакции первого порядка (3,4).

Близость констант скоростей образования обоих продуктов свидетельствует о том, что в присутствии феррита образование продуктов I и II протекает как параллельные реакции квазипервого порядка, а определенная константа соответствует сумме эффективных констант обоих путей реакции.

Аналогичная серия экспериментов была проведена с ферритом цинка оксалатного способа синтеза. Изменение спектра поглощения раствора в процессе озонлиза приведено на рисунках 30 – 32.

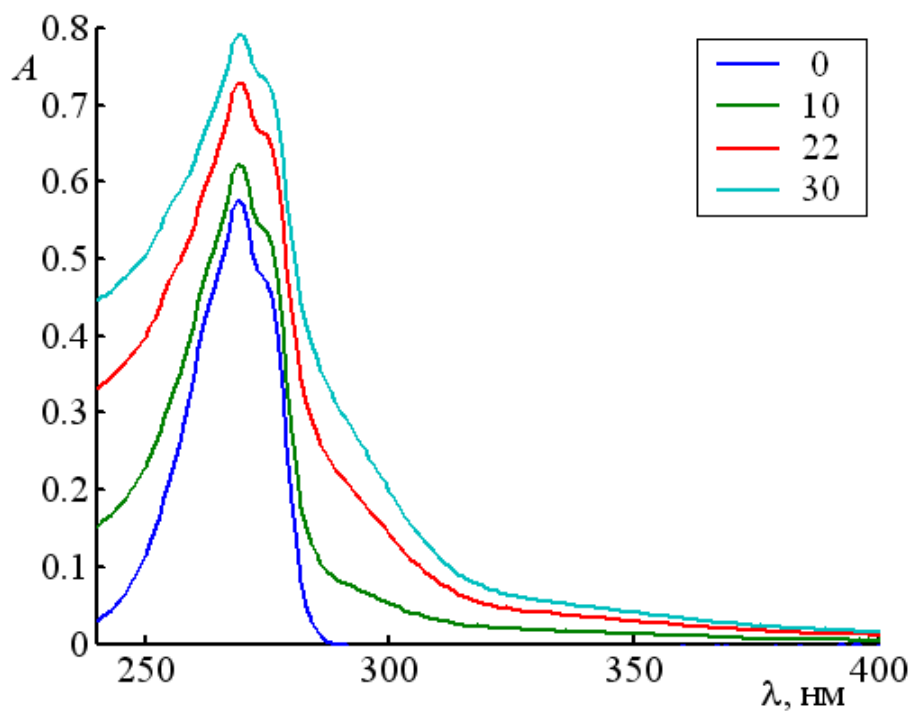


Рисунок 30 – Спектры поглощения растворов фенола после озонολиза в присутствии 0.1 г феррита цинка оксалатного синтеза (0.4 гО₃/час). Моменты времени приведены на легенде.

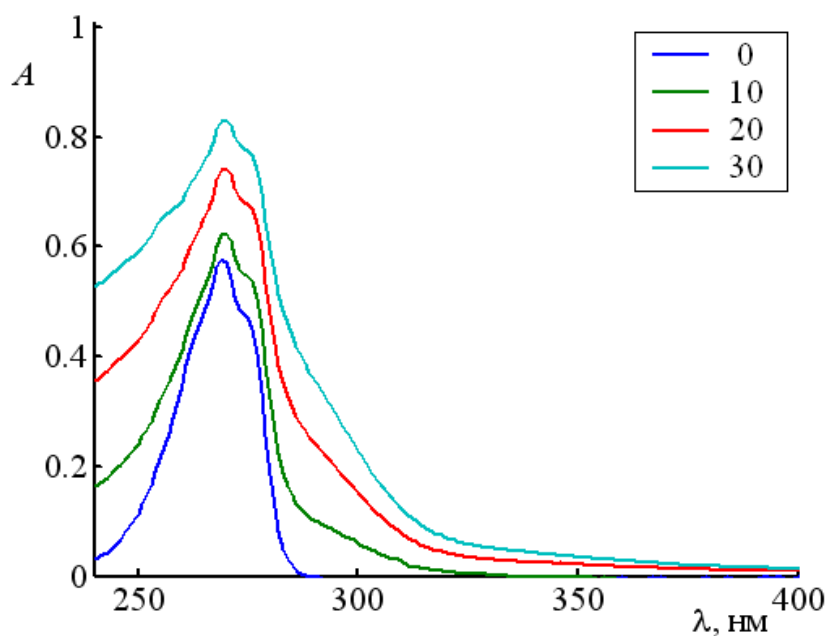


Рисунок 31 – Спектры поглощения растворов фенола после озонολиза в присутствии 0.2 г феррита цинка оксалатного синтеза (0.4 гО₃/час). Моменты времени приведены на легенде.

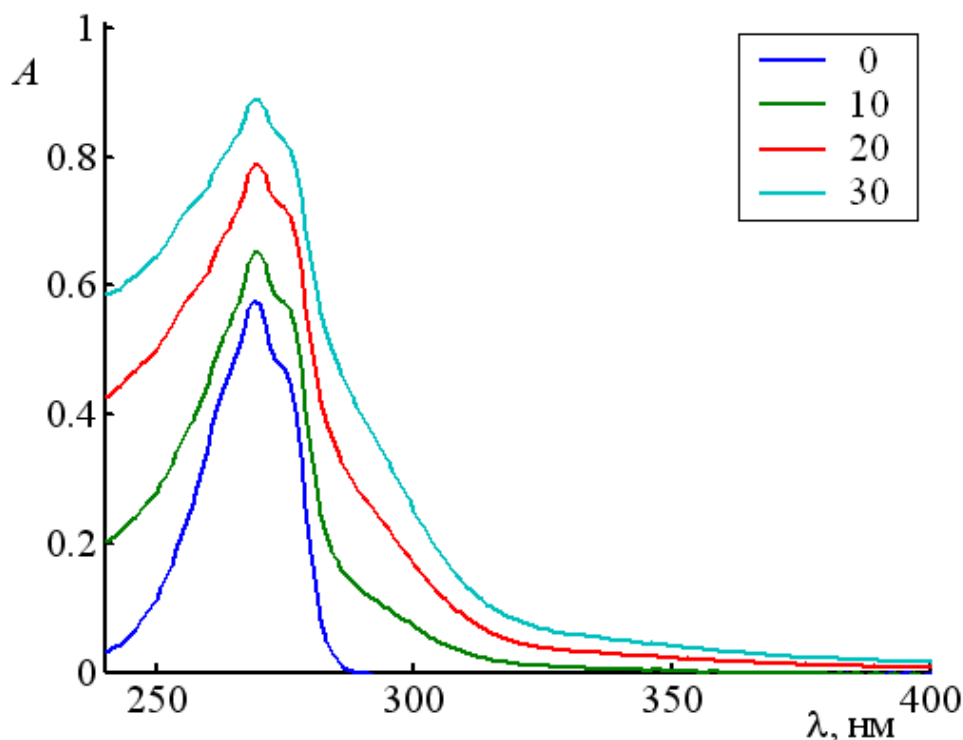


Рисунок 32 – Спектры поглощения растворов фенола после озонολиза в присутствии 0.4 г феррита цинка оксалатного синтеза (0.4 гО₃/час). Моменты времени приведены на легенде, мин.

Сравнение спектров, полученных при увеличении навески катализатора показывает, что интенсивность плеча в области 300 нм растет (оптическая плотность при 300 нм и времени воздействия 30 минут составляет 0.0510, 0.1990, 0.2280 и 0.2510 без катализатора и при навеске феррита цинка 0.1, 0.2 и 0.4 г соответственно). Таким образом, гамма продуктов, получаемая в присутствии катализатора и без него различается.

3.4. Озонолиз фенола в присутствии феррита цинка (2.5 гО₃/час)

Для озонирования стандартного раствора фенола и оборотной воды (смотрите следующий раздел) в следующей серии экспериментов использовался

лабораторный озонатор ОГВК-03. Озонатор позволяет регулировать поток газа и концентрацию в нем озона, а также контролирует концентрацию озона на выходе. Во всех экспериментах концентрация озона составляла 50 ± 1 мг/л, а скорость потока 50 ± 1 л/ч, что соответствует скорости барботирования озона 2.5 ± 0.1 г/ч. Озонолитическая обработка пробы объемом 50 мл проводилась в колбе Фаворского, газ подавался через стеклянную трубку, опущенную к нижней точке дна. Далее газ отводился через боковую трубку и направлялся по силиконовому шлангу к каталитическому деструктору озона.

Контроль за ходом реакции осуществляли, измеряя спектры поглощения отобранных проб в УФ-вид области на спектрофотометре Shimadzu UV-1900. Для контроля концентрации общих фенолов применялась фотометрическая реакция с β -аминоантипирином в среде аммиачного буферного раствора в присутствии гексацианоферрата (III) калия [98].

Предварительные эксперименты по озонолитической деструкции органических веществ были проведены со стандартным раствором фенола. Изменение спектров поглощения раствора фенола в ходе озонолиза (разбавление в 25 раз) без катализатора (а) и в присутствии феррита цинка гидротермального (б) и оксалатного синтеза (в) показано на рисунке 33.

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' – дигидроксибифенил (250-290 нм), бензохиноны (220-260 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, ведущий к фумаровой и щавелевой кислоте, поглощающих в более синей области спектра. Следует отметить, что при использовании в нашей

предыдущей работе менее мощного источника озона (0.4 г/час) падения оптической плотности при времени обработки 30 минут не начиналось.

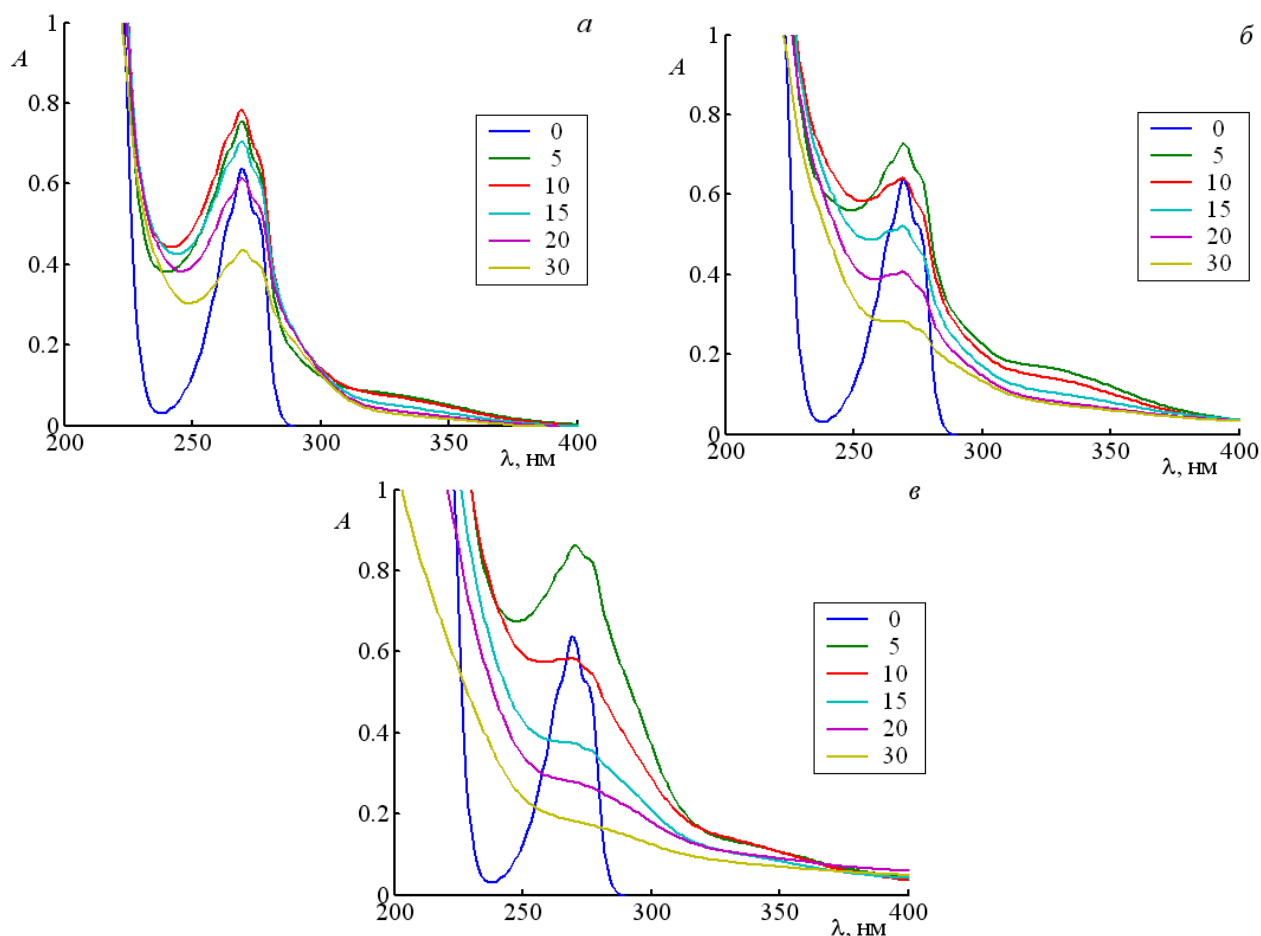


Рисунок 33 – Изменение спектра поглощения раствора фенола в процессе озонлиза (2.5 гО₃/час): (а) без катализатора; (б) в присутствии феррита цинка гидротермального синтеза (0.1 г на 50 мл раствора фенола 0.01 М); (в) в присутствии феррита цинка оксалатного синтеза (то же). Для обозначения кривых приведены моменты времени отбора образцов.

Проведение реакции с добавлением 100 мг феррита цинка явно ускоряет процесс деструкции фенола и органических веществ – продуктов его озонолитического окисления (рисунок 33 б и в). 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 суммарной концентрации фенолов представлено на рисунке 34. Наличие катализатора существенно повышает скорость деструкции. Начальные скорости окисления составляют 0.059, 0.117 и 0.140 г/(л·мин) без катализатора и в присутствии феррита цинка гидротермального и оксалатного синтеза соответственно, 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 0.047 ± 0.06 мин⁻¹. Кинетическая зависимость убыли суммы фенолов в присутствии 0.1 г феррита цинка лучше описывается законом второго порядка с эффективной константой 0.12 ± 0.01 л/(г·мин), а для описания в присутствии феррита цинка оксалатного синтеза можно применить порядок 1.5 с эффективной константой 0.255 (г/л)^{-1/2}·мин⁻¹. Спрямление кинетических зависимостей в соответствующих координатах приведено на рисунках 35 – 37.

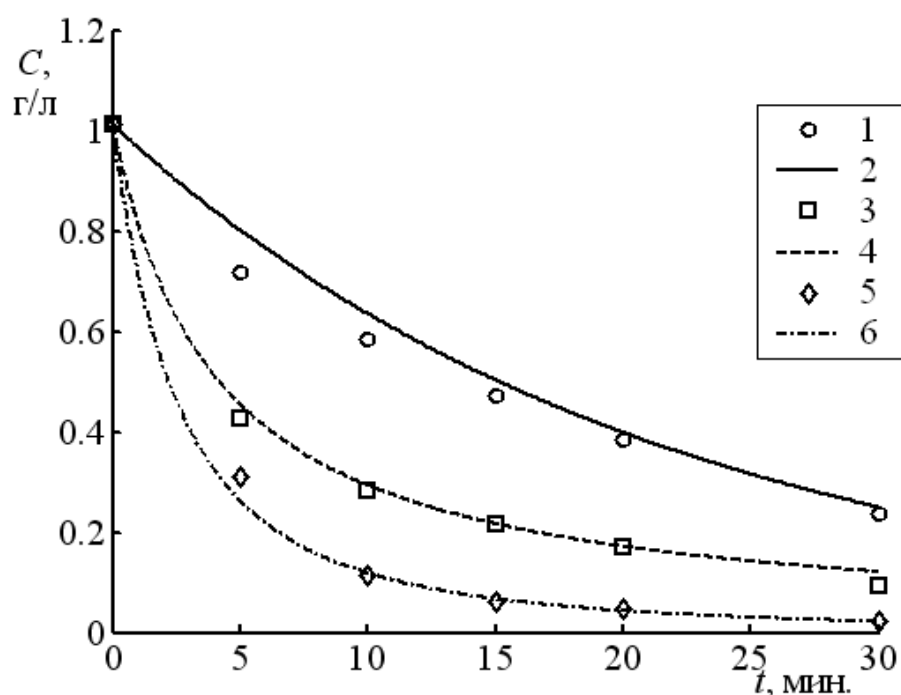


Рисунок 34 – Кинетические зависимости убыли концентрации общих фенолов при озонлизе (2.5 г О₃/ч) без катализатора (1,2) и в присутствии 0.1 г на 50 мл 1 г/л раствора фенола феррита цинка гидротермального синтеза (3,4) и оксалатного синтеза (5,6). 1, 3, 5 – эксперимент, 2, 4, 6 – аппроксимация.

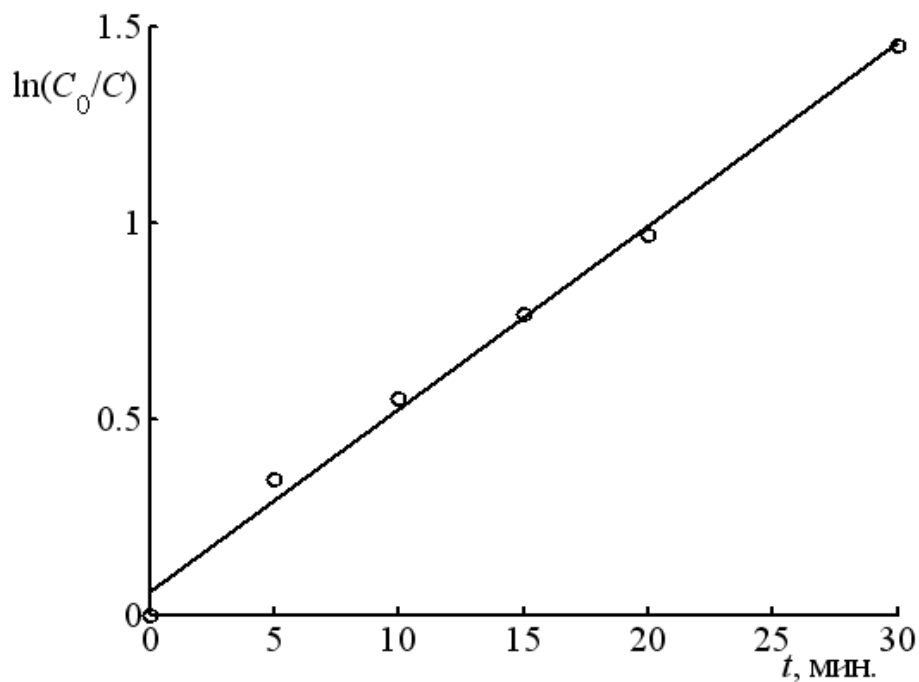


Рисунок 35 – Кинетическая зависимость убыли общих фенолов в процессе озонлиза без катализатора в полулогарифмических координатах и ее линейная аппроксимация.

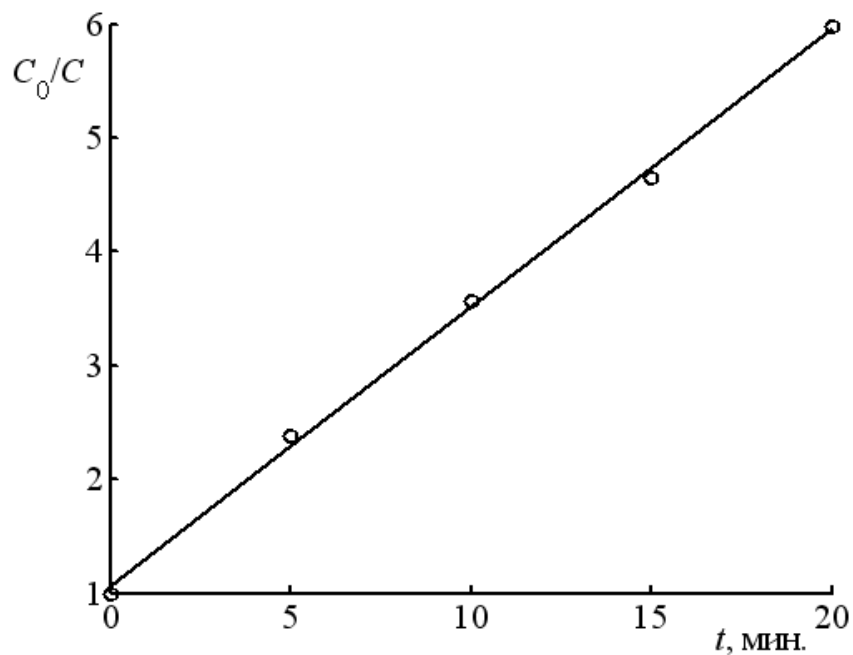


Рисунок 36 – Кинетическая зависимость убыли общих фенолов в процессе озонлиза в присутствии феррита цинка гидротермального синтеза в координатах, линеаризующих кинетику реакции 2-го порядка и ее линейная аппроксимация.

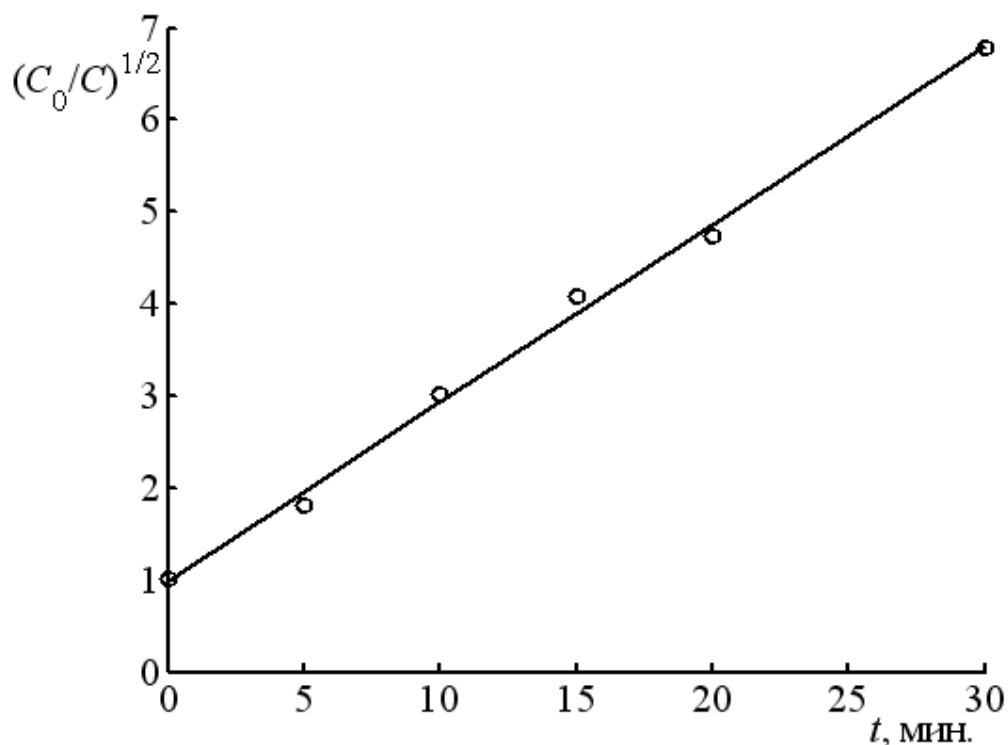


Рисунок 37 – Кинетическая зависимость убыли общих фенолов в процессе озонлиза в присутствии феррита цинка оксалатного синтеза в координатах, линеаризующих кинетику реакции 1.5-го порядка и ее линейная аппроксимация.

Вероятной причиной различных эффективных порядков реакции является то, что в условиях эксперимента без катализатора фенол окисляется, в основном, по классическому механизму озонлиза непредельных соединений, образуя муконовую кислоту как основной первичный продукт. Присутствие феррита цинка стимулирует генерацию гидроксильных радикалов [35], изменяя механизм окисления, что выражается в изменении эффективного порядка реакции.

3.5. Озонлиз оборотной воды коксохимического производства в присутствии феррита цинка

Коксохимическое производство сопряжено с выделением большого количества вредных веществ на всех стадиях от подготовки шихты до тушения

кокса. Вместе с неорганическими веществами (аммиак, сероводород, сероуглерод, монооксид углерода) в процессе производства выделяются опасные органические загрязнители, включая, бенз(а)пирен, фенантрен, бензол, фенол, цианиды (цианистый водород), смолы и другие [99-103]. Многолетний тренд совершенствования технологии коксохимического производства состоит в снижении выбросов за счет повышения эффективности их улавливания и нейтрализации. На Российских коксохимических предприятиях часто применяется мокрое тушение кокса, сопровождающееся образованием воды, загрязненной органическими веществами. Данная вода должна очищаться и снова использоваться в рамках замкнутого водного цикла, поэтому далее для нее традиционно будет использоваться термин «оборотная вода». Основным способом очистки оборотной воды на действующих производствах является биохимическая очистка с помощью бактерий (чаще всего это штаммы рода *Desulfovibrio*, бактерии-нефтедеструкторы родов *Pseudomonas* и *Rhodococcus*), которые перерабатывают как органические, так и неорганические загрязнители [101]. Вода, поступающая на биохимическую очистку, не должна содержать более 400 мг/л фенолов [99,101], что может нарушаться в реальных условиях функционирования производства, снижая выживаемость микроорганизмов активного ила. Согласно [101], еще большие концентрации фенола на Российских коксохимических предприятиях достигаются в избыточной воде газосборного цикла (до 1500 мг/л) и в сепараторной воде отделения дистилляции каменноугольной смолы (2000-5000 мг/л). В качестве способа снижения концентрации загрязнителей рассматривается предочистка, в том числе с применением адсорбционных [104] и окислительных подходов [103]. Применение адсорбционных методов ограничивается необходимостью регенерации адсорбента и высокими требованиями к его механической прочности, в том числе, в присутствии поверхностно-активных веществ. Окислительная обработка воды может быть основана на хлорировании, реакции Фентона [105] или озонировании. Преимущества последнего варианта включают образование менее опасных органических загрязнителей и возможность получать окислитель

непосредственно на предприятия, используя коммерчески доступное оборудование. Продуктивность озонолиза может бытькратно повышена использованием катализаторов на основе ферритов [34]. Цель раздела: оценка эффективности предварительной очистки оборотной воды коксохимического производства с использованием каталитического озонолиза.

Спектр поглощения неразбавленной оборотной воды приведен на рисунке 38. Резкий рост оптической плотности в ультрафиолетовой области связан с поглощением излучения органическими соединениями, в том числе полиароматическими. Слабый рост при уменьшении длины волны от 600 до 450 нм объясняется скорее рассеянием излучения из-за коллоидного характера системы. В пользу этого говорит возможность описания зависимости оптической плотности от длины волны в этой области степенным выражением с показателем - 2.2. Общая концентрация фенолов в образце оборотной воды составляет 0.457 г/л, что сопоставимо с концентрацией стандартного раствора фенола, использованной в предварительных экспериментах и превышает на 14% входную норму для биохимической очистки [99].

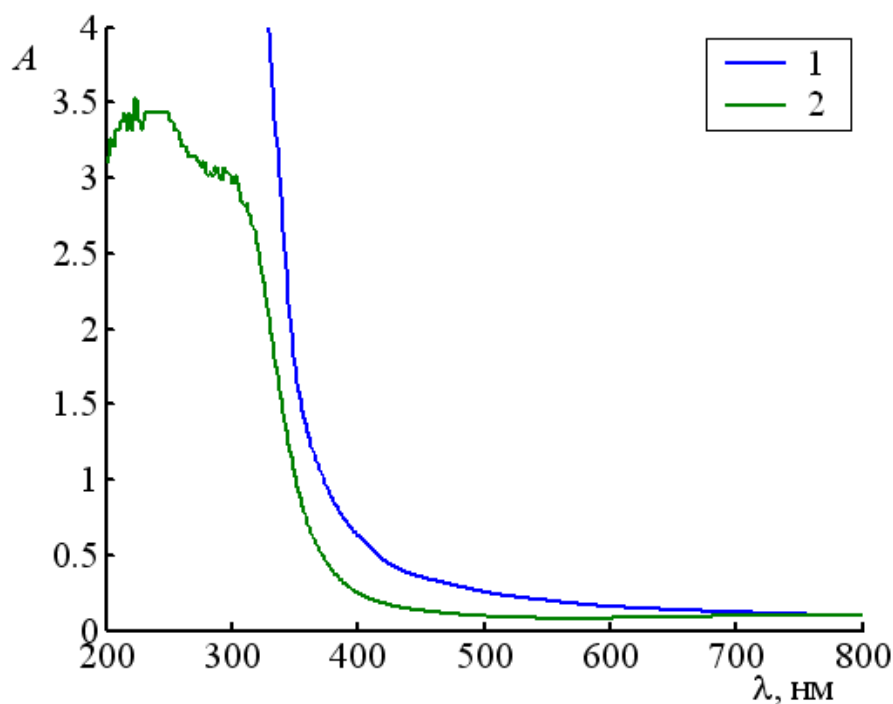


Рисунок 38 – Спектр поглощения неразбавленной оборотной воды до (1) и после 30 минут озонолиза (2)

Рассмотрим изменение спектра оборотной воды в процессе озонлиза без катализатора (разбавление каждой пробы в 25 раз). Исходный спектр разбавленной оборотной воды представляет собой широкий фон, связанный с множеством неопределенных соединений, уровень которого монотонно возрастает ниже 400 нм, на котором проявляется полоса, схожая по структуре с полосой поглощения фенола (рисунке 39 а).

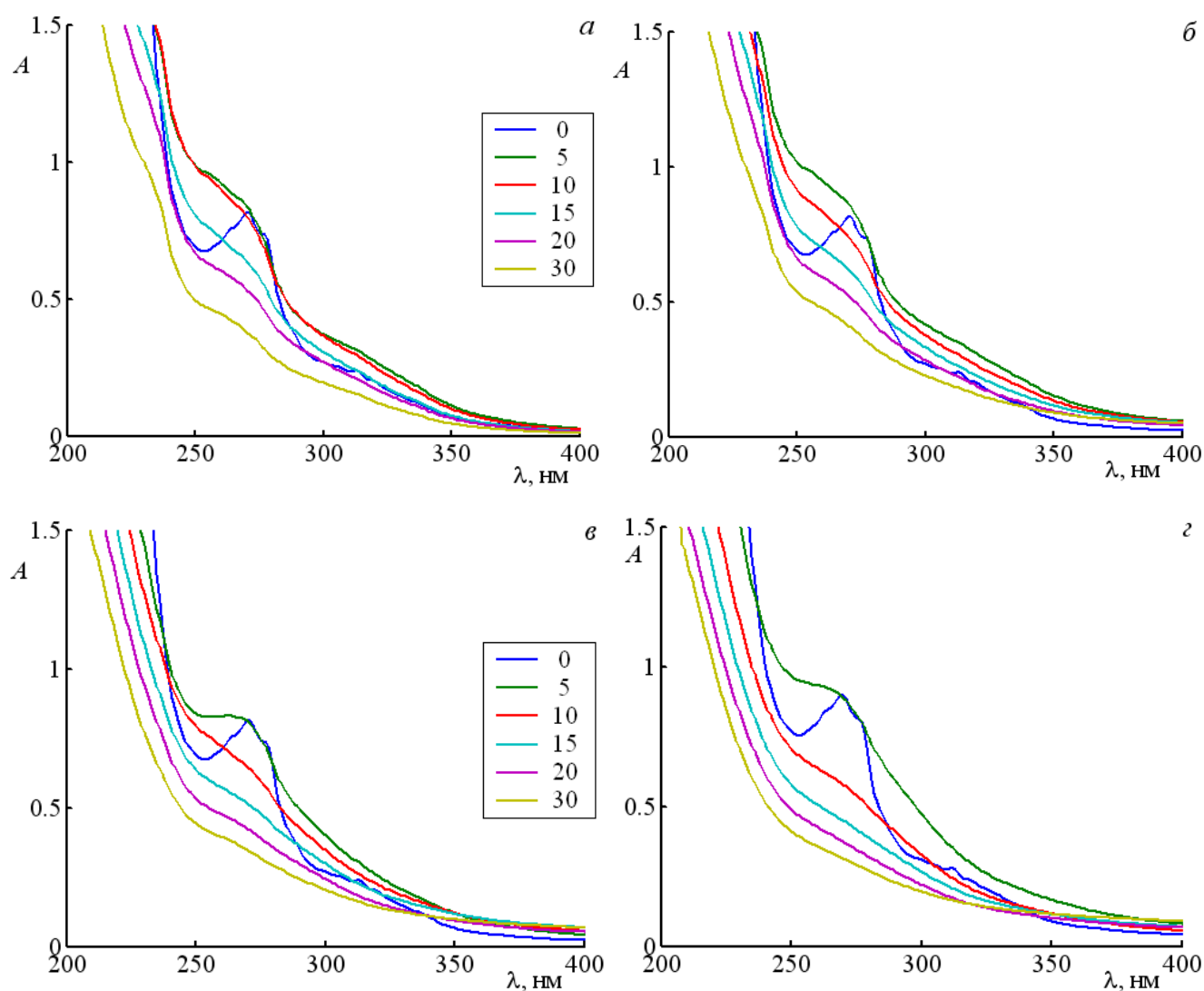


Рисунок 39 – Изменение спектра поглощения оборотной воды в процессе озонлиза (а) без катализатора; (б) и (в) в присутствии 0.1 г и 0.3 г феррита цинка гидротермального синтеза; (г) присутствии 0.1 г феррита цинка оксалатного синтеза. Для обозначения кривых приведены моменты времени отбора образцов.

Озонирование в течении первых 10 минут приводит к росту оптической плотности в областях 230 - 270 нм и 285 - 400 нм, при этом оптическая плотность в максимуме полосы (269 нм) изменяется слабо. Затем происходит снижение оптической плотности во всем исследованном спектральном диапазоне, и при 30 минутах озонирования исходная полоса фенола практически не проявляется на остаточном фоне поглощения. Спектр оборотной воды после 30 минут озонолиза без разбавления приведен на рисунке 34. Наблюдается небольшой синий сдвиг края сильного поглощения и пропадает область степенной зависимости оптической плотности от длины волны. На этом основании мы можем судить о явном уменьшении общей концентрации непредельных органических веществ, а также о значительном уменьшении доли нерастворимых в воде соединений.

Изменения спектра поглощения оборотной воды при озонолизе в присутствии феррита цинка происходит схожим образом (рисунок 39 б - г). В то же время, в области 250 нм падение оптической плотности начинается уже после 5 минут обработки. Из сравнения значений оптической плотности видна также большая скорость удаления органических веществ.

Изменение общей концентрации фенолов приведено на рисунке 40. 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 $0.36 \pm 0.11 \text{ (г/л)}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Спрямление в соответствующих координатах представлены на рисунках 41 – 42. В случае катализатора оксалатного синтеза удачное описание получается только для начального участка кривой.

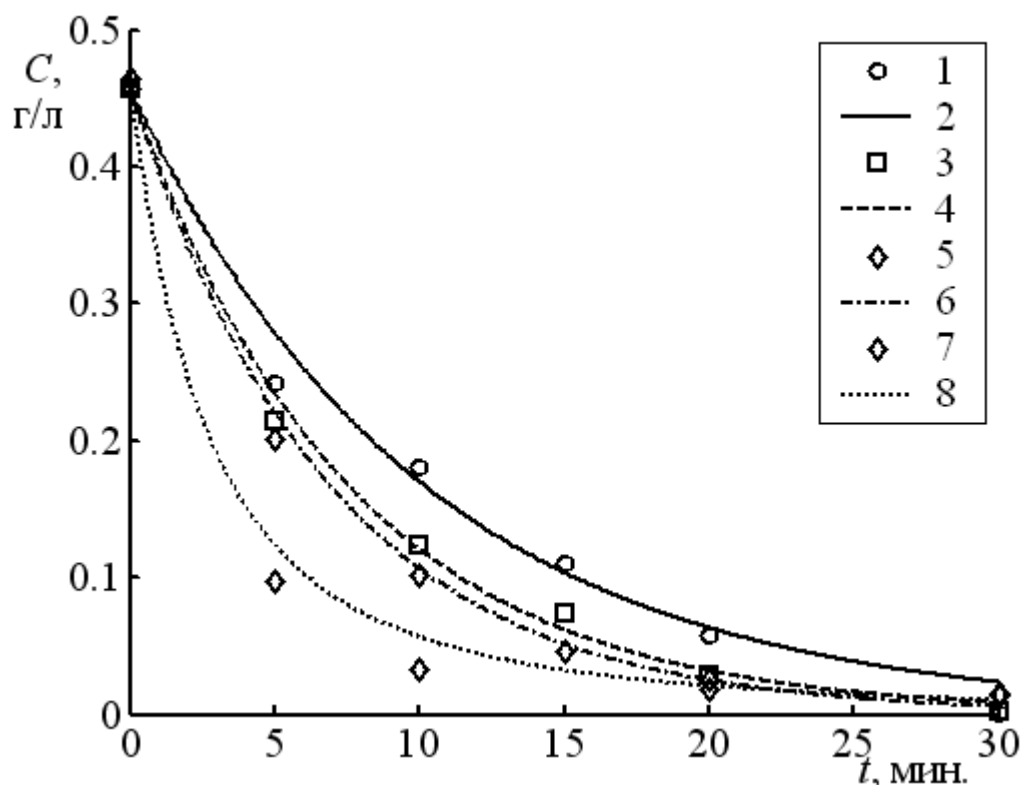


Рисунок 40 – Зависимость убыли концентрации общих фенолов от времени в условиях озонлиза оборотной воды без (1, 2) и в присутствии феррита цинка гидротермального 0.1 г (3,4) и 0.3 г (5,6) и оксалатного (7,8) синтеза. 1, 3, 5, 7 – эксперимент, 2, 4, 6, 8 – аппроксимация

Таким образом, и в случае оборотной воды феррит цинка позволяет повысить скорость удаления фенолов. В то же время скорость деструкции фенолов в оборотной воде в присутствии 0.1 г катализатора увеличивается только в 1.3 раза, хотя для фенола в стандартном растворе увеличение составляло 2 раза. Вторая особенность: эффективная константа скорости уменьшения концентрации фенола в оборотной воде почти в два раза выше, чем для раствора фенола без примесей.

Для объяснения данных особенностей примем во внимание, что оборотная вода представляет собой коллоидную систему сложного состава, в которой кроме фенола содержится множество других соединений, в том числе ароматического характера. Вероятно, фенол, как поверхностно активное соединение, стабилизирует данную коллоидную систему. Растворимость озона в органических

растворителях на порядок величины выше, чем в воде [56]. В условиях эксперимента равновесие растворения может не достигаться, однако, концентрация озона должна быть выше в органической фазе оборотной воды, чем в водной, приводя к повышению локальной скорости окисления. Коэффициент распределения фенола между водной и бензольной фазами в области разбавленных растворов составляет 0.43 [106]. Ускорение деструкции фенола при наличии коллоидной органической фазы можно было бы связать с повышенной концентрацией озона и фенола в последней. К обсуждению причин на более глубоком уровне вернемся в следующей главе.

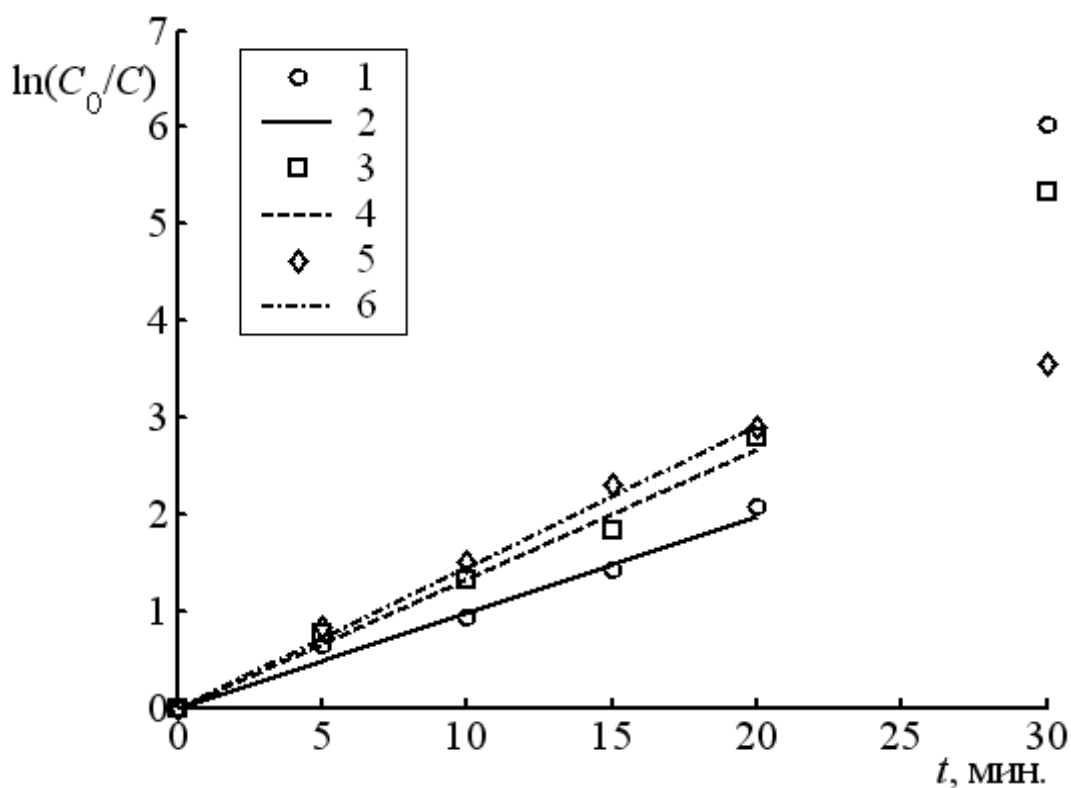


Рисунок 41 – Кинетическая зависимость убыли концентрации общих фенолов в условиях озонирования оборотной воды без (1, 2) и в присутствии феррита цинка гидротермального 0.1 г (3,4) и 0.3 г (5,6) синтеза в полулогарифмических координатах. 1, 3, 5 - эксперимент, 2, 4, 6 – линейная аппроксимация

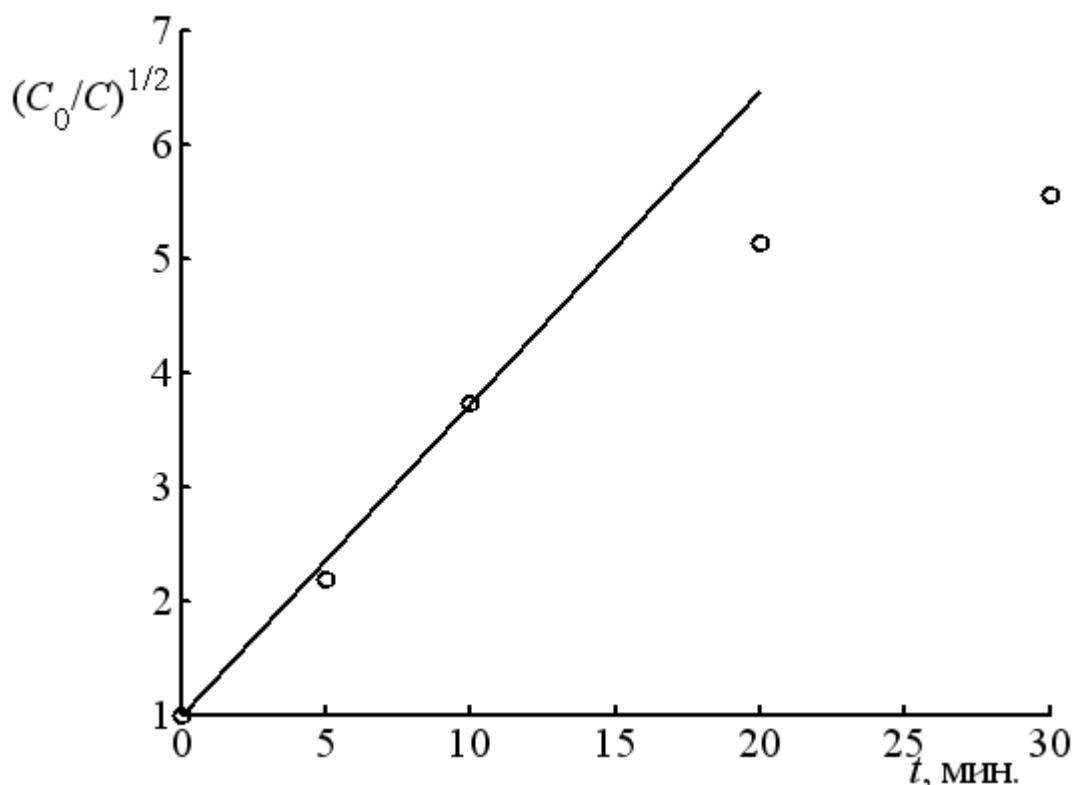


Рисунок 42 – Кинетическая зависимость убыли концентрации общих фенолов в условиях озонлиза оборотной воды в присутствии феррита цинка оксалатного синтеза в координатах кинетики 1.5 порядка. 1 - эксперимент, 2 – линейная аппроксимация

Ферриты относятся к гидрофобным веществам, поэтому за счет гидрофобных взаимодействий могут быть окутаны гидрофобной составляющей коллоидных частиц, так что локальная концентрация фенола будет выше. В то же время окисление ароматических соединений озоном может происходить через фенольные соединения, дающие вклад в определение общих фенолов фотометрической реакцией с β -аминоантипирином. Благодаря этому обстоятельству, «общие фенолы» становятся также промежуточным продуктом, и расходование исходных фенолов частично компенсируется их образованием при окислении ароматических соединений. Озон без катализатора должен взаимодействовать с фенолом быстрее, чем с производными бензола не имеющими столь выраженного электронодонорного заместителя, как гидроксил. Феррит цинка стимулирует преобразование озона в гидроксильные радикалы,

которые, являясь более сильным окислителем [92], действуют менее селективно, успешно окисляя как фенол, так и другие ароматические соединения с близкими скоростями. По этой причине относительное ускорение разрушения фенолов в присутствии феррита цинка в случае сложного образца будет менее выраженным.

Применение катализатора способно, в принципе, понизить энергоемкость озонолитической очистки оборотной воды коксохимических производств до экономически приемлемого уровня, что позволит использовать данный подход перед биохимической очисткой при необходимости.

3.6. Выводы к главе 3

1. Феррит цинка, полученный как гидротермальным так и оксалатным методами, является эффективным катализатором, ускоряющим озонлиз как фенола, так и органических веществ оборотной воды коксохимического производства.

2. Убыль общей концентрации фенолов в случае озонлиза оборотной воды происходит быстрее, а каталитическое действие феррита цинка кажется менее выраженным.

3. Феррит цинка оксалатного способа синтеза обладает большей каталитической активностью в реакции озонлиза фенола, чем феррит цинка гидротермального синтеза.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущей главе были рассмотрены основные экспериментальные закономерности озонолиза фенола в водном растворе, в том числе в присутствии феррита цинка. Сложность реакции, очевидная из изменения УФ-вид спектров раствора, делает необходимым применения особых подходов к обработке полученных данных, чему и будет посвящена настоящая глава.

4.1. Спектрально-временные характеристики процесса озонолиза

Полученные спектральные данные проходили следующую процедуру обработки, включающую этапы:

1. Определение количества спектрально различимых компонент в системе.
2. Разложение спектральных зависимостей оптической плотности, исходя из предполагаемого кинетического закона реакции.
3. Интерпретацию спектральных зависимостей эффективного молярного коэффициента поглощения компонентов.
4. Сравнение с кинетической зависимостью для концентрации «общих фенолов».
5. Оценку разумности полученных кинетических параметров.

В начале процедура была применена к спектрам поглощения проб водного раствора фенола в процессе озонолиза без катализатора. Соответствующие спектры приведены на рисунке 43.

На спектральных зависимостях при 320 нм и 228 нм наблюдается подобие 2-х недостаточно четких изобестических точек. Применение метода Каца-Уоллеса [82] приводит к следующим результатам. В качестве примера рассмотрим

матрицу оптических плотностей, построенную для значений длины волны 210, 240, 250, 260, 270 и 290 нм:

$A_{init} =$

2.2520	0.3810	0.4390	0.6020	0.7520	0.0830
2.2370	0.4440	0.4870	0.6470	0.7800	0.0800
2.1370	0.4360	0.4500	0.5870	0.7040	0.0590
2.0180	0.4080	0.3950	0.5070	0.6120	0.0460
1.7190	0.3570	0.3050	0.3630	0.4360	0.0400
2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090

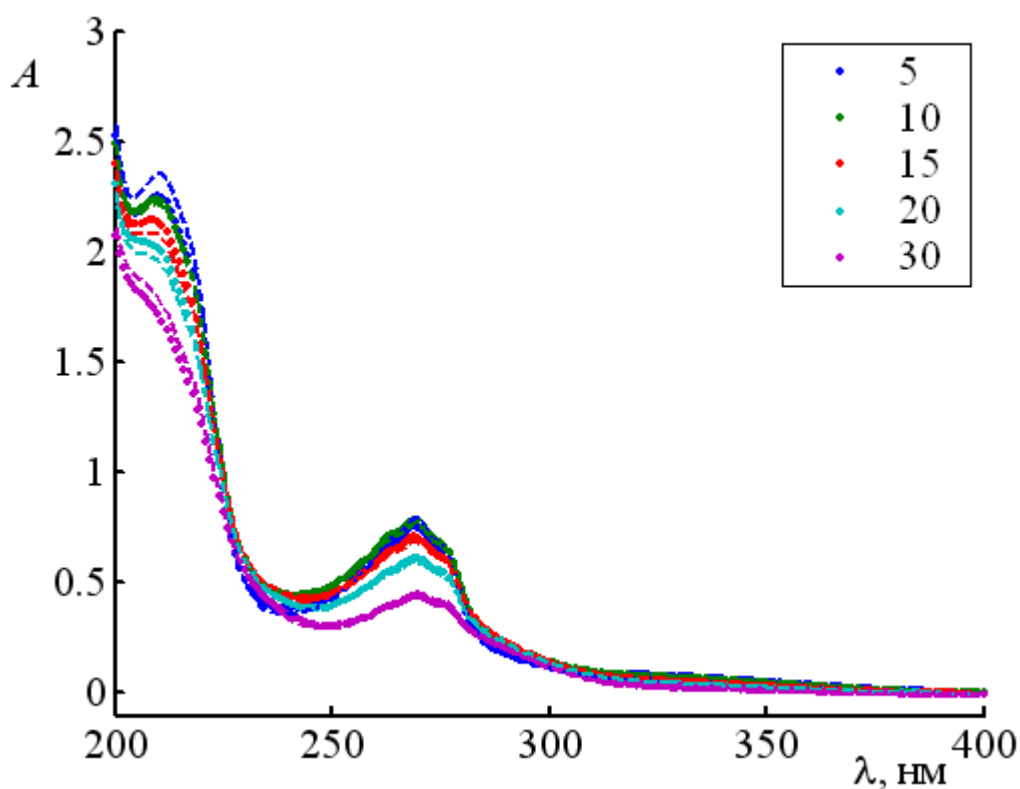


Рисунок 43 – Типичный результат обработки спектральных зависимостей оптической плотности проб раствора фенола, отобранных во время озонирования без катализатора. На легенде приведено время отбора пробы в минутах от начала озонирования.

Соответствующая ей матрица погрешностей, вычисляемых в предположении погрешности измерения коэффициента пропускания 0.1%, следующая.

$S_{init} =$

0.0776	0.0010	0.0012	0.0017	0.0025	0.0005
0.0749	0.0012	0.0013	0.0019	0.0026	0.0005
0.0595	0.0012	0.0012	0.0017	0.0022	0.0005
0.0453	0.0011	0.0011	0.0014	0.0018	0.0005
0.0227	0.0010	0.0009	0.0010	0.0012	0.0005
0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004

Преобразование матрицы оптической плотности приводит к следующему набору матриц:

$A(:, :, 1) =$

2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090
2.2520	0.3810	0.4390	0.6020	0.7520	0.0830
2.2370	0.4440	0.4870	0.6470	0.7800	0.0800
2.1370	0.4360	0.4500	0.5870	0.7040	0.0590
2.0180	0.4080	0.3950	0.5070	0.6120	0.0460
1.7190	0.3570	0.3050	0.3630	0.4360	0.0400

$A(:, :, 2) =$

2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090
0	0.4117	0.3715	0.2968	0.1923	0.0883
0	0.3484	0.3227	0.2495	0.1604	0.0914
0	0.4051	0.3397	0.2525	0.1426	0.0669
0	0.3788	0.2908	0.1911	0.0819	0.0535
0	0.3321	0.2162	0.0939	-0.0156	0.0464

$A(:, :, 3) =$

2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090
0	0.4117	0.3715	0.2968	0.1923	0.0883
0	0	-0.1708	-0.0835	-0.1456	-0.0249
0	0	-0.0024	0.0083	-0.0018	0.0166
0	0	-0.0467	-0.0259	-0.0396	-0.0200
0	0	-0.0951	-0.0511	-0.0820	-0.0278

$A(:, :, 4) =$

2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090
0	0.4117	0.3715	0.2968	0.1923	0.0883
0	0	-0.1708	-0.0835	-0.1456	-0.0249
0	0	0	0.0170	0.0095	0.0003
0	0	0	-0.0132	-0.0031	0.0002
0	0	0	-0.0139	-0.0045	-0.0009

$A(:, :, 5) =$

2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090
0	0.4117	0.3715	0.2968	0.1923	0.0883
0	0	-0.1708	-0.0835	-0.1456	-0.0249
0	0	0	0.0170	0.0095	0.0003
0	0	0	0	0.0042	0.0004
0	0	0	0	0.0032	-0.0007

$A(:, :, 6) =$

2.4210	0.0350	0.1250	0.3790	0.6360	-0.0090
0	0.4117	0.3715	0.2968	0.1923	0.0883
0	0	-0.1708	-0.0835	-0.1456	-0.0249
0	0	0	0.0170	0.0095	0.0003
0	0	0	0	0.0042	0.0004
0	0	0	0	0	-0.0010

Одновременное преобразование матрицы погрешностей приводит к следующему:

$S(:, :, 1) =$

0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004
0.0776	0.0010	0.0012	0.0017	0.0025	0.0005
0.0749	0.0012	0.0013	0.0019	0.0026	0.0005
0.0595	0.0012	0.0012	0.0017	0.0022	0.0005
0.0453	0.0011	0.0011	0.0014	0.0018	0.0005
0.0227	0.0010	0.0009	0.0010	0.0012	0.0005

$S(:, :, 2) =$

0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004
0	0.0023	0.0068	0.0204	0.0342	0.0008
0	0.0022	0.0069	0.0207	0.0347	0.0008
0	0.0021	0.0062	0.0185	0.0309	0.0008
0	0.0019	0.0056	0.0166	0.0278	0.0007
0	0.0016	0.0045	0.0133	0.0222	0.0006

$S(:, :, 3) =$

0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004
0	0.0023	0.0068	0.0204	0.0342	0.0008
0	0	0.0355	0.0074	0.0212	0.0011
0	0	0.0452	0.0094	0.0271	0.0012
0	0	0.0457	0.0096	0.0274	0.0013
0	0	0.0420	0.0088	0.0252	0.0012

$S(:, :, 4) =$

0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004
0	0.0023	0.0068	0.0204	0.0342	0.0008
0	0	0.0355	0.0074	0.0212	0.0011
0	0	0	0.0067	0.0240	0.0471
0	0	0	0.0069	0.0249	0.0487
0	0	0	0.0069	0.0247	0.0484

$S(:, :, 5) =$

0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004
0	0.0023	0.0068	0.0204	0.0342	0.0008
0	0	0.0355	0.0074	0.0212	0.0011
0	0	0	0.0067	0.0240	0.0471
0	0	0	0	0.0315	0.0609
0	0	0	0	0.0320	0.0619

$S(:, :, 6) =$

0.1145	0.0005	0.0006	0.0010	0.0019	0.0004
0	0.0023	0.0068	0.0204	0.0342	0.0008
0	0	0.0355	0.0074	0.0212	0.0011
0	0	0	0.0067	0.0240	0.0471
0	0	0	0	0.0315	0.0609
0	0	0	0	0	0.0773

Сравнение диагональных элементов говорит о том, что погрешность превышает значение оптической плотности при 4-х компонентах (рисунке 44), следовательно, в системе три спектрально различимых компонента, которые можно интерпретировать как исходный фенол (Ph), сумму промежуточных продуктов озonoлиза (Int) и сумму конечных продуктов (Fin). Схему реакции, с точки зрения УФ-спектроскопии можно записать как $Ph \rightarrow Int \rightarrow Fin$. Будем предполагать, что обе реакции имеют первый порядок по «субстрату» в условиях эксперимента. Для выяснения является ли система консервативной, была предпринята попытка аппроксимации спектров системы в моменты времени 10, 15 и 20 минут линейной комбинацией спектров фенола и при отборе проб 5 и 30 минут. Для поиска оптимальных параметров использовался метод Нейлдера-Мида. Результаты представлены в таблице 5, пример, показывающий точность аппроксимации – на рисунке 45.

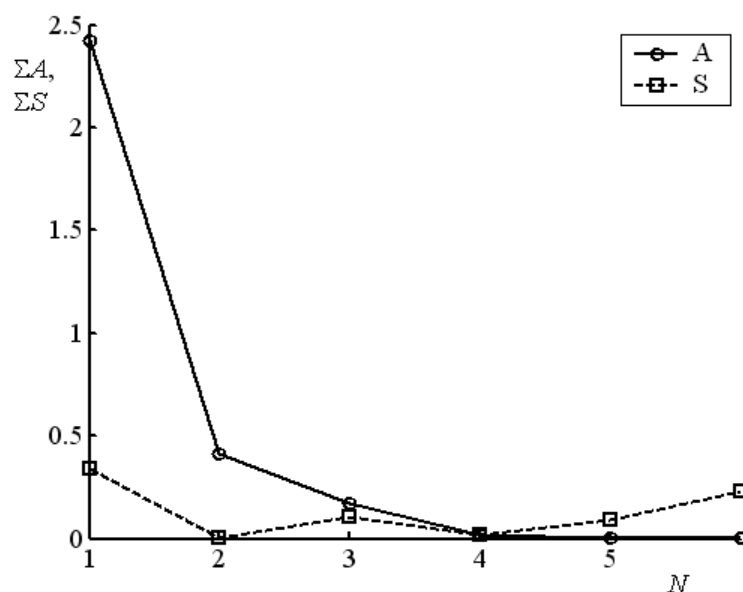


Рисунок 44 – К определению числа компонентов методом Каца-Уоллеса: диагональные элементы матрицы A и утроенные диагональные элементы матрицы S .

Таблица 5 – Параметры аппроксимации спектров при 10, 15 и 20 минутах спектрами фенола (1), спектром при 5 (2) и 30 минутах (3) озонлиза.

Время, мин	x_1	x_2	x_3	Σx_i	$\Sigma(A_{ei}-A_{ti})^2$
10	1.1246	0.0714	-0.1762	1.0198	0.0299
15	0.8417	0.3399	-0.1444	1.0372	0.0488
20	0.5080	0.6125	-0.0756	1.0448	0.0329

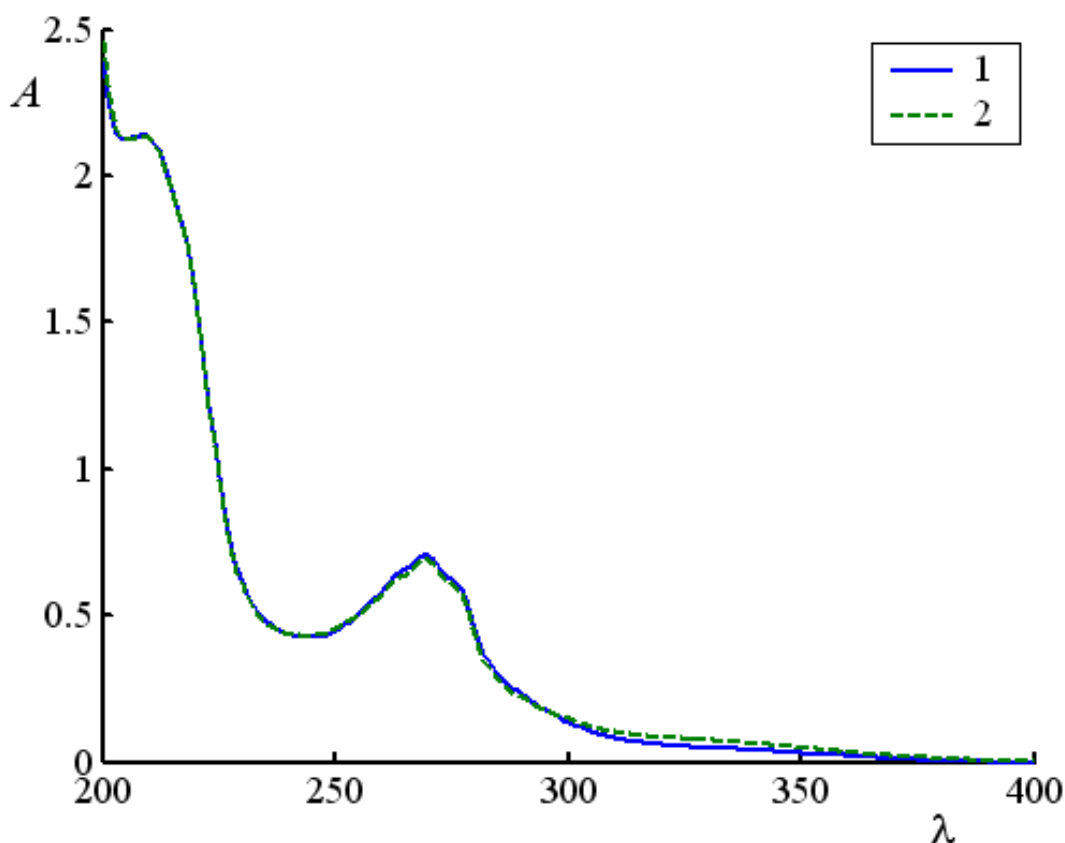


Рисунок 45 – Аппроксимация спектра поглощения пробы, отобранной после 15 минут озонлиза (1) линейной комбинацией спектров фенола и проб, отобранных после 5 и 30 минут озонлиза (2).

Результаты таблицы 5 и рисунке 45 свидетельствуют в пользу хорошего совпадения экспериментального и рассчитанного спектров. Сумма коэффициентов аппроксимации отличается от 1 не более чем на 5%, что можно рассматривать в пользу консервативности системы. Данный результат неудивителен. Конечный продукт озонлиза фенола – углекислый газ. Однако, он образуется только при окислении щавелевой или муравьиной кислоты. Последний процесс достаточно медленный, поэтому не наблюдается в большинстве работ по озонлизу фенола (ка).

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) при текущих константах скорости $C_{Ph}(t_i)$, $C_{Int}(t_i)$, $C_{Fin}(t_i)$, затем рассчитывались значения эффективных молярных коэффициентов поглощения («молярных» понимается как относящихся к 1 М исходному фенолу) при каждой длине волны как решение переопределенной системы уравнений, основанной на законе Бугера-Ламберта-Бера ($l = 1$ см – толщина кюветы):

$$\begin{pmatrix} C_{Int}(t_1) & C_{Fin}(t_1) \\ C_{Int}(t_2) & C_{Fin}(t_2) \\ C_{Int}(t_3) & C_{Fin}(t_3) \\ C_{Int}(t_4) & C_{Fin}(t_4) \\ C_{Int}(t_5) & C_{Fin}(t_5) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{Int}(\lambda) \\ \varepsilon_{Fin}(\lambda) \end{pmatrix} l = \begin{pmatrix} A_{\lambda}(t_1) \\ A_{\lambda}(t_2) \\ A_{\lambda}(t_3) \\ A_{\lambda}(t_4) \\ A_{\lambda}(t_5) \end{pmatrix} - \varepsilon_{Ph}(\lambda) \begin{pmatrix} C_{Ph}(t_1) \\ C_{Ph}(t_2) \\ C_{Ph}(t_3) \\ C_{Ph}(t_4) \\ C_{Ph}(t_5) \end{pmatrix} l \quad (16)$$

Для решения данной системы относительно эффективных молярных коэффициентов поглощения использовался метод наименьших квадратов. Затем рассчитывались спектры поглощения реагирующей системы в нужные моменты времени. Далее варьированием констант скоростей стадий методом Нейлдера-Мида достигалось наилучшее согласие рассчитанных спектров системы с экспериментальными. Основная проблема, которая возникает, заключается в том, что подобный расчет не отсекает возможность отрицательных значений эффективных молярных коэффициентов поглощения, которые противоречат их физическому смыслу. Для мягкой корректировки использовался метод в духе «штрафных функций». А именно, к сумме квадратов отклонений добавлялась сумма модулей отрицательных значений эффективных молярных коэффициентов поглощения, умноженных на начальную концентрацию фенола 0.01 М. Данная добавка делилась на коэффициент K , позволяющий варьировать ее значимость:

$$f = \sum_{i,\lambda} (A_{\lambda th}(t_i) - A_{\lambda exp}(t_i)) - \frac{C_{Ph}^0 l}{K} \sum_{j,\lambda} (\varepsilon_j(\lambda) - |\varepsilon_j(\lambda)|) \quad (17)$$

Также на результат обработки может влиять выбор начальных условий, если функционал содержит более одного минимума. Результаты обработки приведены в таблице 6 и на рисунке 43. Из результатов, представленных в таблице 6, следует,

что функционал имеет не менее двух минимумов, «скатывание» в которые определяется начальными условиями. Данные минимумы имеют одинаковую глубину и находятся симметрично друг другу. Для выбора между двумя эквивалентными, с точки зрения данных таблицы 6, минимумами рассмотрим спектральные зависимости эффективных молярных коэффициентов поглощения (рисунках 46 и 47). Хорошо видно, что спектры сильно отличаются для каждого из минимумов, при этом влияние параметра K оказывается значительно более сильным в случае начальных условий $k_1^0 = 0.03 \text{ мин}^{-1}$, $k_2^0 = 0.2 \text{ мин}^{-1}$. Это свидетельствует в пользу неустойчивости данного минимума и необходимости выбрать минимум, в котором $k_1 > k_2$.

Таблица 6 – Результаты решения обратной кинетической задачи с получением спектров поглощения для озонлиза фенола без катализатора.

K	$k_1^0, \text{мин}^{-1}$	$k_2^0, \text{мин}^{-1}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	f
100	0.03	0.2	0.0351	0.1898	0.4151
50			0.0407	0.1817	0.4802
20			0.0669	0.1488	0.5992
100	0.2	0.03	0.1898	0.0351	0.4151
50			0.1817	0.0407	0.4802
20			0.1488	0.0669	0.5992

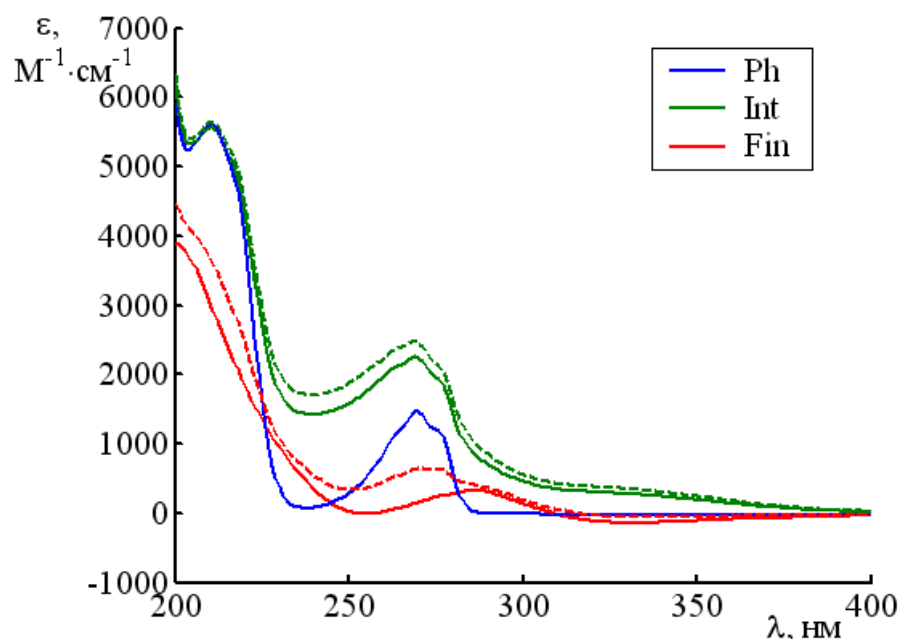


Рисунок 46 – Спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения (эффективных) фенола (Ph), суммы промежуточных (Int) и конечных (Fin) продуктов озонлиза без катализатора. Коэффициент для учета отрицательных значений ε при оптимизации равен 100 (сплошные линии) и 20 (пунктир).
 $x_0 = \log([0.2, 0.035])$

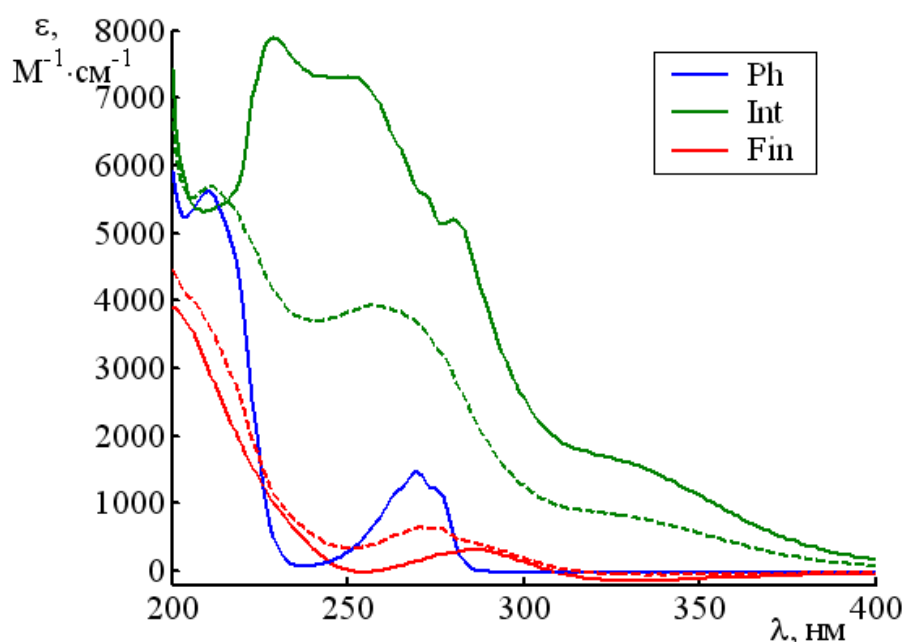


Рисунок 47 – Спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения (эффективных) фенола (Ph), суммы промежуточных (Int) и конечных (Fin) продуктов озонлиза без катализатора. Коэффициент для учета отрицательных значений ε при оптимизации равен 100 (сплошные линии) и 20 (пунктир).
 $x_0 = \log([0.035, 0.02])$

Рассмотрим полученные спектры поглощения промежуточного и конечного продуктов. Промежуточный продукт имеет локальный максимум поглощения при 269 нм, как и фенол. В эту же область попадает поглощение орто- и мета-дигидроксибензола (277 и 278 нм), поглощение пара-дигидрокси бензола (287 нм) также близко [107] (рисунок 48). В литературе указывается поглощение цис, цис-муконовой кислоты с максимумом при 265 нм в растворе 0.1 М гидроксида натрия [108].

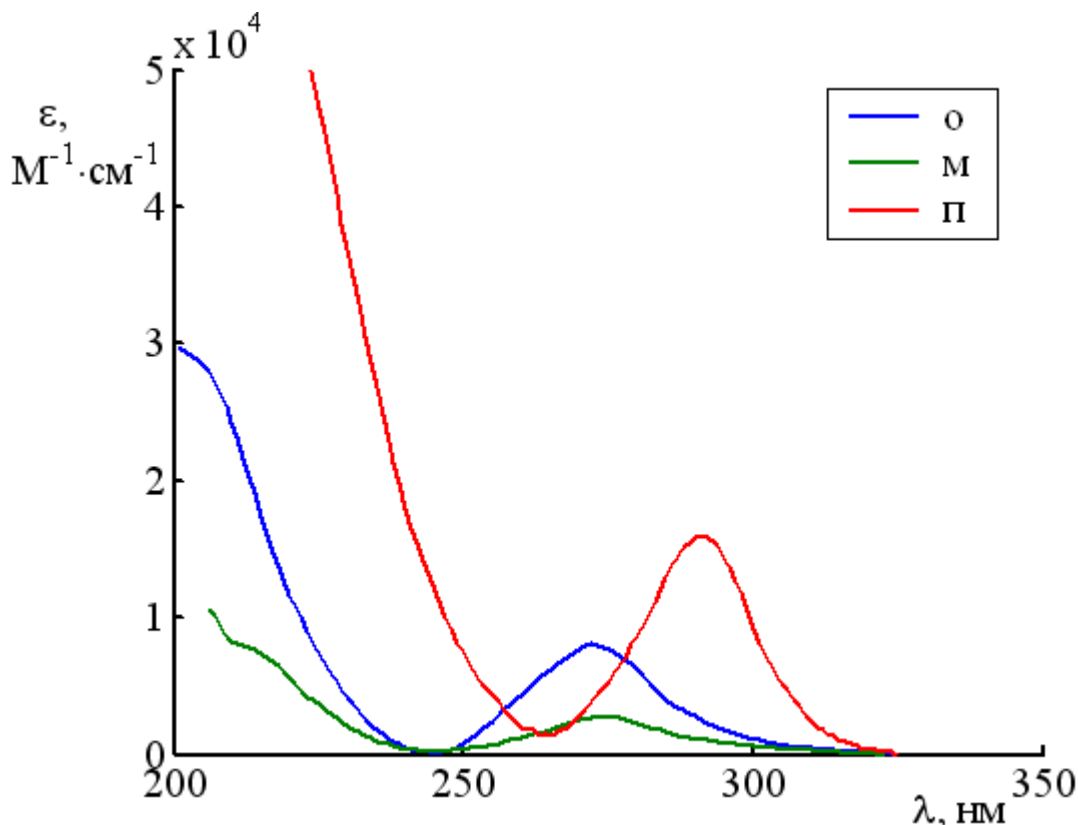


Рисунок 48 – Спектры поглощения орто-, мета- и пара-дигидроксибензола в воде по данным [107].

Однако, в случае нашей системы кислоты должны накапливаться достаточно быстро, смещая pH в слабо кислую область. Поэтому муконовая кислота должна быть представлена молекулярной формой и моноанионом. Для карбоновых кислот диссоциация приводит к гипсохромному смещению полосы. Поэтому можно связать широкую область поглощения 300 - 400 нм с муконовой кислотой. Максимум в области 210 нм – полоса бензольного хромофора, которая имеется у орто-дигидроксибензола, смещаясь к 223 нм и 221 нм для мета и пара-дигидроксибензола соответственно [107]. В области 247 нм должен поглощать

УФ-излучение пара-бензохинон (рисунке 49) [109]. В данной области максимума не наблюдается, однако, для дигидроксibenзолов имеется минимум поглощения. Для конечного продукта основной локальный максимум приходится на 270-280 нм. Он также может быть связан с одним из дигидроксibenзолов. Рост оптической плотности в области $\lambda < 230$ нм для конечного продукта может быть связан с карбоновыми кислотами, в частности щавелевой, которая должна образовываться при озонлизе муконовой кислоты по олефиновой схеме.

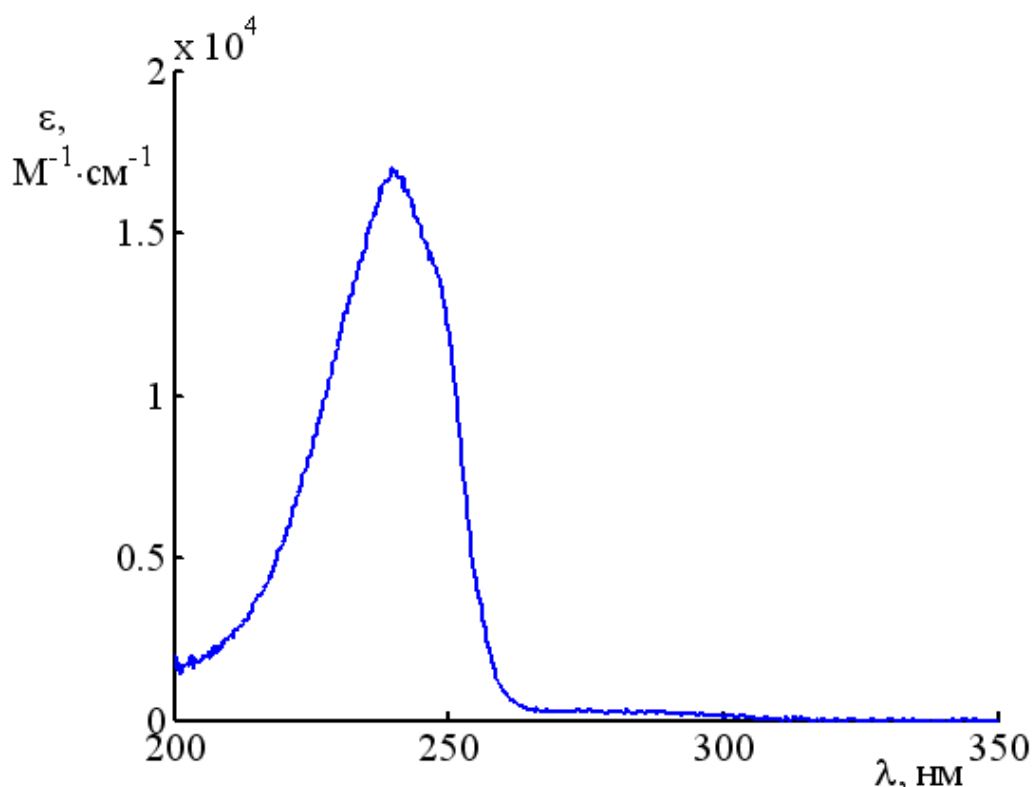


Рисунок 49 – УФ-вид спектр бензохинона в ацетонитриле по данным [109]. В воде максимум полосы при 247 нм, $\epsilon=21500$ л/(моль*см).

Ключевой особенностью окисления фенола озоном является образование промежуточных продуктов (дигидроксibenзолы, парабензохинон), которые способны образовывать один и тот же (орто- и пара-дигидроксibenзолы, парабензохинон) или близкий продукт (метадигидроксibenзол) фотометрической реакции с 4-аминоантипирином при окислении гексацианоферратом (III) в щелочной среде. Поэтому концентрация «общих фенолов», определяемая данным методом, включает помимо фенола еще и промежуточные, или даже конечные,

продукты реакции. Уменьшение концентрации «общих фенолов» при озонлизе фенола без катализатора в условиях эксперимента может быть описано законом первого порядка с эффективной константой скорости 0.0466 мин^{-1} , что значительно меньше оцененной величины k_1 . Исходя из предыдущего рассуждения, были оценены вклады соединений, вступающих в фотометрическую реакцию с 4-аминоантипирином в сумме промежуточных и конечных продуктов следующим образом. Кинетическая кривая для «суммы фенолов» была аппроксимирована линейной комбинацией кинетических кривых для фенола, промежуточного и конечного продуктов, причем коэффициент при феноле равнялся единице. Оптимальное описание методом наименьших квадратов достигнуто при доле вступающих в фотометрическую реакцию соединений 0.60 и 0.15 для сумм промежуточных и конечных продуктов. Предположим, что максимум поглощения конечных продуктов при 270-280 нм связан с метадигидроксibenзолом (мета расположение заместителей обычно дает меньшую реакционную способность по сравнению с орто- и пара-изомерами из-за отсутствия сопряжения). Тогда его долю можно оценить как отношение молярных коэффициентов поглощения $\approx 600/2500 = 0.24$, что больше чем 0.15. Эффективный молярный коэффициент поглощения суммы промежуточных продуктов при длине волны 247 нм порядка $1800 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$, что дает оценку мольной доли парабензохинона порядка 0.08. Долю суммы дигидроксibenзолов можно оценить по отношению молярных коэффициентов поглощения полос 270 нм и 210 нм для суммы промежуточных продуктов и одного из дигидроксibenзолов. Для орто-дигидроксibenзола получим соответственно $\approx 2500/10^{3.86} = 0.35$ и $\approx 5600/10^{4.1} = 0.44$. В сумме с оценкой концентрации парабензохинона получаем порядка 0.5, что, с учетом точности проводимых оценок и точности вычисления спектра, не самое плохое согласие.

Аналогичная процедура обработки была применена для реакции озонолитического окисления в присутствии феррита цинка гидротермального и оксалатного синтезов. Результаты представлены на рисунках 50 - 56 и в таблице 7.

В случае катализатора гидротермального синтеза описание спектральных зависимостей явно лучше, чем в случае оксалатного.

Как и в случае некаталитического озonoлиза из рисунков 50 - 54 можно сделать вывод об устойчивости минимума с большей константой первой стадии. Эффективная константа k_1 в присутствии катализатора оксалатного синтеза выше в 1.5 – 2 раза, а для гидротермального – в 2.7 – 3.3 раза, чем без катализатора (смотрите таблицы 6 и 7). Скорость второй стадии менее чувствительна, и может быть даже сопоставима.

Спектры поглощения промежуточных продуктов каталитического озonoлиза имеют близкий вид с полученным для некаталитического случая. Отметим разве что меньшую выраженность минимума в области 350 нм, свидетельствующую в пользу больших концентраций бензохинона. Спектр конечных продуктов каталитического озonoлиза не содержит полосы в области 270-280 нм, значит, глубина деструкции возрастает, конечные продукты должны быть представлены в основном щавелевой кислотой. Определение мольной доли соединений, вступающих в фотометрическую реакцию с 4-аминоантипирином и детектируемых как «сумма фенолов» составляет 0.35 и 0.18 для промежуточных продуктов озonoлиза, катализируемого ферритом цинка гидротермального и оксалатного синтеза соответственно. Отсутствие подобных соединений в конечных продуктах каталитического озonoлиза коррелирует с их спектром поглощения (отсутствие полос в области $\lambda > 250$ нм).

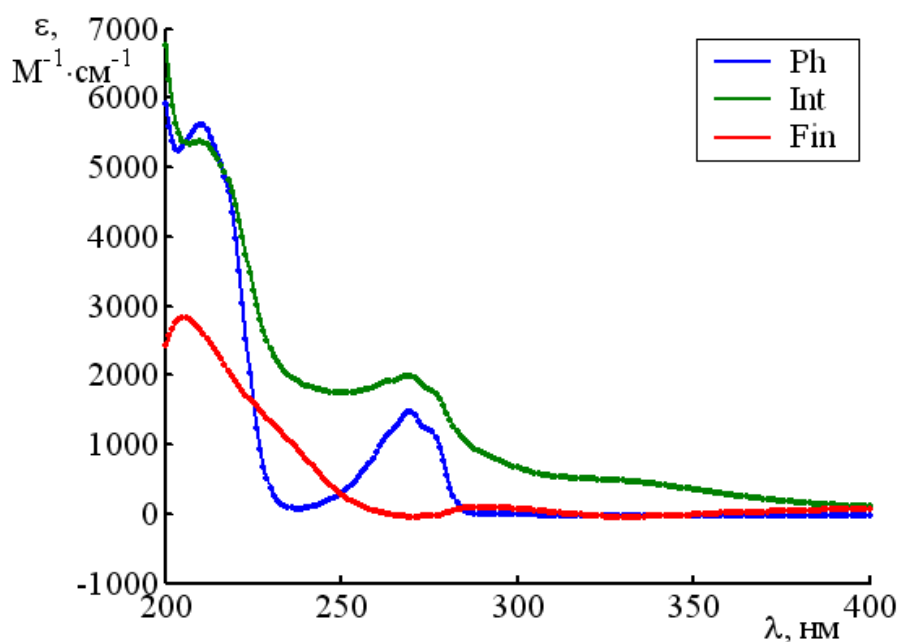


Рисунок 50 – Спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения (эффективных) фенола (Ph), суммы промежуточных (Int) и конечных (Fin) продуктов озonoлиза с катализатором гидротермального синтеза 0.1 г.

Коэффициент для учета отрицательных значений ϵ при оптимизации равен 100 (сплошные линии) и 20 (точки). $x_0 = \log([0.2, 0.035])$

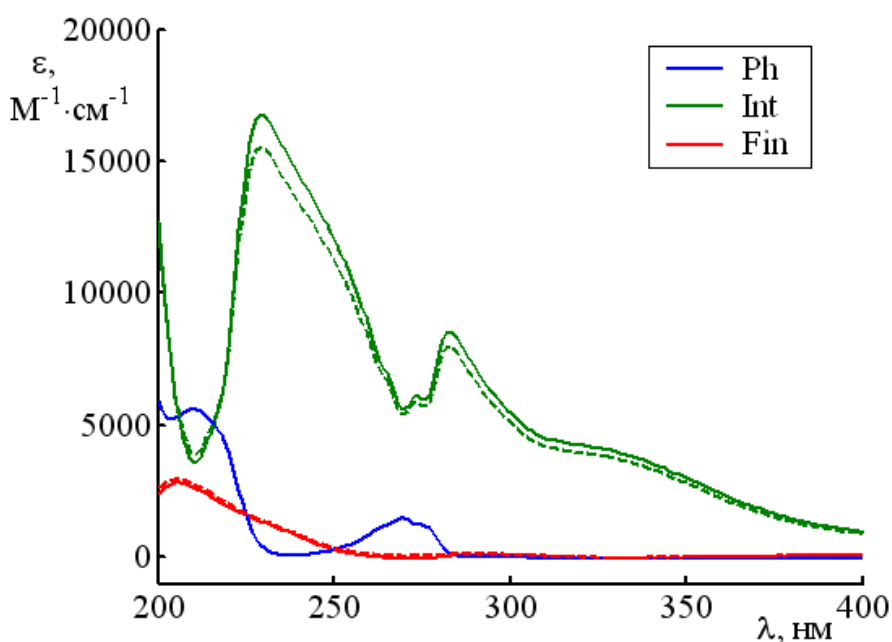


Рисунок 51 – Спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения (эффективных) фенола (Ph), суммы промежуточных (Int) и конечных (Fin) продуктов озonoлиза с катализатором гидротермального синтеза 0.1 г.

Коэффициент для учета отрицательных значений ϵ при оптимизации равен 100 (сплошные линии) и 20 (пунктир). $x_0 = \log([0.035, 0.2])$

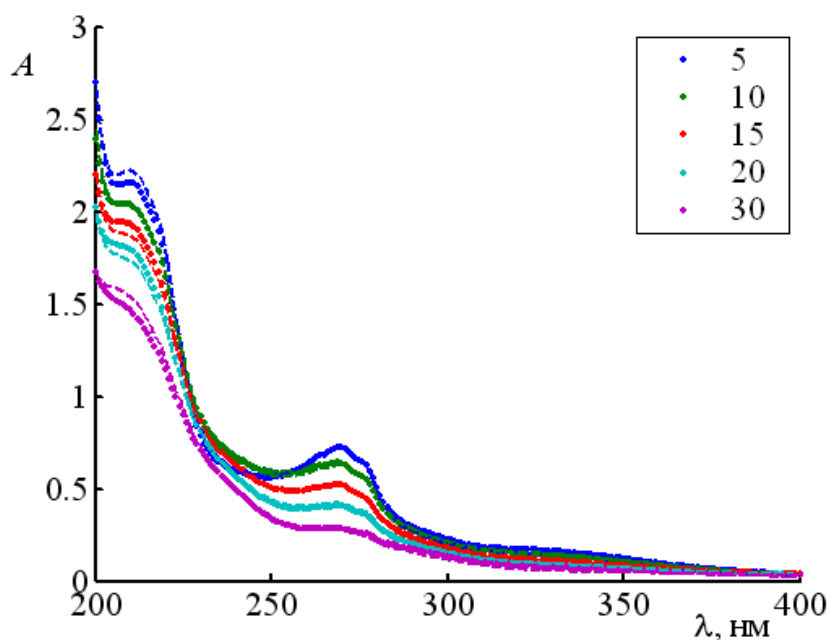


Рисунок 52 – Типичный результат обработки спектральных зависимостей оптической плотности проб раствора фенола, отобранных во время озонлиза с катализатором гидротермального синтеза 0.1 г. На легенде приведено время отбора пробы в минутах от начала озонирования ($x_0 = \log([0.03, 0.2])$).

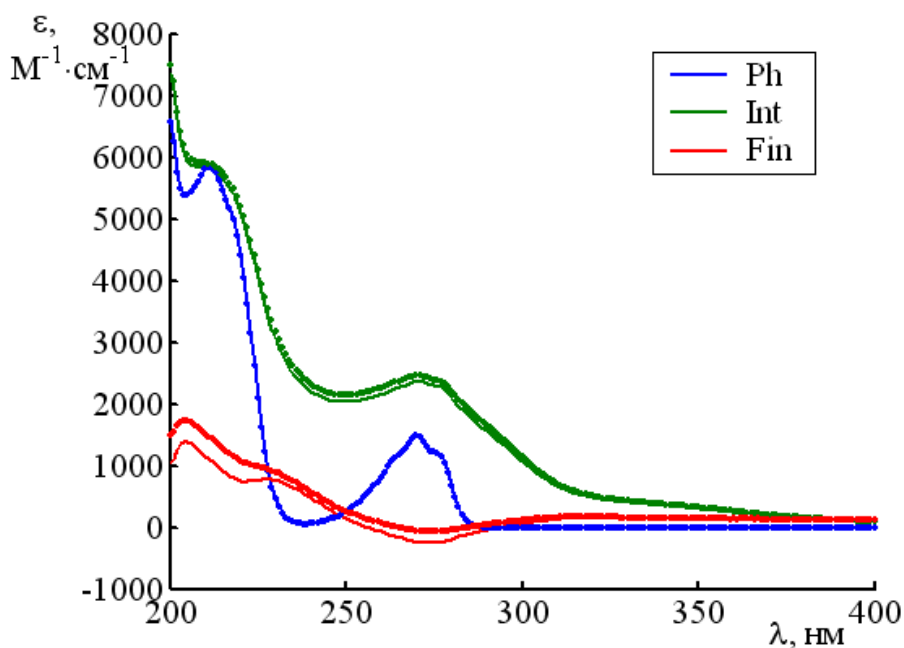


Рисунок 53 – Спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения (эффективных) фенола (Ph), суммы промежуточных (Int) и конечных (Fin) продуктов озонлиза с катализатором оксалатного синтеза 0.1 г. Коэффициент для учета отрицательных значений ϵ при оптимизации равен 100 (сплошные линии) и 20 (пунктир). $x_0 = \log([0.2, 0.035])$

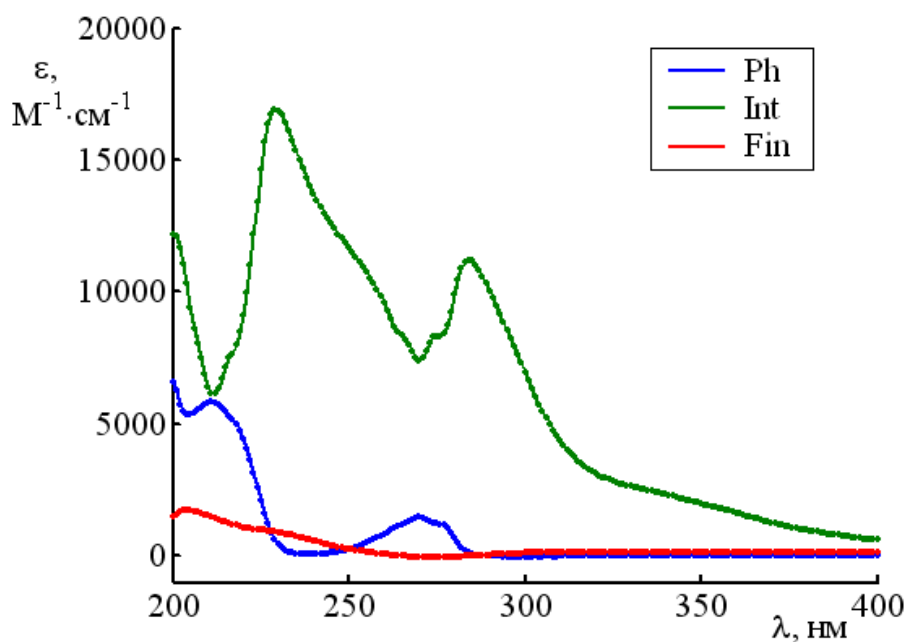


Рисунок 54 – Спектральные зависимости молярных коэффициентов поглощения (эффективных) фенола (Ph), суммы промежуточных (Int) и конечных (Fin) продуктов озonoлиза с катализатором оксалатного синтеза 0.1 г. Коэффициент для учета отрицательных значений ε при оптимизации равен 100 (сплошные линии) и 20 (пунктир). $x_0=\log([0.035,0.2])$

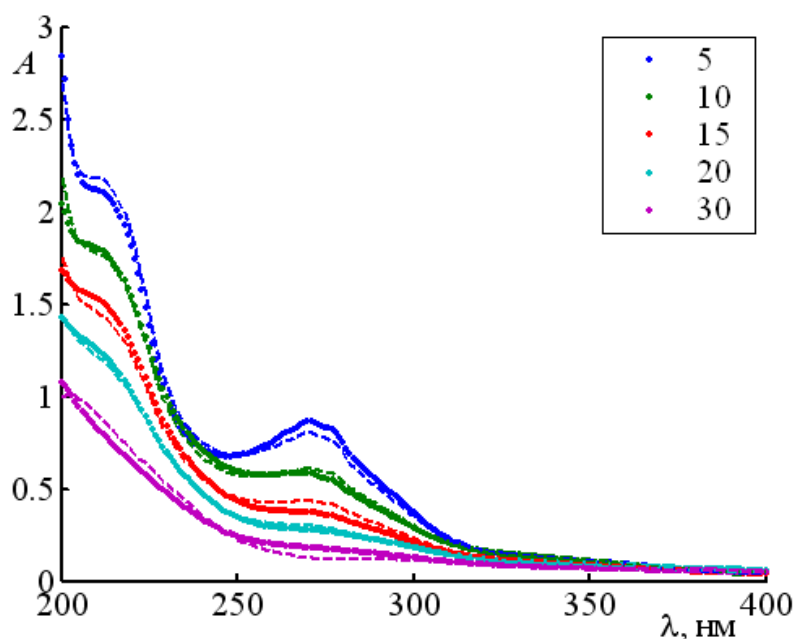


Рисунок 55 – Типичный результат обработки спектральных зависимостей оптической плотности проб раствора фенола, отобранных во время озonoлиза с катализатором оксалатного синтеза 0.1 г.. На легенде приведено время отбора пробы в минутах от начала озонирования ($x_0=\log([0.03,0.2])$), коэф. учета отрицательных ε равен 100).

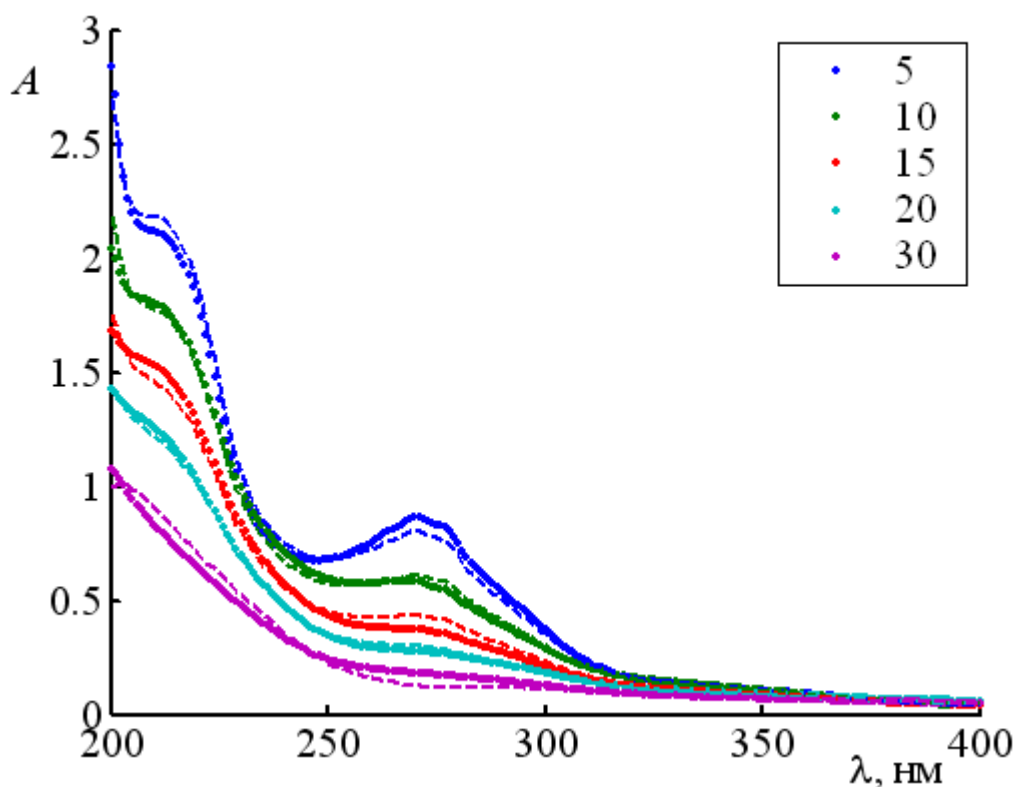


Рисунок 56 – Типичный результат обработки спектральных зависимостей оптической плотности проб раствора фенола, отобранных во время озонирования с катализатором оксалатного синтеза 0.1 г. На легенде приведено время отбора пробы в минутах от начала озонирования ($x_0 = \log([0.2, 0.35])$), коэф. учета отрицательных ε равен 100).

Таблица 7 – Результаты решения обратной кинетической задачи с получением спектров поглощения для каталитического озонирования фенола.

K	k_1^0 , мин ⁻¹	k_2^0 , мин ⁻¹	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	f
феррит цинка гидротермального синтеза					
100	0.03	0.2	0.0444	0.3335	0.4450
20			0.0407	0.3306	0.4170
100	0.2	0.03	0.3335	0.0444	0.4450
20			0.3306	0.0407	0.4170
феррит цинка оксалатного синтеза					
100	0.03	0.2	0.0703	0.4237	0.9720
20			0.0573	0.5029	0.8890
100	0.2	0.03	0.4237	0.0703	0.9720
20			0.5029	0.0573	0.8890

4.2. Макрокинетическая модель озонолиза

Рассмотрим разумность сделанных оценок. Равновесная концентрация озона в воде при его концентрации в газовой фазе $50 \text{ мг/л} = 1.04 \text{ ммоль/л}$ можно оценить используя данные по растворимости [56]: отношение молярных концентраций озона в водном растворе и газе составляет 0.32 при 0°C , экспериментальная теплота растворения, полученная аппроксимацией растворимостей уравнением Аррениусовского типа, равна 10.9 кДж/моль . Тогда отношение концентраций озона в водном растворе и газе при 25°C составит 0.214, а равновесная концентрация 0.223 ммоль/л . Согласно [56, 58, 100], константа скорости взаимодействия фенола с озоном составляет $1.3 \cdot 10^3 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$, что дает эффективную константу скорости первого порядка (произведение константы на концентрацию озона) 17.4 мин^{-1} . Различие данной и, оцененной при решении обратной задачи, величин на два порядка может говорить об отсутствии равновесия в процессе растворения озона в воде.

Рассмотрим процесс растворения более подробно. Пузырьки газа выходят из трубки, опущенной к нижней части колбы Фаворского и далее всплывают, проходя путь 4.5 см . Скорость всплывания можно оценить в предположении применимости формулы Стокса для силы сопротивления и пренебрегая плотностью газа по сравнению с плотностью воды:

$$v = \frac{2g\rho R^2}{9\eta} = 244 \text{ см/с}, \quad (18)$$

где $g = 980 \text{ см/с}^2$ – ускорение силы тяжести, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $\eta = 8.9 \cdot 10^{-3} \text{ г/(см} \cdot \text{с)}$ [111] – плотность и вязкость воды, R – радиус пузырька. При всплывании пузырек контактирует с жидкостью и озон диффундирует из него при контакте, а слой жидкости при всплывании обновляется. Полагая, что радиус пузырька должен быть порядка 0.1 см , оценим обратное характерное время диффузии в газовой фазе как $3D_g/R^2 \sim 63 \text{ с}^{-1}$, где в качестве коэффициента диффузии использован коэффициент диффузии кислорода $D_g = 0.21 \text{ см}^2/\text{с}$ (при 25°C) [111]. Таким образом, диффузия в газе не может быть лимитирующим процессом в

массообмене. Количество озона, перешедшее в жидкую фазу можно оценить как произведение насыщенной концентрации на объем шарового слоя, толщина которого берется как длина диффузии за время контакта: $\sqrt{D\tau}$. Коэффициент диффузии озона в воде составляет $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Для оценки суммарного «контактирующего объема жидкости» мысленно разобьем всплывание пузырька на этапы по увеличению высоты на один диаметр, таких этапов понадобится $L/(2R)$, где $L = 4.5$ см – высота уровня жидкости в колбе Фаворского в условиях эксперимента. Чтобы перейти к константе массоотдачи, показывающей скорость приращения концентрации при единичной разнице концентрации насыщенного озона раствора и текущей концентрации озона в воде необходимо учесть объемную скорость потока ($w = 5/6$ л/мин) и объем раствора ($V = 50$ мл)(рисунок 57):

$$k_g = 4\pi R^2 \cdot \sqrt{2RD \frac{9\eta}{2g\rho R^2}} \cdot \frac{L}{2R} \cdot \frac{w}{\frac{4}{3}\pi R^3 V} = \frac{3L}{2R^2} \cdot \sqrt{\frac{9\eta D}{g\rho R}} \cdot \frac{w}{V} \quad (19)$$

Соответствующая скорость массообмена с газом может быть выражена как $k_g (K_H C_{O_3}^{gas} - [O_3])$.

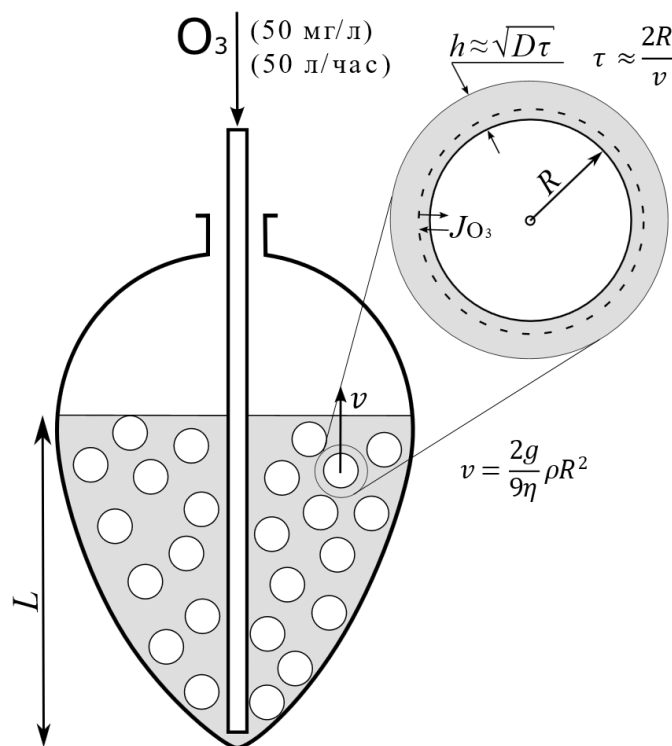


Рисунок 57 – К модели массообмена.

Выражение (19) дает степенную зависимость от радиуса пузырька с показателем -2.5, а оценки величину k_g от 0.254 до 80.4 мин⁻¹ при варьировании радиуса от 0.02 до 0.2 см.

Вернемся к упрощенной кинетической схеме реакции. С учетом относительно медленного массообмена, можно записать упрощенную систему кинетических уравнений следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{d[O_3]}{dt} &= k_g(K_H C_{O_3}^{gas} - [O_3]) - k_1[O_3][Ph] - k_2[O_3][Int] \\ \frac{d[Ph]}{dt} &= -k_1[O_3][Ph] \\ \frac{d[Int]}{dt} &= k_1[O_3][Ph] - k_2[O_3][Int] \\ \frac{d[Fin]}{dt} &= k_2[O_3][Int]\end{aligned}\quad (20)$$

Налагая на концентрацию озона условие квазистационарности, получим оценку квазистационарной концентрации:

$$[O_3] = \frac{k_g K_H C_{O_3}^{gas}}{k_g + k_1[Ph] + k_2[Int]} \quad (21)$$

Скорость убыли концентрации фенола составит:

$$\frac{d[Ph]}{dt} = -\frac{k_1 k_g K_H C_{O_3}^{gas}}{k_g + k_1[Ph] + k_2[Int]} [Ph] \quad (22)$$

Дробь перед концентрацией фенола можно рассматривать как эффективную (наблюдаемую) константу скорости реакции. Если взять концентрацию фенола как половину начальной, пренебречь членом с промежуточным продуктом, принять $k_1 = 78000$ л/(моль·мин), а эффективную константу взять 0.17 мин⁻¹, в соответствии с результатами обработки эксперимента, получим для константы скорости массоотдачи оценку 7.7 мин⁻¹. Данная величина разумна при радиусе пузырька порядка 0.51 мм.

Озонолиз фенола исследовался в ряде работ [56 - 59, 65, 110], предложен ряд кинетических схем. В нашем случае данные не позволяют выделить отдельных промежуточных продуктов, а только их гамму, как если бы они находились в состоянии квазистационарности или квазиравновесия. По существу,

аналогичный результат был получен и в случае исследования реакции при сливании растворов фенола и озона [57 - 59, 110], и при исследовании деградации фенола под действием ультрафиолетового излучения [64]. В [110] отмечается роль радикальных реакций, начинающихся с образования гидроксильного радикала при взаимодействии фенола и озона. Гидроксильный радикал является одной из наиболее реакционноспособных радикальных частиц и легко отрывает водород практически от любых органических соединений. С образованием гидроксильных радикалов в [56, 110] связывается путь окисления фенол $\rightarrow$ гидрохинон $\rightarrow$ бензохинон (для орто-и пара-изомеров), а первой промежуточной радикальной частицей является феноксильный радикал. Для дальнейшего окисления феноксильного радикала нет необходимости в озоне, поскольку скорость реакции с кислородом (константа скорости кислорода с тирозином порядка 10^3 л/(моль·с) [112], при концентрации кислорода порядка 1 мМ, эффективная константа скорости первого порядка будет более 10 мин^{-1}). Окисление орто- и пара-дигидроксibenзолов кислородом может протекать как неразветвленный цепной процесс с участием надпероксида. Однако, он становится возможным только в области $pH > 10$. В слабокислой среде надпероксид имеет недостаточное время жизни, для сколь-нибудь значимой длины цепи. Таким образом, процесс образования радикалов приводит к эффективному увеличению наблюдаемых констант скоростей по сравнению с истинными, и его невозможно отследить в рамках проведенного эксперимента.

4.3. К связи каталитической активности феррита цинка и его структурных особенностей

Каталитическую активность ферритов обычно связывают с генерацией радикальных форм кислорода, прежде всего гидроксильного радикала. В [34] предлагается цепочка реакций, показывающих образование гидроксильных радикалов с участием гидроксильных групп на поверхности феррита или

адсорбированной на анионной вакансии молекулы воды (в водном растворе катионная вакансия должна существовать именно в таком виде). В [69] рассмотрен более простой случай разложения озона и окисления им органических соединений в присутствии высушенных оксидогидроксидов цинка, железа, кобальта и марганца. Наибольший эффект достигнут для оксидогидроксида цинка. Авторы предлагают следующую схему генерации радикальных частиц (рисунок 58).

Таким образом, процесс деструкции озона происходит с образованием высокореакционноспособных гидроксильных радикалов. Активность катализатора должна коррелировать с содержанием активных центров и удельной поверхностью. Результаты исследования пористой структуры феррита цинка приведены в таблице 8.

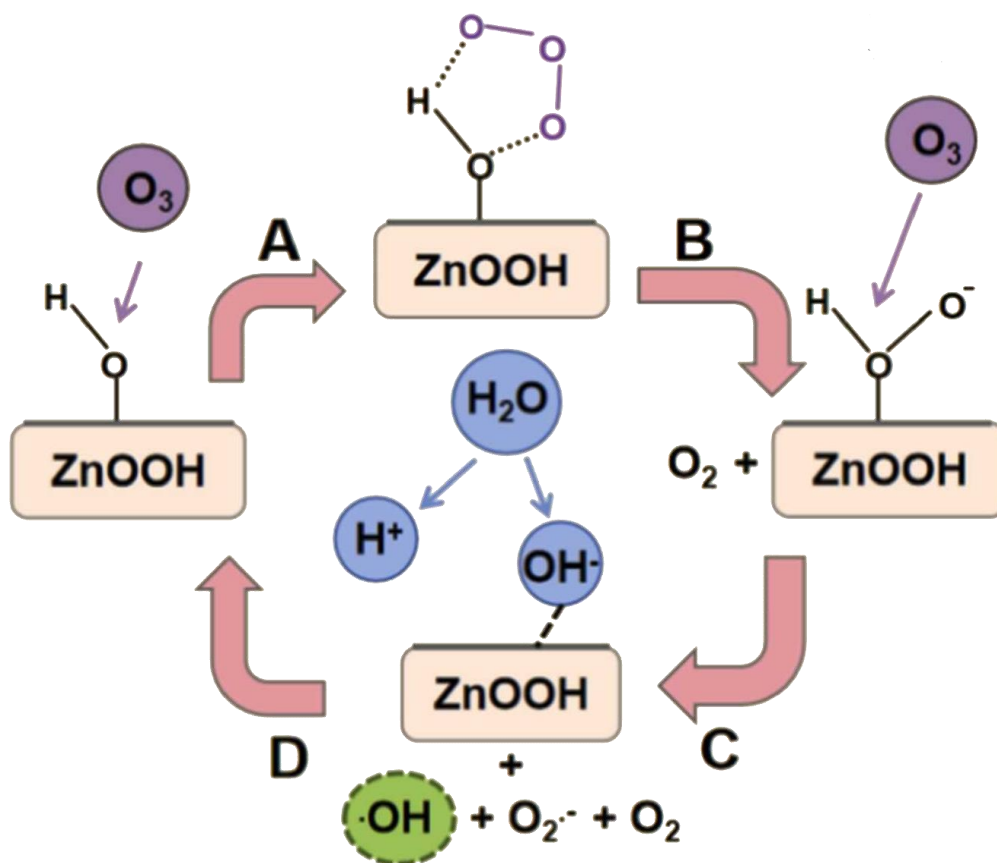


Рисунок 58 – Схема образования гидроксильных радикалов при разложении озона, катализируемом гидроксидом цинка [69].

Таблица 8 – Текстуальные характеристики образцов.

Образец ZnFe	$a_s(\text{BET}),$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_\Sigma,$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{pores}},$ 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. Если бы структура поверхности была одинаковая, феррит цинка гидротермального синтеза был бы более активным, что противоречит экспериментальным данным. На рисунках 20 и 21 (см. главу 2) приведены ИК-спектры ферритов, а в таблице 3 отнесение полос поглощения. Из сравнения спектральных зависимостей можно сделать вывод, что для образца оксалатного синтеза более выражены полосы, связанные с колебаниями М-О-Н, чем для образца гидротермального синтеза. Особенно хорошо это прослеживается, если сравнивать интенсивность деформационных колебаний (взяв в качестве масштаба интенсивность валентных колебаний М-О). На первый взгляд, продукт оксалатного синтеза не должен содержать значительное количество поверхностных гидроксильных групп. Однако, при осаждении образуются кристаллогидраты, которые могут быть источниками воды (хотя обезвоживание происходит при 200 °С). Процесс разложения оксалатов очень хорошо исследован. Как и для других солей с резким уменьшением молярного объема при разложении, оно ведет к высокодефектной пористой структуре и часто сопровождается появлением псевдоморфоз [113]. Дефектные места на поверхности далее залечиваются за счет поверхностных гидроксильных групп.

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 $0.014/0.774=0.0181$, а для феррита цинка оксалатного синтеза $0.31/4.65=0.0667$. То

есть содержание гидроксильных групп коррелирует с каталитической активностью ферритов цинка, полученных различными способами.

4.4. Особенности озонлиза оборотной воды

В растворе фенола $pH=6 - 7$ (по индикаторной бумаге), в оборотной воде $pH=6 - 7$. Но в оборотной воде есть цианиды, аммиак, аммоний, тиоцианаты они придают системе буферные свойства, сопротивляясь снижению pH при образовании кислых продуктов.

Оценим вклад окисления нефенольных компонентов в процессе некаталитического озонлитической обработки оборотной воды. В таблице 9 представлены предельные концентрации, допустимые при поступлении оборотной воды на биохимическую очистку [99].

Наибольшие константы скорости реакции озона из перечисленных веществ у сульфидов (более $9 \cdot 10^8$ л/(моль·мин)), тиоцианата ($4.6 \cdot 10^{10}$ л²/(моль²·мин)), фенола ($10.8 \cdot 10^7$ л/(моль·мин) при $pH=7$), гидрохинона ($1.4 \cdot 10^7$ л/(моль·с)). Будем ориентироваться на концентрации, приведенные в таблице 9.

Легко видеть, что наименьшее время взаимодействия будет у сульфидов (при $pH=7$ половина будет находится в виде моноаниона). Учитывая все процессы получим для квазистационарной концентрации озона в растворе выражение:

$$[O_3] = \frac{1}{4k_{SCN}[SCN]} \left(-\tilde{k} + \sqrt{\tilde{k}^2 + 8k_{SCN}[SCN]k_gK_H C_{O_3}^{gas}} \right), \quad (23)$$

где $\tilde{k} = k_g + k_{Ph}[Ph] + k_S[S] + k_{GQ}[GQ] + k_M[M]$, дающего вклады в эффективную константу скорости расходования озона процессов второго порядка: массообмена, реакции с фенолом, сульфидами, гидрохиноном и маслами соответственно, k_{SCN} и $[SCN]$ - константа скорости реакции с тиоцианатом третьего порядка и его концентрация. Пока не израсходовался сульфид, квазистационарная концентрация озона оценивается как 1.4 нМ. Сульфид расходуется не более чем за 1.6 минуты (с учетом стехиометрии окисления до сульфата $HS^- + 2O_3 = H^+ + SO_4^{2-} + O_2$, время

расходования составляет $[S]/(k_g K_H C_{O_3}^{gas})$. После этого значение квазистационарной концентрации озона составит 62 нМ, а эффективная константа скорости окисления $k_{ph}[O_3]=0.38 \text{ мин}^{-1}$, что в 3.8 раза выше экспериментальной константы убыли общих фенолов. С учетом приближенности оценки для столь сложной системы, совпадение следует признать удовлетворительным. Большее значение, как и в случае озонлиза стандартного раствора фенола может быть связано с образованием дигидроксibenзолов и хинонов, также вступающих в фотометрическую реакции с 4-аминоантипирином. Отметим, что отношение наблюдаемой константы убыли общих фенолов и определенной при обработке спектров поглощения соотносится почти также $0.17/0.0466 = 3.7$.

Таблица 9 – Основные компоненты оборотной воды

п/п	Компонент	Типичное содержание, мг/л	Константа скорости реакции с озоном	Литература, примечания
1	Масла общие	35	5000 л/(моль·с)	Оценка как для антрацена [56]
2	Цианиды	9	1400 л/(моль·мин)	[114]
3	Аммиак летучий	250	20 л/(моль·с)	Реагирует только NH_3 , NH_4^+ неактивен [58].
4	Аммиак общий	2000		
5	Фенолы летучие	400	1300 л/(моль·с) / 10^5 л/(моль·с)	Как для фенола / при pH=7 с учетом фенолят-аниона [57,58].
6	Роданиды	600	$4.6 \cdot 10^{10}$ л ² /(моль ² ·мин)	[114]
7	Пиридиновые основания	200	3.2 л/(моль·с)	Для пиридина [57;115]
8	Нафталин	10	2.4 л/(моль·с)	[56]
9	Гидрохинон	15	$2.3 \cdot 10^6$ л/(моль·с)	[110]
10	Бензол	10	0.06 л/(моль·с)	[56]
11	Толуол	7	0.17 л/(моль·с)	[56]
12	Хлорбензол	10	0.035 л/(моль·с)	[56]
13	Сульфиды	20	$3 \cdot 10^9$ л/(моль·с) / $3 \cdot 10^4$ л/(моль·с)	Для HS^-/H_2S [59]

В то же время высокая концентрация роданидов в растворе служит быстрому связыванию гидроксильных радикалов по реакциям:



Константа скорости первой стадии данного процесса составляет $1 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с), что полностью подавляет радикальные процессы с участием гидроксильного иона, пока роданид не израсходован. Полагая для оценки вероятность генерации гидроксила при окислении фенола озоном как 20% [110], получим, что при окислении всего фенола (0.4 мМ) будет израсходовано только 0.08 мМ роданидов, что значительно меньше значения из таблицы 10.

Благодаря влиянию роданида можно на качественном уровне объяснить некоторые другие особенности экспериментальных результатов. Сравнивая изменение в ходе озонлиза спектров поглощения фенола и оборотной воды можно найти явные отличия:

1. Для фенола растет оптическая плотность в области полосы 269 нм (окисление через дигидроксибензолы), а для оборотной воды происходит скорее превращение полосы в плечо при ~ 255 -260 нм. В присутствии катализатора полоса фенола отчасти исчезает, но появляется новая в области 260 нм.

2. Рост оптической плотности при длине волны 300 нм составляет 0.1 – 0.2 единицы (без и с катализатором соответственно), а для оборотной воды – 0.4 (при меньшей концентрации фенола). Присутствие катализаторов делает данный рост значительно менее выраженным для оборотной воды.

Данные различия объяснимы тем, что окисление фенола озоном может приводить к генерации гидроксильных радикалов, если он выходит из клетки и не реагирует с феноксильным радикалом [56]. Без сильных радикальных ингибиторов вышедшие из клетки гидроксилы далее окисляют молекулы фенола приводя к дигидроксибензолам, а успевшие прореагировать с феноксильным радикалом – к муконовой кислоте и продуктам ее озонлиза. Соответственно,

присутствие роданида меняет основное направление реакции на образование муконовой кислоты, поглощающей свет при $\lambda > 300$ нм. Изменение в области длин волн 250-270 нм скорее связаны с окислением уже имеющегося в оборотной воде гидрохинона в бензальдегид.

Наличие роданида объясняет также и более слабый эффект от введения катализатора на скорость окисления фенола в случае оборотной воды по сравнению со стандартным раствором.

Предполагая аддитивность действия фенола и катализатора, оценим эффективные константы собственно каталитического окисления по разности наблюдаемых констант в присутствии и отсутствии катализатора. Для порядков реакции, отличных от первого их приводили к первому домножая на нужное количество начальных концентраций и стехиометрический коэффициент. Результаты приведены в таблице.

Таблица 10 – Оцененные эффективные константы собственно каталитического окисления в условиях эксперимента

Способ синтеза	Для стандартного раствора фенола		Оборотная вода
	По k_1	по фотометр. реакции	по фотометр. реакции
Гидротермальный	0.16	0.20	0.034
Оксалатный	0.29	0.34	0.30

Можно отметить, что для феррита цинка оксалатного синтеза принципиальных различий эффективных констант каталитического окисления не возникает (отличия могут быть связаны, в том числе, с точностью приведения к одной размерности). Для феррита цинка гидротермального синтеза реакция в оборотной воде ускоряется явно хуже (почти на порядок величины), чем для стандартного раствора. Вероятные причины могут включать большую гидрофобность поверхности, связанную с меньшим числом гидроксильных групп,

приводящую к сильной адсорбции гидрофобных компонентов оборотной воды, затрудняющих образование гидроксильных радикалов; другой тип реакционных центров. Второй вариант объяснения основан на содержании в оборотной воде большого количества роданид-ионов, образующих комплексы с ионами железа и цинка в водном растворе (логарифмы констант устойчивости для монолигандного комплекса 0.95, 3.03 и 1.7 для ионов Fe (II) и (III) и Zn (II) соответственно). Кислородные вакансии на поверхности могут играть роль как реакционных центров генерации гидроксильных радикалов из озона, так и центров адсорбции роданид-ионов, что будет давать заметное замедление в случае их присутствия в растворе.

4.5. Выводы к главе 4

1. С точки зрения УФ-вид спектроскопии озонолиз фенола является двухстадийной реакцией, промежуточными продуктами которой является смесь бенздиолов, хинонов и муконовой кислоты. Их соотношения изменяются при использовании катализатора феррита цинка.

2. Эффективные константы скорости первой стадии выше, чем второй, причем введение катализатора в количестве 0.1 г на 50 мл раствора приводит к почти 3-х кратному росту наблюдаемой константы скорости 1-й стадии.

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

4. Присутствие в оборотной воде свободного аммиака и солей аммония, приводящее к буферным свойствам, объясняет повышенную скорость окисления фенола по сравнению со стандартным раствором. Присутствие тиоцианатов объясняет преимущественное образование муконовой кислоты в качестве промежуточного продукта.

5. Каталитический эффект феррита цинка в случае оборотной воды менее выражен, чем для стандартного раствора фенола из-за ингибирующего действия тиоцианатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цикл исследований, выполненный в диссертационной работе можно резюмировать в виде следующих **основных результатов и выводов**:

1. Изотермы адсорбции магнитных активированных углей на основе БАУ-А по отношению к фенолу и нитробензолу описываются уравнением Дубинина-Радushкевича. 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 озonoлиза 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 озonoлиза. Показано, что спектрально различимый промежуточный продукт не является индивидуальным химическим соединением. Оценены эффективные константы первого порядка первой стадии озonoлиза: 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.

Проведенное исследование показывает перспективность использования ферритов в процессах водоочистки, оставляя и ряд нерешенных вопросов:

1. Магнетит является ферритом, окисляющимся в присутствии воздуха, из-за наличия ионов железа в двухвалентном состоянии, что накладывает ограничения на процесс получения магнитных адсорбентов и условий их эксплуатации. В частности синтез и использование не могут осуществляться при повышенных температурах в окислительной (воздушной в том числе) атмосфере. Возможна замена магнетита другими ферритами, в частности ферритом меди, которые стабильны к окислению, что может потребовать изменения процедуры синтеза.

2. Исследование озонолиза фенола в присутствии ферритов методами УФ-вид спектроскопии не позволяет получить кинетические зависимости для индивидуальных соединений. Тем же грешит и использованная в настоящей работе фотометрическая методика определения фенола с 4-аминоантипирином. Применение хроматографических методов – естественный путь развития с детальным определением путей деградации фенола.

3. Для практического применения рассмотренных в работе подходов каталитического озонолиза необходимы исследования процесса в проточном реакторе. Конкретно для озонолиза оборотной воды важно также отслеживать концентрации остальных загрязнителей, в особенности подвергающихся

озонолизу хуже фенола и полиароматических углеводородов: пиридина, тиоцианатов, цианидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao, X. High-performance magnetic carbon materials in dyere moval from aqueous solutions / X. Gao, Y. Zhang, Y. Dai, F. Fu // Journal of Solid State Chemistry. – 2016. –Vol. 239. – P. 265–273.
2. Pangy, S. C. Synthesis and Characterization of Magnetite/Carbon Nanocomposite Thin Films for Electrochemical Applications / S. C. Pangy, W. H. Khoh, S. F. Chin // J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 27, No. 10. – P. 873-878.
3. Патент и изобретение РФ № 2626363 RU. Способ получения магнитного композиционного сорбента дляочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов / Д.А. Харлямов, Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин; заявл. 21.06. 2016, опубл. 26.07.2017.
4. Patent US 9011695. Porous magnetic sorbent / A.A. Azizov, M.A. Sulaiman, V.M. Akhmadov, R.M. Alosmanov, I.A. Bunyad-Zadeh, A.M. Magerramov; Filed on Jun. 21, 2011, publ. Jun. 3, 2013.
5. Patent WO 2015/177710 Amphiphilic magnetic nanoparticles and aggregates to remove hydrocarbons and metal ions and synthesis thereof / D. Moscatelli, M. Masi, R.M. Pesce. Filed on May 18, 2015, publ. May 20, 2014.
6. Патент РФ 2547496. Магнитный композиционный сорбент / К.А. Кыдралиева, А.А. Юрищева, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева, С.И. Помогайло, Н.Д. Голубева. Дата подачи заявки: 10.07.2012, Дата публикации заявки: 20.01.2014 Бюл. № 2.
7. Tamjidi, S. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study/ S. Tamjidi, H. Esmaeili, B.K. Moghadas // Mater. Res. Express. - 2019 – V. 6. – P. 102004.
8. Kazemi, E. Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole/magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes for simultaneous solid-phase microextraction of cadmium and lead, International Journal of Environmental Analytical Chemistry / E. Kazemi, Sh. Dadfarnia, A. M. H. Shabani, P. S. Hashemi // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2017. – Vol. 97, No. 8. – P. 743-755.

9. Sedghi, R. Novel magnetic ion-imprinted polymer: an efficient polymeric nanocomposite for selective separation and determination of Pb ions in aqueous media / R. Sedghi, B. Heidari, S. Kazemi // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2018. – Vol. 25. – P. 26297–26306.
10. Zhang, Ch. Efficient removal of heavy metal ions by thiol-functionalized superparamagnetic carbon nanotubes / Ch. Zhang, J. Sui, J. Li, Y. Tang, W. Cai // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 210. – P. 45–52.
11. Chen, D. MOF-derived magnetic porous carbon-based sorbent: Synthesis, characterization, and adsorption behavior of organic micropollutants /D. Chen, C. Chen, W. Shen, H. Quan, Sh. Chen , Sh. Xie , X. Luo , L. Guo // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – Vol. 28, No. 7. – P. 1769–1779.
12. Manoochehri, M. A Nanocomposite Based on Dipyrldylamine Functionalized Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes for Separation and Preconcentration of Toxic Elements in Black Tea Leaves and Drinking Water / M. Manoochehri, L. Naghibzadeh // *Food Anal. Methods*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1777–1786.
13. Youfang Huang, Jinghe Peng, Xiaojia Huang. One-pot preparation of magnetic carbon adsorbent derived from pomelo peel for magnetic solid-phase extraction of pollutants in environmental waters // *Journal of Chromatography A*. – 2018. – V. 1546. - P. 28–35.
14. Zhao, W. Preparation and characteristics of a magnetic carbon nanotube adsorbent: Its effcient adsorption and recoverable performances / W. Zhao, Y. Tian, X. Chu, L. Cui, H. Zhang, M. Li, P. Zhao // *Separation and Purifcation Technology*. - 2021. – V. 257. – P. 117917.
15. Kefeni, K. K. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review / K. K. Kefeni, B. B. Mamba, T. A. M. Msagati. // *Separation and Purification Technology*. – 2017. -Vol. 188. - P. 399–422.
16. Zubrik, A. Mechanochemically Synthesised Coal-Based Magnetic Carbon Composites for Removing As(V) and Cd(II) from Aqueous Solutions / A. Zubrik, M.

Matik, M. Lovás, Z. Danková, M. Kaňuchová, S. Hredzák, J. Briančin, V. Šepelák // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – P. 100.

17. Reynel-Ávila H. E., Engineered Magnetic Carbon-Based Adsorbents for the Removal of Water Priority Pollutants: An Overview / H. E. Reynel-Ávila, K. I. Camacho-Aguilar, A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, H. A. González-Ponce, R. Trejo-Valencia. // *Adsorption Science & Technology*. - Vol. 2021, Article ID 9917444, P. 41.

18. Le, V. Th. One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. / V. Th. Le, Thi K. N. Tran, D. L. Tran, H. S. Le, V. D. Doan, Q. D. Bui, H. Th. Nguyen // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 40, No. 12. – P. 1761-1776.

19. Kurmangazhi, G. Preparation of Dispersed Magnetite–Bentonite Composites and Kazcaine Adsorption on Them. / G. Kurmangazhi, S. M. Tazhibayeva, K. B. Musabekova, I. S. Levin, M. S. Kuzin, L. E. Ermakova, V. K. Yu // *Colloid J.*, – 2021. – Vol. 83, No. 3. – P. 343–351.

20. Hermanek M. Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases / M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, O. Schneeweiss // *J. Mater. Chem.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1273–1280.

21. Каленский, А.В. Получение магнитных углеродных материалов при разложении солей железа, нанесенных на пористую углеродную матрицу / А.В. Каленский, А.А. Звеков, А.Н. Попова, В.А. Ананьев, О.В. Гришаева // *Журнал прикладной химии*. - 2021. - Т. 94, №. 4. - С. 491-495.

22. Е.С. Ушакова, Е.А. Сунчугашева, А.Г. Ушаков. Влияние природы магнетита на процесс получения и свойства магнитных углеродных сорбентов // *Вестник КузГТУ*. – 2019. – №2. – С. 77-86.

23. Zhang, F. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater / F. Zhang, C. Wei, Y. Hu, H. Wu // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – Vol. 156, Part 2. – P. 625-635.

24. Toledo-Antonio, J.A. Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of

1-butene / J.A. Toledo-Antonio, N. Nava, M. Mart'inez, X. Bokhimi // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – Vol. 234. – P. 137–144.

25. Ivanova, N.M. Electrochemical Synthesis of Fe–Cu Composites Based on Copper(II) Ferrite and Their Electrocatalytic Properties / N.M. Ivanova, E.A. Soboleva, Ya. A. Visurkhanova, Z. Muldakhmetov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 56, No. 7. – P. 533–543.

26. Семченко, В.В. Синтез и каталитические свойства наноразмерного феррита цинка / В. В. Семченко, Н. П. Шабельская, Я. А. Кузьмина // *ADVANCES IN CURRENT NATURAL SCIENCES*. – 2018. – № 4. – С. 36-41.

27. Sharma, R.K. Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite spinel powders by homogeneous precipitation method / R.K. Sharma, R. Ghose // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 14684–14691.

28. Gharagozlou, M. Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles / M. Gharagozlou, R. Bayati. // *Superlattices and Microstructures*. – 2015. – Vol. 78. – P. 190–200.

29. Naseri, M. G. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method / M. G. Naseri, E. B. Saion, M. Hashim, A. H. Shaari, H. A. Ahangar// *Solid State Communications*. – 2011. – Vol. 151. – P. 1031–1035.

30. Hoque, S. M. Synthesis and characterization of ZnFe_2O_4 nanoparticles and its biomedical applications / S. M. Hoque, Md. S. Hossainc, Sh. Choudhury, S. Akhter, F. Hyder. // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 162. – P. 60–63.

31. Tadjarodi, A. Innovative one pot synthesis method of the magnetic zinc ferrite nanoparticles with a superior adsorption performance / A. Tadjarodi, M. Salehi, M. Imani. // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 152. – P. 57–59.

32. Jiang, H. Nano ferrites (AFe_2O_4 , A = Zn, Co, Mn, Cu) as efficient catalysts for catalytic ozonation of toluene / H. Jiang, X. Xu, R. Zhang, Y. Zhang, J. Chen, F. Yang. // *RSC Advances* – 2020. – Vol. 10. – P. 5116–5128.

33. Ren, Y. Catalytic ozonation of di-n-butyl phthalate degradation using manganese ferrite/reduced graphene oxide nanofiber as catalyst in the water / Y. Ren,

H. Zhang, H. An, Y. Zhao, J. Feng, L. Xue, T. Luan, Zh. Fan. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. – 526. – P. 347–355.

34. Pang, Ch.K. Metal ferrites nanoparticles for catalytic and photocatalytic ozonation in wastewater treatment: a review / Ch.K. Pang, C.G. Joseph, Y.Y. Farm, J.A. Gansau, S.H. Teo, Y.H. TaufiqYap, R.K. Liew. // Environmental Chemistry Letters. – 2023. – Vol. 21. – P. 2953–2993.

35. Qi, F. Comparison of phenacetin degradation in aqueous solutions by catalytic ozonation with CuFe_2O_4 and its precursor: Surface properties, intermediates and reaction mechanisms / F. Qi, W. Chu, B. Xu. // Chemical Engineering Journal. – 2016. – Vol. 284. – P. 28–36.

36. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1988, 464 с.

37. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции / Я. Де Бур. — М.; Л.: ИЛ, 1962. — 290 с.

38. Ungiwr, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum / I. Ungiwr // J Amer. Chem. Soc. – 1918. – Vol 40. – P. 1361.

39. H. C. Van Ness. Adsorption of Gases on Solids. Review of Role of Thermodynamics// Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1969. – Vol. 8, No.3. – P. 464–473.

40. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / Н. А. Клименко, Т. М. Кливченко, И. Г. Рода – Л.: Химия, – 1990. – 51 с.

41. Грет С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. — М.: Мир, 1970. – 408 с.

42. Qu, J. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. / J. Qu // J. Environ. Sci. – 2008. – Vol. 20. – P. 1–13.

43. Zhang, Y. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment / Y. Zhang, B. Wu, H. Xu, H. Liu, M. Wang, Y. He, B. Pan // NanoImpact. – 2016.— Vol. 3. – P. 22–39.

44. Chun, J. Magnetite/mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. / J. Chun, H. Lee, S-H. Lee, S-W. Hong, J. Lee, C. Lee, J. Lee / – 2012. – Vol. 89. – P. 1230-1237.
45. Reddy, D. H. K. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions / D. H. K. Reddy, S.-M. Lee // Adv. Colloid Interface Sci. – 2013. – Vol. 201. – P. 68–93.
46. Zhang, Q. Arsenate Removal from Aqueous Media by Nanosized Hydrated Ferric Oxide (HFO)-Loaded Polymeric Sorbents: Effect of HFO Loadings / Q. Zhang, B. Pan, W. Zhang, B. Pan, Q. Zhang, H. Ren // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47. – P. 3957–3962.
47. Möller, T. Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media/ T. Möller, P. Sylvester // Water Res. –2008. – Vol. 42. – P. 1760–1766.
48. Sarkar, S. Use of Arsen Xnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent / S. Sarkar, L.M. Blaney, A. Gupta, D. Ghosh, A.K. Sen Gupta // React. Funct. Polym. – 2007. – Vol. 67. – P. 1599–1611.
49. Tolmacheva, V. V. Magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for the extraction and preconcentration of organic compounds / V. V. Tolmacheva, V. V. Apyari, E. V. Kochuk, S. G. Dmitrienko // J. Anal. Chem. – 2016. – Vol. 71. – P. 321–338.
50. Zemskova, L. New Chitosan/Iron Oxide Composites: Fabrication and Application for Removal of Sr^{2+} Radionuclide from Aqueous Solutions / L. Zemskova, A. Egorin, E. Tokar, V. Ivanov, S. Bratskaya // Biomimetics. –2018. – Vol. 3. – P. 39.
51. Sarkar, S. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications / S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A.K. SenGupta // J. Nanoparticle Res. – 2012. – Vol. 14. – P. 715.
52. Pastukhov, A.V. Structure and sorption properties of hypercrosslinked polystyrenes and magnetic nanocomposite materials based on them. / A.V. Pastukhov, V.A. Davankov, V.V. Volkov, S. V. Amarantov, K. I. Lubentsova // J. Polym. Res. – 2014. – Vol. 21. – P. 406.

53. Li, X.-S. Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation / X.-S. Li, G.-T. Zhu, Y.-B. Luo, B.-F. Yuan, Y.-Q. Feng // *Trend. Anal. Chem.* – 2013. – Vol. 45. – P. 233–247.
54. He, J. Magnetic separation techniques in sample preparation for biological analysis: a review/ J. He, M. Huang, D. Wang, Z. Zhang, G. Li // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2014. – Vol. 101. – P. 84–101.
55. Xu, P. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review / P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, Z.F. Liu // *Sci. Total Environ.* – 2012. – Vol. 424. – P. 1–10.
56. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974, 322 с.
57. Hoigne, J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I non - dissociating organic compounds / J. Hoigne, H. Bader // *Water Research.* – 1983. – Vol. 17. – P. 173–183.
58. Hoigne, J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II dissociating organic compounds / J. Hoigne, H. Bader // *Water Research.* – 1983. – Vol. 17. – P. 185–194.
59. Hoigne, J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III inorganic compounds and radicals / J. Hoigne, H. Bader, W. R. Haag, J. Staehelin // *Water Research.* – 1985. – Vol 19, No. 8 – P. 993–1004.
60. Forni, L. Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution / L. Forni, D. Bahnemann, E. J. Hart. // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1982. – Vol. 86, No. 2, – P. 255–259.
61. Б. Г. Ершов и П. А. Морозов. Кинетика разложения озона в воде, влияние pH и температуры // *Журнал физической химии.* - 2009 – Т. 83, № 8. – С. 1295–1299.
62. Glaze, W. H. Reaction Products of Ozone: A Review / W. H. Glaze // *Environmental Health Perspectives.* – 1986. – Vol. 69 – P. 151–157.
63. Zhang, T. Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship / T. Zhang, C. Li,

J. Ma, H. Tian, Z. Qiang// *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 82. - P. 131–137.

64. Roig, B. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy / B. Roig, C. Gonzalez, O. Thomas // *Spectrochimica Acta Part A*.- 2003. – V. 59. - P. 303–307.

65. Poznyak, T. Degradation of Aqueous Phenol and Chlorinated Phenols by Ozone / T. Poznyak, J. Vivero // *Ozone: Science and Engineering*. – 2005. – V. 27, No. 6. - P. 447–458.

66. Zazo, J. A. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent / J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriáñez. // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – V. 39. - P. 9295–9302.

67. Леванов, А. В. Термодинамические и кинетические параметры растворимости озона в воде / А. В. Леванов, О. Я. Исайкина, В. В. Лунин // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93, № 7. – С. 986–991.

68. Zhang, F. Mechanistic evaluation of ferrite AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation / F. Zhang, C. Wei, K. Wu, H. Zhou, Y. Hu, S. Preis // *Applied Catalysis A, General*. – 2017. – V. 547. - P. 60–68.

69. Ziwei, Y. Mechanism of ozone catalysis by transition metal hydroxyl oxides: From reactive oxygen species to surface structural hydroxyl / Y. Ziwei, W. Zhe, W. Shaopo, Y. Jingjie, L. Chen, C. Jing // *Desalination and Water Treatment*. – 2024. – V. 320. – P. 100823.

70. Zhang, T. Catalytic ozonation not relying on hydroxyl radical oxidation: A selective and competitive reaction process related to metal-carboxylate complexes / T. Zhang, J.-Ph. Croué. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 144. - P. 831–839.

71. Zhang, T. A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical-related catalytic ozonation with ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water / T. Zhang, W. Li, J.-Ph. Croué. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. - V. 121–122. - P. 88–94.

72. Шаскольская М. П. Кристаллография. — М.: Высшая школа, 1984.

73. Новиков, И.И. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И. И. Новиков, К. М. Розин – М.: Металлургия, 1990.
74. Чупрунов, Е.В. Кристаллография / Е. В. Чупрунов, А. Ф. Хохлов. – М.: Изд-во МГУ, 2004.
75. Елифанов Г. И. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, 1977.
76. de Oliveira, R. C. Role of Surfaces in the Magnetic and Ozone Gas-Sensing Properties of ZnFe_2O_4 Nanoparticles: Theoretical and Experimental Insights / R. C. de Oliveira, R. A. P. Ribeiro, G. H. Cruvinel, R. A. C. Amoresi, M. H. Carvalho, A. J. A. de Oliveira, M. C. de Oliveira, S. R. de Lazaro, L. F. da Silva, A. C. Catto, A. Z. Simões, J. R. Sambrano, E. Longo. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – P. 4605–4617.
77. Chen, D. MOF-derived magnetic porous carbon-based sorbent: Synthesis, characterization, and adsorption behavior of organic micropollutants / D. Chen, C. Chen, W. Shen, H. Quan, Sh. Chen, Sh. Xie, X. Luo, L. Guo // Advanced Powder Technology.- 2017. – V. 28. – P. 1769–1779.
78. Звеков, А.А. Адсорбционные свойства магнитного активированного угля / А.А. Звеков, А.В. Каленский, Е.С. Помесячная, Д.А. Севостьянов, Ю.Н. Дудникова // В сборнике: Перспективные технологии и материалы. Материалы Международной научно-практической конференции. Севастополь, 2022. С. 75-77.
79. Kalenskii, A. The adsorption performance of porous activated carbons prepared from iron (II) precursors precipitated on the porous carbon matrix thermolysis / A. Kalenskii, A. Ivanov, D. Sevostyanov, A. Zvekov, A. Krechetov // Magnetochemistry. – 2023. – Т. 9, № 6. – С. 151.
80. Шакмарева, В. А. Магнитный активированный уголь на основе АГ-3 / В. А. Шакмарева, К. Е. Захарова, А. В. Иванов // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации»: материалы XII Инновационного конвента (Кемерово, 2024 г.). Кемерово. – 2024. – С. 381–382.
81. Morris, R. V. Spectral and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetite (Fe_3O_4), Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), and Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). / R. V. Morris, H. V. Lauer Jr., Ch.

A. Lawson, E. K. Gibson Jr., G. A. Nace, Ch. Stewart // J. Geophys. Res. – 1985. – Vol. 90 – P. 3126–3144.

82. Берштейн, И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский. - Л.: Химия, 1975.

83. Фазылова, Г.Ф. Сорбционные параметры производных фенолов на различных углеродных материалах / Г.Ф. Фазылова, Э.Р. Валинурова, Р.М. Хатмуллина, Ф.Х. Кудашева // Сорбционные и хроматографические процессы - 2013. - Т. 13, Вып. 5. – С. 728-735.

84. Хохлова, Т.Д. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной саже / Т.Д. Хохлова, Ле Тхи Хиен. // Вестник Моск. университета. Серия 2. Химия. – 2007. - Т. 48, № 3. - С. 157-161.

85. Краснова, Т.А. Использование активных углей в процессах водоподготовки и водоотведения / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, М.П. Кирсанов // Техн. и технология пищ. произв. - 2012. - № 3. – С. 1 – 11.

86. Новикова, Л.А. Высокодисперсные ферриты кобальта и цинка в качестве сорбентов тяжелых металлов из водной среды / Л. А. Новикова, Е. В. Томина, О. Н. Молчанова, Е. А. Жукова, А. В. Дорошенко // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 67-69.

87. Миронович, А.Ю. Исследование магнитных и структурных свойств ферритов $BaFe_{12} - xCu_xO_{19}$, полученных методом гидротермального синтеза / А.Ю. Миронович, В.Г. Костишин, Х. Аль-Хафаджи, Е.С. Савченко, В.А. Астахов, А.И. Риль // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90, № 9. – С. 39–47.

88. Корчуганова, К. А. Адсорбент для очистки сточных вод / К. А. Корчуганова, Н. Н. Ильякова, Е. В. Галкина, А. В. Каленский // Вода: химия и экология. – 2023. – № 12. – С. 19-27.

89. Шерстюк, Д.П. Технология получения $ni-zn-co$ ферритов со структурой шпинели / Д.П. Шерстюк, А.Ю. Стариков, В.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов, Д.А. Винник // Вестник Южно-уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 35-41.

90. Звеков, А.А. Применение каталитического озонлиза для очистки оборотных вод коксохимических производств / А. А. Звеков, А. В. Каленский, К. А. Корчуганова, А.В. Иванов, А.Б. Гордиенко // Кокс и химия. – 2025. – № 10. – С. 21–26.

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

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

93. Каленский, А. В. Исследование озонлиза фенола в присутствии феррита цинка методом УФ вид спектроскопии / А. В. Каленский, А. А. Звеков, К. А. Корчуганова, А. В. Иванов, В. М. Пугачев, В. А. Качурин, И. М. Чиркова // Углекислотная 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.

94. Качурин, В. А. Применение феррита цинка в качестве катализатора озонлиза / В. А. Качурин, А. В. Иванов // 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.

95. Акулова, И. А. Способы получения феррита цинка / И. А. Акулова, А. В. Иванов // 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.

96. Lisníková, S. Nickel–iron and zinc–iron bimetal oxalates: preparation, characterization and thermal decomposition to spinel ferrites / S. Lisníková, P. Novák, J. Kopp // *Chemical Papers*. – 2024. – Vol. 78. – P. 1–12.
97. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition – Wiley. – 2004. – P. 368.
98. Антонова, Т.В. К вопросу о точности спектрофотометрических оценок суммарного содержания фенолов / Т. В. Антонова, В. И. Вершинин, В. А. Иванова, П. В. Шилигин. // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 343–349.
99. Кауфман, А. А. Технология коксохимического производства / А. А. Кауфман, Г.Д. Харлампович. – Екатеринбург: ВУХИН-НКА. 2005. С. 271–285.
100. Хисматуллин, Д. Д. Особенности очистки сточных вод коксохимического производства / Д. Д. Хисматуллин, И. В. Невolina // *Система управления экологической безопасностью : сборник трудов XVII международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 19-20 мая 2023 г.)*. Екатеринбург: УрФУ. 2023. С. 190–194.
101. Невolina, И. В. Обзор свойств и особенностей биодеструкции загрязнителей сточных вод КХП / И. В. Невolina, Т. М. Сабирова // *Кокс и химия*. – 2024. – Т. 67, № 12. – С. 62–73.
102. Невolina, И. В. Лаборатория очистки сточных вод и утилизации отходов коксохимического производства АО «ВУХИН»: история и современность / И. В. Невolina, Н. А. Рязанцева, Ю. В. Бибяева // *Кокс и химия*. – 2021. – №3. – С. 105–111.
103. Власов, В. В. Технология очистки воды методом озонифильтрации / В. В. Власов // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. – 2018. – № 8 (128). – С. 38-41.
104. Жирнов, Б. С. Исследование адсорбции фенола на различных активированных углеродных материалах / Б. С. Жирнов, А. В. Сусликов, Ф. Р. Муртазин, Ф. Р. Опарина // *Кокс и химия*. – 2023. – Т. 66, № 1. – С. 45–50.

105. Корчуганова, К. А. Получение феррита меди и оценка его применимости для каталитической очистки воды / К. А. Корчуганова, С. А. Яковлев, А. А. Звекон, В. М. Пугачев // Вода: химия и экология. – 2024. – № 3. – С. 18-26.
106. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1978 г., С. 261.
107. Stalin, T. Spectral characteristics of ortho, meta and para dihydroxy benzenes in different solvents, pH and β -cyclodextrin / T. Stalin, R. Anitha Devi, N. Rajendiran. // Spectrochimica Acta Part A 61 (2005) 2495–2504.
108. Mizuno, S. Microbial production of cis, cis-muconic acid from benzoic acid / S. Mizuno, N. Yoshikawa, M. Seki, T. Mikawa, Y. Imada. // Appl Microbiol Biotechnol (1988) 28: P. 20–25.
109. 1,4-Benzoquinone // PhotochemCAD : [site]. – URL: <https://www.photochemcad.com/databases/common-compounds/quinones/14-benzoquinone> (date of access: 18.12.2025). – Text : electronic.
110. Mvula, E. Ozonolysis of phenols in aqueous solution / E. Mvula, C. von Sonntag // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2003. – Vol. 1. – P. 1749–1756.
111. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
112. Neta, P. Rate Constants for Reactions of Phenoxy Radicals in Solution / P. Neta, J. Grodkowski. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2005 – Vol. 34, No. 1 – P. 109–199.
113. Болдырев, В. В. Реакционная способность твердых веществ / В. В. Болдырев. – Новосибирск: Издательство СО РАН. – 1997. – 384 с.
114. Jensen, J. N. Chemical Oxidation of Thiocyanate Ion by Ozone / J. N. Jensen, Y.-J. Tuan // Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association. - 1993. – Vol. 15, No 4. – P. 343–360.
115. Tekle-Rottering, A. Ozonation of pyridine and other N-heterocyclic aromatic compounds: Kinetics, stoichiometry, identification of products and elucidation of pathways / A. Tekle-Rottering, E. Reisz, K. S. Jewell, H. V. Lutze, T. A. Ternes, W. Schmidt, T. C. Schmidt. // Water Research. – 2016. – V. 102. - P. 582–593.