

УДК 54-44;544.478-03

*О.Ю. Макидо, Ю.Г. Медведевських, Г.І. Хованець***ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО НА ПОВЕРХНІ КАТАЛІЗАТОРА ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОНКА» ДЛЯ СИСТЕМИ ФЕНТОНА****Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
м. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна**

Одним з ефективних методів очищення стічних вод від органічних забруднювачів є каталітичне окиснення органічних речовин, зокрема, методом Фентона. При використанні гетерогенних каталізаторів у процесі Фентона на результативність окиснення впливають адсорбційні властивості каталізатора. В даній роботі методом спектрофотометричного аналізу вивчено кінетику адсорбції барвника метиленового синього із водних розчинів різної концентрації на поверхні синтезованого наноструктурованого магніточутливого каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ та досліджено кінетичні параметри процесу. Каталізатор типу «ядро–оболонка» на основі CoMnO_2 має магніточутливе ядро з фериту кобальту, покрите захисним шаром пористого SiO_2 , на поверхні якого розміщені кластери з оксидів кобальту та мангану (каталітичні центри). Процес адсорбції метиленового синього з водного розчину можна розглядати як квазіхімічний процес витіснення молекулами барвника молекул розчинника з адсорбційного шару. Рівноважний стан описується рівнянням Ленгмюра, в якому ефективна константа адсорбції є відношенням констант рівноваги ленгмюрівської взаємодії барвника та розчинника з активним центром адсорбенту. Визначено граничну адсорбцію метиленового синього та адсорбційну константу, що характеризує спорідненість барвника до поверхні каталізатора. Розраховано питому площу каталізатора за умови відомої посадкової площини молекули барвника. Визначено вплив адсорбційних властивостей каталізатора на ефективність процесу Фентона.

Ключові слова: каталізатор типу «ядро–оболонка», метиленовий синій, система Фентона, кінетика, адсорбція.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-133-6-91-98

Вступ

Забруднення стічних вод органічними барвниками та пігментами є серйозною проблемою через їх токсичність та складність знебарвлення і розкладу. Одним з ефективних методів очищення стічних вод від таких забруднювачів є каталітичне окиснення органічних речовин до діоксиду вуглецю [1]. Застосування для цих цілей пероксиду водню дає можливість здійснювати процес за атмосферного тиску та низьких температур (нижче 100°C), а сам перекис водню відноситься до недорогих та екологічних реагентів. Одним з основних каталітичних процесів для окиснення органічних сполук є процес Фентона, що базується на утворенні активних гідроксильних радикалів в результаті взаємодії H_2O_2 з

іонами перехідних металів. Ці гідроксильні радикали характеризуються високими окисними потенціалами (за різними літературними даними 2,73–3,06 В) [2–4] та ініціюють радикальні ланцюгові реакції, що приводять до глибокого окиснення органічних сполук [5].

Часто в реакціях окиснення Фентона як ефективні гомогенні каталізатори використовуються розчинні солі заліза. Однак застосування цих солей вимагає додаткового етапу в процесі очищення стічних вод, а саме – вилучення іонів металу у вигляді дрібнодисперсних нерозчинних сполук після окиснення. Це вимагає додаткових стадій відстоювання та сепарації, що значною мірою можуть впливати на тривалість та вартість процесу очищення [6].

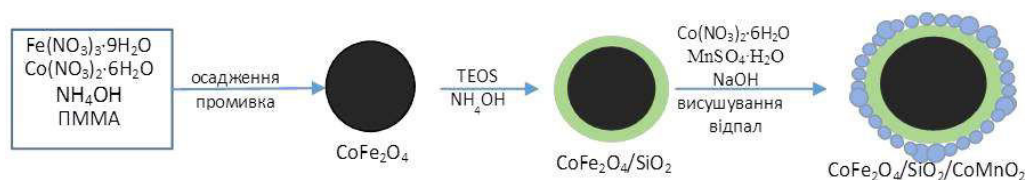


Рис. 1. Узагальнена технологічна схема одержання частинок $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$

Позбутися цього недоліку можливо за умови використання у процесі Фентона гетерогенних каталізаторів. В таких гетерогенних каталітичних системах активні центри – атоми перехідних металів – знаходяться на поверхні каталізатора, що не обмежує доступ реагентів до них і одночасно спрощує процес вилучення каталізатора по завершенні процесу [7]. Відомі роботи з виготовлення нанесених каталізаторів, в яких носіями для каталітичних центрів використовуються оксид алюмінію, оксид кремнію, мезопористе вугілля, цеоліти, а каталітичними центрами слугують сполуки заліза, міді, мангану, церію, кобальту, срібла, що проявляють високу активність в реакціях окиснення органічних сполук [1,8,9].

Однією з головних характеристик каталізаторів є площа поверхні контакту, збільшення якої досягається зменшенням розміру частинок, що значно ускладнює їх відділення з розчину. Для вирішення задачі легкого та повного вилучення каталізатора з реакційного об'єму запропоновано створення каталітичних систем на основі нанодисперсних порошоків змішаних оксидів металів, що характеризуються магнітними властивостями.

Також для підвищення ефективності процесу Фентона авторами [10–12] як носій каталітичних центрів запропоновано використовувати високопористий SiO_2 , що приводить до покращення адсорбційних властивостей каталізатора. За таких умов зростання концентрації реагентів навколо каталітичних центрів в результаті адсорбції впливає на ефективність процесу Фентона.

Виходячи з представлених вимог щодо каталізаторів для системи Фентона в процесах очищення стічних вод від органічних забруднювачів, нами були розроблені наноструктуровані магніточутливі каталізатори типу «ядро–оболонка» на основі CoMnO_2 . Ці каталізатори мають магніточутливе ядро з фериту кобальту (CoFe_2O_4), покрите захисним шаром пористого SiO_2 , на поверхні якого розміщені кластери з оксидів кобальту та мангану (CoMnO_2), що мають значення каталітичних центрів.

Метою роботи є дослідження адсорбційної здатності синтезованого каталізатора

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ на прикладі адсорбції барвника метиленового синього (МС) з водного розчину та дослідження кінетичних параметрів процесу.

Експериментальна частина

Наноструктуровані магніточутливі каталізатори $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ були одержані за багатостадійною технологією, яка відбувається у три етапи (рис. 1):

- синтез частинок CoFe_2O_4 , які утворюють магніточутливе ядро;
- нанесення стабілізуючого шару кремнезему золь-гель методом;
- формування зовнішнього шару CoMnO_2 , який проявляє каталітичні властивості.

Як модельний органічний забруднювач був використаний барвник метиленовий синій “х.ч.”, хімічна формула $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NSCl}$; молярна маса 373,9 г/моль. На рис. 2 показана його структурна формула.

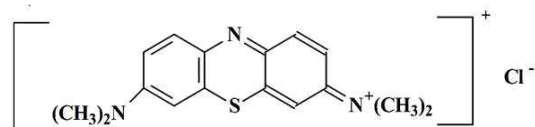


Рис. 2. Структурна формула барвника метиленового синього

Дослідження проводились за наступних умов: до 5 мл модельного розчину з визначеною початковою концентрацією МС додавали 10 мг каталізатора (як сорбент). Процес протікав при постійному перемішуванні за кімнатних температур. Відбір проб проводили за допомогою магнітної сепарації через визначені проміжки часу до встановлення рівноваги.

Аналіз розчинів на вміст барвника виконували за величиною оптичної густини розчину на довжині хвилі 620 нм з використанням спектрофотометра Spекol 11. Концентрацію барвника розраховували за стандартними калібрувальними графіками, що були побудовані за результатами вимірювань оптичної густини модельних розчинів із різними концентраціями МС.

Кінетику та рівноважний стан адсорбції метиленового синього композитом досліджували для водних розчинів з різною початковою кількістю барвника ($2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Результати та обговорення

На рис. 3 наведені кінетичні криві адсорбції МС за різних вихідних концентрацій барвника у розчині.

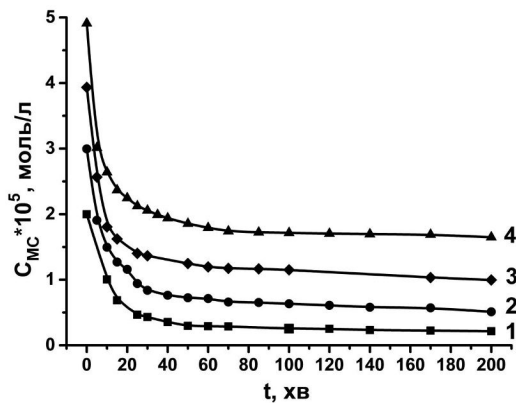


Рис. 3. Кінетичні криві адсорбції метиленового синього за різних вихідних концентрацій барвника $C_{МС}$ (моль/л): 1 – $2 \cdot 10^{-5}$; 2 – $3 \cdot 10^{-5}$; 3 – $4 \cdot 10^{-5}$; 4 – $5 \cdot 10^{-5}$

Одержані ізотерми адсорбції є класичними ізотермами Ленгмюра, для яких характерна наявність вигнутої початкової ділянки, що пов'язана із збільшенням частки зайнятих адсорбційних центрів молекулами адсорбованої речовини. Рівноважного стану система досягала протягом 30–60 хв для всіх вихідних концентрацій барвника, при цьому тривалість збільшувалась зі зростанням концентрації МС.

Ефективність адсорбції розраховували за наступним рівнянням:

$$A_{\text{эф}} = \frac{C_0 - C_{\text{рівн}}}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Величину адсорбції даного сорбенту визначали за формулою

$$\Gamma_{\text{рівн}} = \frac{(C_0 - C_{\text{рівн}}) M_{\text{МС}}}{m} \cdot V, \quad (2)$$

де C_0 та $C_{\text{рівн}}$ – вихідна та рівноважна концентрація барвника МС у розчині, моль/л; $M_{\text{МС}}$ – молярна маса барвника МС, моль/л; V – об'єм розчин, л; m – маса сорбенту, г.

Хоча ефективність адсорбції метиленового синього зі збільшенням вихідної концентрації МС в розчині спадає з 89,3% до 66,4%, але величина адсорбції при цьому зростає від 2,85 мг/г до 5,22 мг/г. Це пов'язано, ймовірно, із кількістю адсорбційних центрів, за умови насичення яких

і настає рівновага процесу адсорбція-десорбція барвника. При подальшому зростанні концентрації МС величина адсорбції зростає до свого максимуму і далі не змінюється.

Таблиця 1
Основні параметри процесу адсорбції МС на поверхні каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$

$C_0 \cdot 10^5$, моль/л	$C_{\text{рівн}} \cdot 10^5$, моль/л	$A_{\text{эф}}$, %	$\Gamma_{\text{рівн}}$, мг/г
2	0,21	89,30	2,85
3	0,57	82,95	3,98
4	1,03	74,70	4,70
5	1,65	66,44	5,22

Кінетика процесу адсорбції МС

В теорії Ленгмюра адсорбція розглядається як псевдохімічна рівноважна реакція між молекулою адсорбату та вільним адсорбційним центром на поверхні адсорбенту з утворенням комплексу. Однак адсорбцію з розчину слід розглядати як адсорбцію декількох речовин, одна з яких є розчинником. За таких умов процес адсорбції можна описувати як псевдохімічну рівноважну реакцію витиснення молекулами адсорбату молекул розчинника з адсорбційних центрів на поверхні адсорбенту:

$$\frac{dC}{dt} = kC(1 - \Theta), \quad (3)$$

де k – константа швидкості реакції; C – поточна концентрація барвника у розчині (моль/л); Θ – частка зайнятих адсорбційних центрів молекулами МС, яку можна виразити рівнянням:

$$\Theta = \frac{V(C_0 - C)}{\Gamma_0 S}, \quad (4)$$

де $V(C_0 - C)$ – кількість молів адсорбованої речовини; V – об'єм розчину, л; C_0 – початкова концентрація барвника у розчині, моль/л; $\Gamma_0 S$ – кількість адсорбційних центрів, визначених через адсорбційну ємність (Γ_0 , моль/м²) та поверхню (S , м²) адсорбенту.

Враховуючи, що для окремого експерименту величини V , Γ_0 та S є визначеними величинами, вводимо в рівняння (4) константу:

$$\Theta = A(C_0 - C), \quad (5)$$

де $A = \frac{V}{\Gamma_0 S} = \text{const}$ для даного процесу, л/моль.

Підставивши рівняння (5) в рівняння (3), після перетворення отримуємо:

$$\frac{dC}{dt} = kC(a + C), \quad (6)$$

де $a = \frac{1}{k} - C_0 = \text{const}$ для даного значення C_0 , моль/л. А

Після інтегрування та подальших перетворень рівняння гетерогенної адсорбції з розчину набуває вигляду:

$$\ln \frac{C}{a+C} + \ln \frac{a+C_0}{C_0} = a \cdot k \cdot t. \quad (7)$$

Підібравши коефіцієнт a у рівнянні (7) для кожної вихідної концентрації МС, отримуємо лінійні залежності $\ln \frac{C}{a+C} = f(t)$, за якими були визначені основні кінетичні параметри процесу (рис. 4, табл. 2).

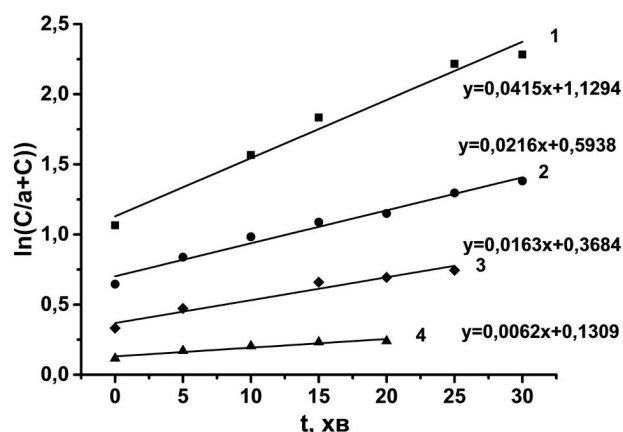


Рис. 4. Ізотерми адсорбції МС на поверхні каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ за різних вихідних концентрацій барвника $C_{\text{МС}}$ (моль/л): 1 – $2 \cdot 10^{-5}$; 2 – $3 \cdot 10^{-5}$; 3 – $4 \cdot 10^{-5}$; 4 – $5 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 2
Кінетичні параметри адсорбції МС на поверхні каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$

$C_0 \cdot 10^5$, моль/л	$k \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	$\ln \frac{a+C_0}{C_0}$	$a \cdot 10^5$, моль/л	$A \cdot 10^{-4}$, л/моль	R^2
2	1,09	1,12	3,80	1,72	0,9779
3	1,08	0,59	2,50	1,82	0,9819
4	1,05	0,36	1,55	1,80	0,9584
5	1,03	0,13	0,60	1,79	0,9264

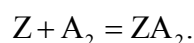
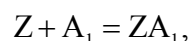
Одержані прямі для кожної вихідної концентрації барвника (рис. 4, табл. 2) мають високі коефіцієнти кореляції (R^2), що свідчить про хорошу відповідність запропонованого рівнян-

ня для опису ізотерми адсорбції МС на поверхні каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$. Параметри кінетики адсорбції для даного композиту відповідають запропонованій моделі псевдопершого порядку, відповідно до якої швидкість реакції пропорційна залишковій концентрації барвника у розчині та кількості адсорбційних центрів, зайнятих розчинником за умови, що адсорбція контролюється стадією дифузії [13].

Рівняння Ленгмюра для рівноважного стану адсорбції

Дані стосовно рівноважного стану були проаналізовані за допомогою моделі Ленгмюра, що передбачає адсорбцію моношару на поверхні, що містить кінцеву кількість адсорбційних центрів з однорідними енергіями без руху адсорбату в площині поверхні [14].

Рівноважну адсорбцію з розчину слід розглядати як псевдохімічні реакції між активними центрами адсорбенту (Z) та молекулами розчинника (A_1) та розчиненої речовини (A_2) з утворенням відповідних комплексів (ZA_1) та (ZA_2):



Оскільки всі центри адсорбенту у розчині заповнені молекулами або розчинника, або розчиненої речовини, то маємо:

$$\eta_{ZA_1} + \eta_{ZA_2} = 1, \quad (8)$$

де η_{ZA_1} та η_{ZA_2} – частка утворених комплексів адсорбент–розчинник та адсорбент–розчинена речовина.

Константи рівноваги реакцій утворення комплексів дорівнюють:

$$K_1 = \frac{\eta_{ZA_1}}{\eta_Z [A_1]}, \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{\eta_{ZA_2}}{\eta_Z [A_2]}, \quad (10)$$

де η_Z – кількість вільних центрів; $[A_1]$ та $[A_2]$ – концентрація розчинника та розчиненої речовини у розчині, відповідно.

Тоді за рівнянням (8):

$$\frac{K_1[A_1]}{\eta_{ZA_1}} = \frac{K_2[A_2]}{\eta_{ZA_2}} \quad (11)$$

Якщо виразити η_{ZA_1} через η_{ZA_2} і η_{ZA_2} через η_{ZA_1} та підставити в рівняння (8), то отримуємо:

$$\eta_{ZA_1} = \frac{K_1[A_1]}{K_1[A_1] + K_2[A_2]}, \quad (12)$$

$$\eta_{ZA_2} = \frac{K_2[A_2]}{K_2[A_2] + K_1[A_1]}. \quad (13)$$

Умовою рівноваги процесу адсорбції–десорбції молекул розчинника та розчиненої речовини є:

$$\eta_{ZA_1} + [A_2] = \eta_{ZA_2} + [A_1]. \quad (14)$$

Таким чином, якщо розчинена речовина активніше взаємодіє з центрами адсорбенту ($\eta_{ZA_1} + [A_2] > \eta_{ZA_2} + [A_1]$), то витісняє молекули розчинника з центрів і займає їх місце (процес адсорбції барвника). За умови, що активність розчиненої речовини менше активності розчинника ($\eta_{ZA_1} + [A_2] < \eta_{ZA_2} + [A_1]$), його молекули поступово витісняють молекули розчиненої речовини з активних центрів адсорбенту (процес десорбції барвника).

Константа рівноваги даної реакції має вигляд:

$$K_{\text{рівн}} = \frac{\eta_{ZA_2}[A_1]}{\eta_{ZA_1}[A_2]}. \quad (15)$$

Якщо виразити η_{ZA_2} через η_{ZA_1} , то після підставлення у рівняння (8), отримуємо:

$$\eta_{ZA_2} = \frac{K_{\text{рівн}}[A_1]}{1 + K_{\text{рівн}}[A_1]}. \quad (16)$$

Таким чином, величина адсорбції розчиненої речовини залежить як від концентрації її $[A_2]$ у розчині, так і від концентрації розчинника $[A_1]$. Якщо концентрація розчиненої речовини мала, тобто $[A_1] \gg [A_2]$, то можна прийняти $[A_1] = \text{const}$. Тоді:

$$\eta_{ZA_2} = \frac{K_{\text{еф}}[A_2]}{1 + K_{\text{еф}}[A_2]}, \quad (17)$$

$$\text{де } K_{\text{еф}} = \frac{K_{\text{рівн}}}{[A_1]}.$$

Таким чином, рівняння Ленгмюра для рівноважного стану можна записати наступним чином:

$$\Gamma_{\text{еф}} = \frac{K_{\text{еф}}C}{1 + K_{\text{еф}}C}, \quad (18)$$

де $K_{\text{еф}}$ – ефективна константа рівноваги витиснювальної адсорбції; $C=[A_2]$ – концентрація розчиненої речовини, моль/л.

У лінійному вигляді рівняння Ленгмюра можна записати:

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{еф}}} = 1 + \frac{1}{K_{\text{еф}}C}. \quad (19)$$

Побудований за експериментальними даними графік є прямою (рис. 5). Відрізок на осі ординат дорівнює величині, зворотній до Γ_0 , тобто $\Gamma_0=5,97$ мг/г, що є близьким до отриманих експериментальних результатів (табл. 1). Ефективна константа рівноваги витиснювальної адсорбції $K=7,9$ л/моль, що вказує на виражену спорідненість даного адсорбату до сорбенту. Отримані результати показали, що ізотерми адсорбції метиленового синього на поверхні катализатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ в межах визначеного інтервалу концентрацій добре описуються запропонованим рівнянням ($R^2=0,9956$).

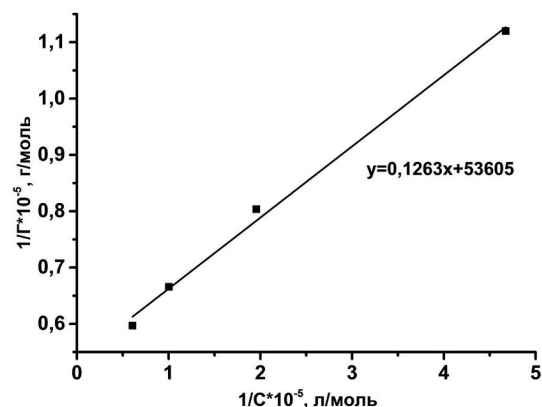


Рис. 5. Лінійна форма ізотерми адсорбції Ленгмюра для МС на поверхні катализатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$

За одержаними даними була розрахована питома поверхня каталізатора ($S_{\text{пит}}$):

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Gamma_0 N_A S_M}{M_{\text{МС}} \cdot 10^{21}}, \quad (20)$$

де Γ_0 – максимальна адсорбція моношару МС, мг/г; N_A – число Авогадро; S_M – площа, що зайнята однією молекулою МС, нм; $M_{\text{МС}}$ – молярна маса барвника МС. Оскільки молекула МС має форму витягнутого еліпса і, в залежності від орієнтації відносно поверхні, величина площадки може змінюватись від 0,69 до 2,7 нм [15], то для розрахунків було прийняте значення 1,06 нм. Питома поверхня каталізатора $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ складає 14,4 м²/г.

Вплив попередньої адсорбції на каталітичну активність НС· $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$

Для визначення впливу адсорбційних властивостей каталізатора на ефективність процесу Фентона проводили дослідження окиснення МС після попередньої адсорбції барвника на поверхню каталізатора. Для цього окисник H_2O_2 додавали у реакційне середовище через певний проміжок часу після введення у розчин каталізатора. Для порівняння процес проводили при одночасному завантаженні каталізатора та окисника. Дослідження проводили при концентрації метиленового синього в розчині $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кількості окисника 0,3 мл H_2O_2 (3%) та наважці каталізатора 10 мг. Результати дослідження надані на рис. 6.

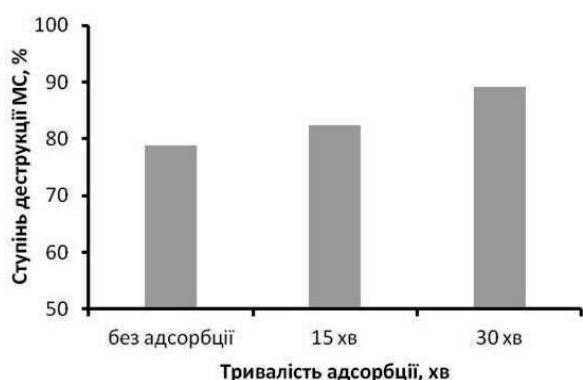


Рис. 6. Залежність ступеня деструкції МС на каталізаторі $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ від тривалості стадії попередньої адсорбції барвника на поверхні каталізатора після 180 хв протікання процесу

Як видно з одержаних результатів, адсорбційні властивості каталізатора позитивно впливають на процес окиснювальної деструкції

МС, причому на повноту деструкції барвника впливає також і тривалість адсорбції перед додаванням окисника у реактор. Наявність адсорбції барвника на поверхні каталізатора зменшує шлях гідроксил-радикалу до молекули барвника, через що спостерігається зростання ефективності процесу. Так, при 30-хвилинній попередній адсорбції барвника ефективність процесу зростає на 13% в порівнянні із процесом без попередньої адсорбції.

Висновки

В даній роботі було досліджено адсорбційну здатність синтезованого магніточутливого нанокompозиту $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ на прикладі адсорбції МС з розчинів із різною вихідною концентрацією барвника. Оптимальний час контакту, за який відбувається насичення адсорбційних центрів молекулами барвника, становить 60 хв. Визначено, що адсорбцію МС з водного розчину можна розглядати як псевдохімічну реакцію витіснення молекулами адсорбату молекул розчинника з адсорбційних центрів на поверхні адсорбенту. Отримані результати добре описуються запропонованим рівнянням псевдопершого порядку. Рівноважний стан адсорбції МС з розчину описується рівнянням Ленгмюра, в якому ефективна константа адсорбції є відношенням константи рівноваги взаємодії барвника з активним центром адсорбенту до константи рівноваги взаємодії розчинника з активним центром адсорбенту. Визначено граничну адсорбцію МС та адсорбційну константу, що характеризує спорідненість барвника до поверхні каталізатора. Розраховано питому площу каталізатора за умови відомої посадкової площини молекули барвника. Таким чином, завдяки адсорбційним властивостям, які підвищують ефективність процесу Фентона, легкістю їх вилучення з реакційного середовища та нетоксичністю магнітні частинки $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{CoMnO}_2$ можуть використовуватись в якості ефективного каталізатора для тонкого очищення води від органічних забруднювачів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Atalay S., Ersoz G. Novel catalysts in advanced oxidations of organic pollutants. – Springer, 2016. – 60 p.
2. Nogueira R.F.P., Oliveira M.C., Paterlini W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate // Talanta. – 2005. – Vol.66. – No. 1 – P.86-91.
3. de Souza S.M., Bonilla K.A., de Souza A.A. Removal of

COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol.179. – No. 1-3. – P.35-42.

4. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H_2O_2 / Hofmann J., Freier U., Wecks M., Hohmann S. // *Appl. Catal., B.* – 2007. – Vol.70. – No. 1-4. – P.447-451.

5. Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления органических веществ / Савиных Д.С., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю. и др. // *Успехи в химии и хим. техн.* – 2008. – Т.22. – № 9. – С.87-91.

6. Sina M.A., Mohsen M. Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control – a review // *Int. J. Environ. Sci. Nat. Res.* – 2017. – Vol.2. – Article No. 555594.

7. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – The application of zeolite assisted AOPs / Aleksic M., Kusic H., Koprivanac N., et al. // *Desalination.* – 2010. – Vol.257. – No. 1-3. – P.22-29.

8. Rusevova K., Kopinke F.-D., Georgi A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions – Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol.241-242. – P.433-440.

9. Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions / Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2006. – Vol.129. – No. 1-3. – P.171-178.

10. Low-cost Fe/SiO₂ catalysts for continuous Fenton processes / Martinez F., Molina R., Pariente M.I., et al. // *Catal. Today.* – 2017. – Vol.280. – P.176-183.

11. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment / Yang S.-T., Zhang W., Xie J., et al. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol.5. – P.5458-5463.

12. Vu A.-T., Xuan T.N., Lee C.-H. Preparation of mesoporous Fe_2O_3/SiO_2 composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes // *J. Water Proc. Eng.* – 2019. – Vol.28. – P.169-180.

13. Kuang Y., Zhang X., Zhou S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification // *Water.* – 2020. – Vol.12. – Article No. 587.

14. Etemadinia T., Allahrasani A., Barikbin B. ZnFe₂O₄@SiO₂@Tragacanth gum nanocomposite: synthesis and its application for the removal of methylene blue dye from aqueous solution // *Polym. Bull.* – 2019. – Vol.76. – P.6089-6109.

15. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

INVESTIGATION INTO THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON THE SURFACE OF A «CORE-SHELL» TYPE CATALYST FOR THE FENTON SYSTEM

O.Yu. Makido, Yu.G. Medvedevskikh, G.I. Khovanets*

Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L.M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine

* e-mail: khovanets_galyna@ukr.net

The catalytic oxidation of organic substances, in particular by the Fenton method, is one of the effective methods of wastewater treatment. The oxidation efficiency is affected by the adsorption properties of the catalyst when using heterogeneous catalysts in the Fenton process. In this work, the adsorption kinetics of methylene blue dye from aqueous solutions of different concentrations on the surface of the synthesized nanostructured magnetosensitive catalyst $CoFe_2O_4/SiO_2/CoMnO_2$ was studied by spectrophotometric analysis and the kinetic parameters of the process were determined. The $CoMnO_2$ -based «core-shell» catalyst has a magnetically sensitive cobalt ferrite core coated with a protective layer of porous SiO_2 , on the surface of which clusters of cobalt and manganese oxides are placed as catalytic centers. The process of adsorption of methylene blue from an aqueous solution can be considered as a quasi-chemical reaction of displacement of solvent molecules from the adsorption layer by dye molecules. The equilibrium state is described by the Langmuir equation, in which the effective adsorption constant is the ratio of the equilibrium constants of the Langmuir interactions of the dye and the solvent, respectively, with the active center of the adsorbent. The limiting adsorption of methylene blue and the adsorption constant characterizing the affinity of the dye to the catalyst surface were determined. The specific area of the catalyst was calculated under the condition of a known landing plane of the dye molecule. The influence of the adsorption properties of the catalyst on the efficiency of the Fenton process was established.

Keywords: «core-shell» type catalyst; methylene blue dye; Fenton system; kinetics; adsorption.

REFERENCES

- Atalay S., Ersoz G., *Novel catalysts in advanced oxidations of organic pollutants*. Springer International Publishing, 2016. 60 p.
- Nogueira R.F.P., Oliveira M.C., Paterlini W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 2005, vol. 66, pp. 86-91.
- de Souza S.M., Bonilla K.A., de Souza A.A. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 179, pp. 35-42.
- Hofmann J., Freier U., Wecks M., Hohmann S. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol. 70, pp. 447-451.
- Savinykh D.S., Kon'kova T.V., Liberman E.Yu., Pochitalkina I.A., Pereshyko O.P. Sintez i issledovanie katalizatorov dlia zhidkofaznogo okislenia organicheskikh veschestv [Synthesis and investigations of catalysts for liquid-phase oxidation of organic substances]. *Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008, vol. 22, no. 9, pp. 87-91. (in Russian).

Надійшла до редакції 28.07.2020

6. Sina M.A., Mohsen M. Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control – a review. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 2017, vol. 2, no. 4, article no. 555594.
7. Aleksic M., Kusic H., Koprivanac N., Leszczynska D., Loncaric Bozic A. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water – the application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, 2010, vol. 257, pp. 22-29.
8. Rusevova K., Kopinke F.-D., Georgi A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions – influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 241-242, pp. 433-440.
9. Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., Fabris J.D., Ardisson J.D., Rios R.R.V.A., Silva C.N., Lago R.M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 129, pp. 171-178.
10. Martinez F., Molina R., Pariente M.I., Siles J.A., Melero J.A. Low-cost Fe/SiO₂ catalysts for continuous Fenton processes. *Catalysis Today*, 2017, vol. 280, pp. 176-183.
11. Yang S.-T., Zhang W., Xie J., Liao R., Zhang X., Yu B., Wu R., Liu X., Li H., Guo Z. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 5458-5463.
12. Vu A.-T., Xuan T.N., Lee C.-H. Preparation of mesoporous Fe₂O₃:SiO₂ composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, vol. 28, pp. 169-180.
13. Kuang Y., Zhang X., Zhou S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 2020, vol. 12, article no. 587.
14. Etemadinia T., Allahrasani A., Barikbin B. ZnFe₂O₄@SiO₂@Tragacanth gum nanocomposite: synthesis and its application for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Polymer Bulletin*, 2019, vol. 76, pp. 6089-6109.
15. Kel'tsev N.V., *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Basics of adsorption technology]. Khimiya, Moscow, 1984. 592 p. (in Russian).