



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „П. ХИЛЕНДАРСКИ“

ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА ФИЗИКОХИМИЯ

Ива Александрова Славова

**“Окислителна деструкция на органични багрила
във водни разтвори, катализирана от оксидни
системи на кобалта-масивни и нанесени върху
различни подложки”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане
на образователната и научна степен „доктор“

Област на висше образование 4. Природни науки, математика и
информатика

Професионално направление 4.2. Химически науки
Докторска програма Химична кинетика и катализ

Научен ръководител:

/доц. д-р Мария Стоянова/

Научен консултант:

/доц. д-р Стоянка Христоскова/

Рецензенти:

- 1. Акад. проф. дхн Димитър Георгиев Клисурски**
- 2. Проф. дтн Красимир Иванов Иванов**

Пловдив, 2017

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на заседание на разширения катедрен съвет на катедрата по Физикохимия към Химическия факултет при Пловдивския университет „Паисий Хилендарски”, проведено на 20.12.2016 г.

Дисертационният труд съдържа 134 страници (формат А4) и включва 53 фигури, 18 таблици и 4 схеми. Цитирани са 231 литературни източника.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в отдел „Развитие на академичния състав и докторантури“ към ПУ „Паисий Хилендарски“, Националния център за информация и документация към Министерството на образованието, младежта и науката и в Централната библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски“.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 20.04.2017 г. от 11.30 часа в Заседателната зала на ПУ „Паисий Хилендарски“, Ректорат

Научно жури

1. Акад. проф. дхн Димитър Георгиев Клисурски
2. Проф. дтн Красимир Иванов Иванов
3. Проф. дхн Тодор Михайлов Пеев
4. Доц. д-р Елена Георгиева Хорозова
5. Доц. д-р Мария Костадинова Стоянова

I. Въведение

Основополагащо за здравето на хората и качеството на живота е безопасната околна среда. Тя, обаче, е застрашена. Причините: индустриалният прогрес налага масовото използване на нови източници на енергия и материали, технологии и химични субстанции с неясни здравни рискове. Неконтролируемо емитираните в природните водоеми и атмосферата на разнообразни по състав, стабилност и токсично действие вещества не само се депонират и кумулират в различните съставки на жизнената среда, но чрез миграция от въздуха, почвата и водата могат да попаднат в хранителните вериги. При системно въздействие върху човека тези замърсители оказват дразнещо, токсично, алергизиращо, мутагенно, канцерогенно и тератогенно действие.

Към потенциалните замърсители на водите спадат органичните багрила, които широко се използват в текстилната, кожарската, целулозно-хартиената промишленост, при производството на пластмаси, храни, козметични продукти, в книгопечатането и др. Статистиката сочи, че между 10 до 15% от багрилата не се включват в крайния продукт и са индустриални замърсители.

Разработването на безотпадни технологии е идеалният, но все още с ограничен по икономически причини подход за разрешаване на екологични проблеми. Конвенционалните методи за пречистване на води като биологичното пречистване, химичното окисление, физичната адсорбция и изгарянето не са достатъчно ефективни за третиране на токсични и бионеразградими органични замърсители, към които спадат и органичните багрила. Едно от най-динамично развиващите се направления на хетерогенната катализа е свързано с приложението на екокатализатори за намаляване замърсяването на околната среда. В съответствие с концепцията и принципите на “зелената химия” прогресът в областта на екологичната катализа е свързан както със синтез и охарактеризиране на нови каталитични системи, способни да промотират дадена реакция до безвредни продукти, така и с откриването на нови каталитични реакции с минимално въздействие върху околната среда.

Търсенето на иновативни подходи за преодоляването на недостатъците на конвенционалните методи за пречистване на отпадни води е довело до разработване на широк спектър от окислителни процеси, известни като Advanced oxidation processes. Те се базират на активиране на окислителни под въздействие на UV светлина, ултразвук или подходящи катализатори с образуване на силно реакционнеспособните радикали (хидроксидни $\cdot\text{OH}$, сулфатни $\text{SO}_4^{\cdot-}$, пероксидни $\text{O}_2^{\cdot-}$), които лесно разграждат органичните молекули. Това обуславя и засиления интерес през последните години на изследователите към разработване на високо активни и стабилни хетерогенни катализатори, които при меки условия

(атмосферно налягане и стайна температура) да предизвикат окислително разграждане на замърсителите.

Перспективни катализатори за тези цели могат да бъдат оксиди на кобалта (масивни и нанесени върху различни носители) в комбинация с несиметрични неорганични пероксиди като окислители. Изследователският интерес е фокусиран върху повишаване на пероксид-активационната функционалност на Co_3O_4 чрез модифицирането му с Fe или имобилизирането му върху нетоксични, евтини и достъпни носители с подчертан базичен характер на повърхността.

II. Цел и задачи на изследването

Целта на настоящото изследване е да се получат високоактивни катализатори на основата на оксидни системи на кобалта (масивни и нанесени върху различни носители) за ефективно активиране на пероксимonosulfат (PMS) с образуване на радикалови частици с оглед обезвреждане на разтвори и отпадни води от органични багрила.

За изпълнение на поставената цел са формулирани следните изследователски задачи:

1. Синтез на масивни моно- и бикомпонентни (Co-Fe) оксиди на кобалта с шпинелна структура и на техни аналози, нанесени върху носители с различна химия на повърхността. Оптимизиране на процедурите и условията за хомогенно имобилизиране и стабилизиране частиците на каталитично-активната оксидна фаза върху повърхността на носителите. Охарактеризиране на синтезираните каталитични системи чрез използване на набор от съвременни физикохимични методи за изследване на твърди тела.

2. Изследване на каталитичните свойства на получените образци за хетерогенно разлагане на PMS до активни радикали, обезпечаващо ефективно окислително разграждане на моделните багрила кисело оранжево 7 (AO7) и Родамин Б (RhB) в моделни водни разтвори. Съпоставяне активността на нанесените катализатори с индивидуалната активност на металоксидните частици и на носителя с оглед изясняване ролята на подложката и характера на взаимодействието между нея и активния компонент върху PMS-активационната функционалност на образците.

3. Идентифициране природата на доминиращите радикалови частици, образувани в резултат на хетерогенното активиране на окислителя чрез използване на специфични радикал-улавящи агенти. Изясняване на предполагаемия механизъм на хетерогенно-каталитично окисление на тестваните багрила.

4. Проучване влиянието на основни параметри – концентрация на катализатора и окислителя, и pH на средата върху ефективността на окислителния процес с цел неговото оптимизиране.

5. Изследване на стабилността на каталитичните образци по отношение разтварянето на активната фаза в хода на окислителния процес с оглед потенциала им за многократно използване.

III. Експериментална част

III.1. Получаване на катализаторите

Синтезът на изследваните катализатори е базиран на предложени в литературата методи като са прецизирани условията на получаването им.

Масивните катализатори (Co_3O_4 , Co_2FeO_4 и CoFe_2O_4) са получени чрез конвенционалния метод на утаяване/съутаяване на съответните им прекурсори (водни разтвори на нитратни соли на съответните метали) с воден разтвор на Na_2CO_3 с последващо сушене (10 часа при 105°C) и наляване (4 часа при 500°C). За синтеза на Co_2FeO_4 и CoFe_2O_4 (означени в текста като Co_2FeCP и CoFe_2CP) обемите на разтворите, съдържащи йони на Co и Fe , се смесваха в съотношение, необходимо за постигане на стехеометрично съотношение $\text{Co}:\text{Fe}=2$ и $\text{Co}:\text{Fe}=0.5$, съответно. Нанесените образци са получени по метода на мокро импрегниране на различни носители с водни разтвори на метални нитрати. Получената плътна суспензия се третира с ултразвуков хомогенизатор в продължение на 30 минути с оглед по-хомогенно разпределение на металния прекурсор върху носителя, суши се при 105°C за 12 часа, след което се налява при 500°C в продължение на 4 часа. Като носители за приготвяне на нанесените катализатори са използвани: (i) търговски марки чисти оксиди (MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); (ii) гранулиран активен въглен (AC), извлечен от използвани филтрувални системи за пречистване на питейна вода "BRITA"; (iii) композитни въглерод-силициев диоксид съдържащи материали (означени като B3, B4 и B5) с контролирано количествено съотношение между двата компонента, получени чрез пиролиз на отпадна биомаса (оризови люспи). Носителите бяха любезно предоставени от доц. д-р И. Узунов – ИОНХ, БАН. В изложението за изследваните нанесени образци са използвани означения, представени в Таблица 1:

Таблица 1. Синтезирани нанесени катализатори

№	Каталитично-активна фаза	Носител	Означение в текста
1.	Co_3O_4	MgO	Co/MgO
2.		AC	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$
3.		B3	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B3}$
4.		B4	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$
5.		B5	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B5}$
6.	Co_2FeO_4	MgO	$\text{Co}_2\text{Fe}/\text{MgO}$
7.	CoFe_2O_4	MgO	CoFe_2/MgO

III.2. Методи за физико-химично охарактеризиране на катализаторите

Масивните и нанесените върху MgO катализатори бяха охарактеризирани с помощта на атомно-абсорбционна спектрометрия, рентгенофазов анализ (РФА), Мьосбауеров спектроскопски анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ).

III.3. Изследване на каталитичната активност на синтезираните образци

Окислителното разграждане на моделните багрила кисело оранжево 7 (АО7) и Родамин В (RhВ) се провеждаше при стайна температура ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) в стъклени лабораторни реактори с обем 400 ml при непрекъснато разбъркване с помощта на магнитна бъркалка (400 оборота). Като окислител беше използвана тройната сол $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ с търговско наименование оксон (Oxone, Aldrich), която е източник на PMS. При всички експерименти беше следвана следната процедура: към 200 ml 50 mg/l разтвор на багрилото се прибавя определено количество катализатор. Суспензията се разбърква в продължение на 30 минути до установяване на адсорбционно равновесие. След това към системата се прибавя определено количество оксон, необходимо за постигане на желаното молно съотношение окислител:багрило. Прибавянето на PMS към небуфериран разтвор на багрилото предизвиква известно понижаване на рН, поради което експериментите в кисела среда (рН=4.0) се провеждаха без предварителна корекция на рН. При опитите, целящи изследване влиянието на този параметър върху ефективността на окислителния процес, рН се коригираше с 0.5M NaHCO_3 . През определени времеви интервали са взимани аликвотни проби (4 ml) от разтвора към които, с цел прекъсване на окислителния процес, се прибавят 0.2 ml метанол. Пробата се центрофугира в продължение на 1 минута при 4000 оборота за отделяне на катализатора от разтвора и след това се анализира за остатъчно съдържание на субстрата.

Ефективността на окислителния процес се оценяваше по степента на обезцветяване на багрилото ($\alpha, \%$) и по скоростната константа (k, min^{-1}), определена по кинетично уравнение на реакции от първи порядък:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C} 100 \qquad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

където: C_0 – начална концентрация на разтвора на багрилото, mg/l
 C – концентрация на разтвора в момент t , mg/l.

Изменението на концентрацията на багрилата в хода на окислителния процес се следеше чрез UV – Vis спектрален анализ ($\lambda_{\text{max}, \text{AO7}} = 486 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}, \text{RhB}} = 554 \text{ nm}$). В част от експериментите пробите са анализирани с високоефективна течна хроматография (HPLC) за проследяване на

степената на минерализиране и идентифициране на получените интермедиати.

IV. Резултати и дискусия

IV.1. Охарактеризиране на каталитичните системи

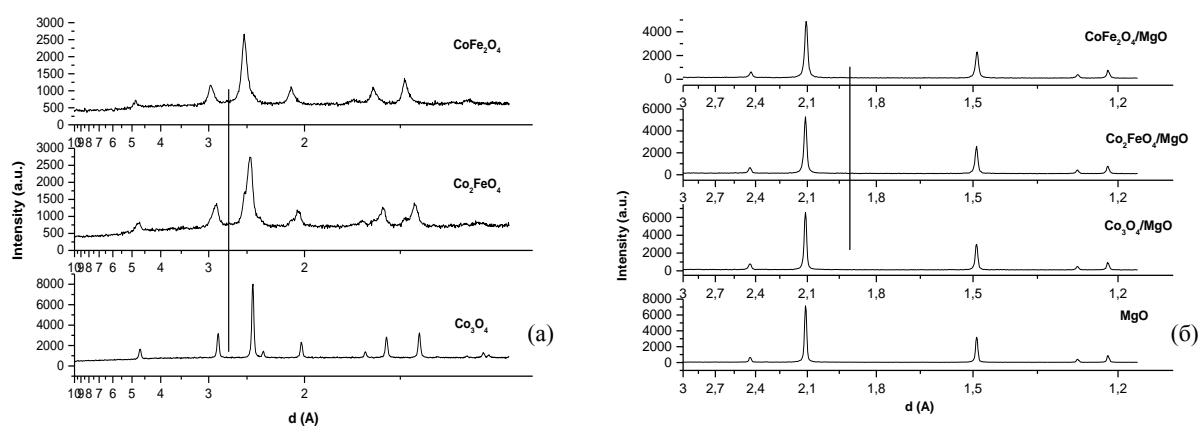
Таблица 2. Съдържание на Co и Fe в изследваните катализатори

Образец	Съдържание на метал (wt.%)	
	Co	Fe
Co ₃ O ₄	73.26	–
Co ₂ FeCP	49.73	23.10
CoFe ₂ CP	24.80	47.45
Co/MgO	3.65	–
Co ₂ Fe/MgO	2.43	1.16
CoFe ₂ /MgO	1.24	2.33
Co/Al ₂ O ₃	3.73	–

Данните за елементния състав на масивните и нанесени образци (Табл. 2) показват добро съответствие между теоретично заложеното и експериментално определеното съдържание на съответните метали в получените катализатори. При смесените Co-Fe образци е постигнато желаното атомно съотношение на Co:Fe, което показва много добро количествено пренасяне на отношението от прекурсорните разтвори в крайните катализатори.

Дифрактограмите на масивните Co₃O₄ и CoFe₂CP образци показват наличие на монофазен оксиден материал (Фиг. 1а). В рентгенограмата на Co₃O₄ се регистрират дифракционни линии с $d = 2.858 \text{ \AA}$, 2.437 \AA , 1.557 \AA и 1.428 \AA , съответстващи на отраженията от (220), (311), (511) и (440) кристални равнини на Co₃O₄ фаза с кубична шпинелна структура. В дифрактограмата на образец CoFe₂CP се регистрират рефлексии, които са характеристични за CoFe₂O₄ с кубична структура и напълно се индексират в пространствената група Fd-3m. Идентификацията на фазите на обогатения на кобалт феритен образец показва наличието на две отделни фази – Co₂FeO₄ (67 wt%) и CoFe₂O₄ (33 wt%). Сравнителният анализ на рентгенограмите на масивните катализатори показва, че рефлексите на бинарните Co-Fe оксиди са с голяма полуширина и по-нисък интензитет в сравнение с тези на Co₃O₄, което е индикация за по-ниска степен на кристалност и по-малък размер на частиците (Таблица 3).

В дифрактограмите на нанесените катализатори (Фиг. 1б) се регистрират единствено дифракционните линии на носителя - фаза MgO. Липсата на характерните за съответната шпинелна фаза рефлексии може да се дължи както на ниското съдържание на нанесената активна фаза (5 wt.%), така и отлагането ѝ във високо дисперсно състояние, поради което твърде малките по размер кристали (<5 nm) не могат да бъдат регистрирани с помощта на рентгенова дифракция. Последното предполага наличие на силно взаимодействие между носителя MgO и нанесените оксидни частици.



Фигура 1. Рентгенови дифрактограми на (а) масивни и (б) нанесени върху MgO оксидни системи

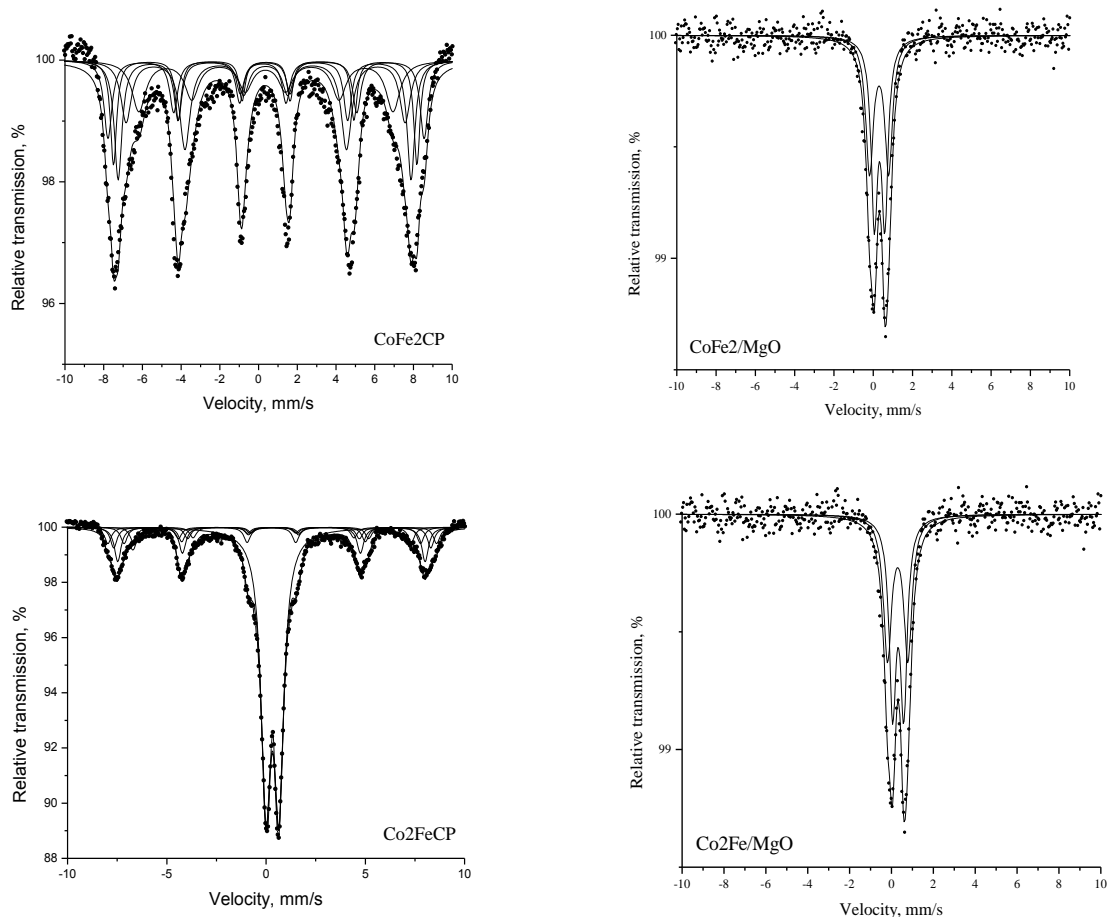
Таблица 3. Фазов състав и кристалографски свойства на масивните образци

Образец	Фазов състав	Сингония	Параметри на елементарната клетка, a (Å)	Среден размер на кристалитите (nm)*
Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ (JCPDS 42-1467)	Fd-3m (№227) – кубична	8.08	34.7
CoFe ₂ CP	CoFe ₂ O ₄ (JCPDS 22-1086)	Fd-3m (№227) – кубична	8.37	11.3
Co ₂ FeCP	Co ₂ FeO ₄ – 67wt%	Fd-3m (№227) – кубична	8.25	13.73
	CoFe ₂ O ₄ – 33wt%	Fd-3m (№227) – кубична	8.44	14.43
MgO	MgO (JCPDS 22-1086)	Fm-3m (225)	4.21	43.2

* Средният размер на кристалитите е пресметнат от ширината на дифракционните линии по уравнението на Дебай-Шерер

Желязо-съдържащите катализаторни проби бяха изследвани с помощта на Мьосбауерова спектроскопия с цел получаване на допълнителна информация за фазовия им състав и катионното разпределение на железните йони в тях. Експерименталният Мьосбауеров спектър на образец CoFe₂CP се състои само от секстетни компоненти, докато този на образец Co₂FeCP включва и дублетна част (Фиг. 2). Изчислените спектрални параметри за образец CoFe₂CP отговарят на цитирани в литературата за CoFe₂O₄ и се съгласуват с резултатите от рентгенофазовия анализ. Въз основа на експерименталния спектър е изчислено следното катионното разпределение за образца: (Co_{0.56}Fe_{0.44})[Co_{0.44}Fe_{1.56}]O₄. Спектърът на образец Co₂FeCP се апроксимира с основен квадруполен дублет (G=90%), центриран при 0.32 mm/s и секстетни компоненти с параметри на железните йони в трета степен на

окисление в октаедрична и тетраедрична координация. Въз основа на стойностите на получените спектрални параметри на свръхфино взаимодействие дублетната компонента може да се свърже с наличието на Fe(III) йони в ултрафини Co_2FeO_4 частици, проявяващи суперпарамагнитно поведение, а секстетната да се отдаде на CoFe_2O_4 (с изчислено катионно разпределение $(\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})[\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{1.20}]\text{O}_4$), което също се съгласува добре с рентгенографските данни.

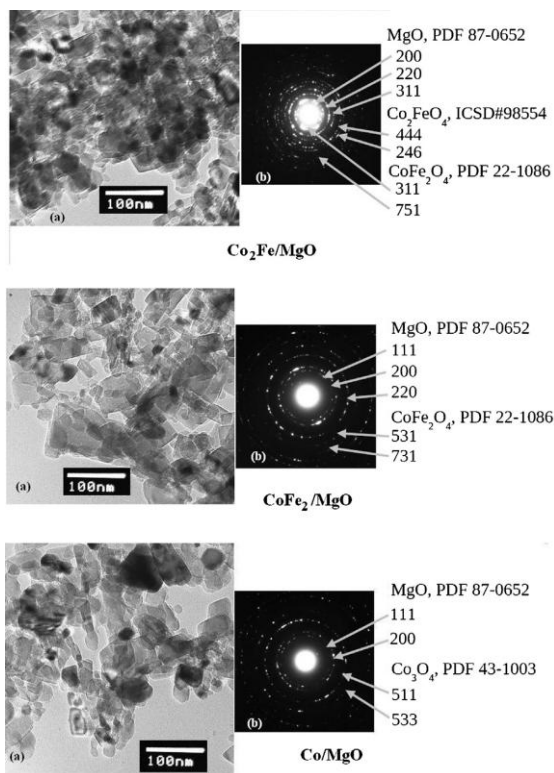


Фигура 2. Мьосбауерови спектри на *Co – Fe* оксидни катализатори

Мьосбауеровите спектри на нанесените *Co-Fe* оксидни фази представляват квадруполни дублети. Получените стойности на спектралните параметри показват присъствие на два типа железни йони в трета степен на окисление – в октаедрична и тетраедрична координация. Те могат да бъдат включени в шпинелни структури с различни съотношения на железните и кобалтови йони.

Отлагането на каталитично-активна оксидна фаза върху *MgO*, както и идентифицирането на фазовия ѝ състав, бе потвърдено чрез резултатите от ТЕМ анализа и електронната дифракция от избрана област (Фиг. 3).

В трите изследвани проби се наблюдават два типа морфологично-различни частици. Светлите области в микрофотографиите се дължат на



Фигура 3. Светлополеви ТЕМ микрографии (а) и електронни дифракции от избрана област (б) на нанесените каталитични образци

Индексацията на дифракционната картина на образец Co/MgO показва наличие фаза Co_3O_4 , а в тази на CoFe_2/MgO са установени линии, отговарящи на фаза CoFe_2O_4 . Идентифицирането на фазовия състав на образец $\text{Co}_2\text{Fe}/\text{MgO}$ показва наличие на 2 фази, съответно CoFe_2O_4 и Co_2FeO_4 .

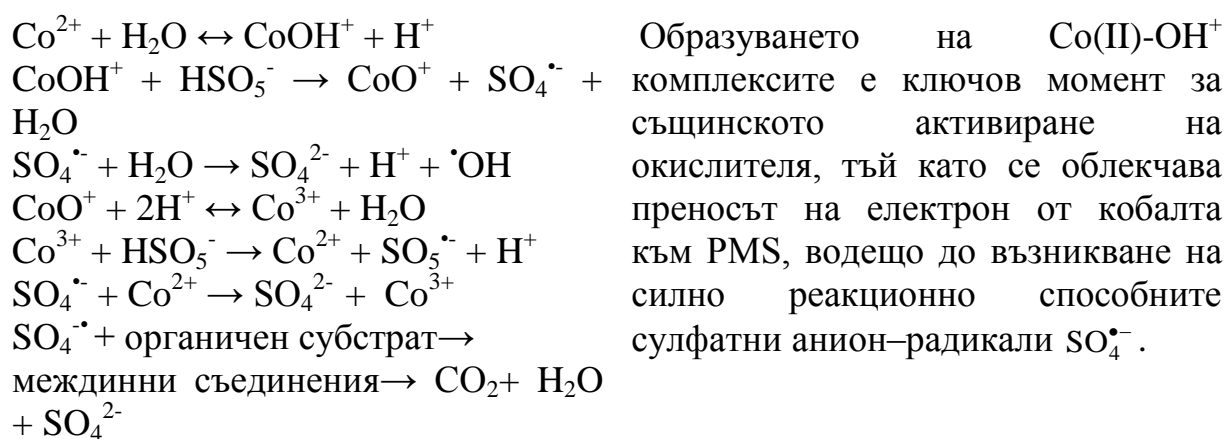
IV.2. Каталитична активност на синтезираните кобалт-съдържащи оксидни системи в реакция на окисление на органични багрила с PMS във водни разтвори

Каталитичната активност на масивните и нанесени моно- и бикомпонентни оксиди на преходните метали Co и Fe е тествана за окислително разграждане на органичните багрила AO7 (анионно) и RhB (катионно) във водни разтвори при меки условия (стайна температура и атмосферно налягане). Ефективната деструкция на моделните замърсители се базира на каталитичното действие на синтезираните материали за хетерогенно разлагане на окислителя PMS до силно реакционспособни радикалови частици, способни лесно да атакуват и да разградят бионеразградими органични съединения.

PMS е несиметричен моносулфо заместен водороден пероксид с висок стандартен редуционен потенциал, надвишаващ този на H_2O_2

MgO, докато електронно плътните (тъмните) се обуславят от присъствие на нанесените оксидни наночастици. Кристалитите на MgO са с размери от 40 до 100 nm, докато преобладаващата част от нанесената каталитично-активна фаза е под формата на наночастици с диаметър от порядъка на 10 – 20 nm, добре диспергирани върху повърхността на носителя, което им осигурява голяма специфична повърхност. Дифракционните картини на изследваните образци разкриват поликристалното им състояние с добра степен на кристализация. Освен линиите на MgO се установяват и допълнителни рефлексии на нанесените активни фази.

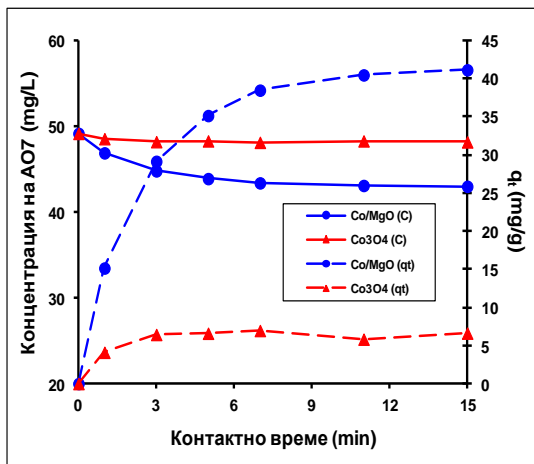
($\varphi_{\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-}^{\circ} = +1.82\text{V}$; $\varphi_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = +1.76\text{V}$). Въпреки това, самостоятелно PMS показва ограничена способност да окислява органични вещества във водни разтвори. Окислителното му действие се проявява след активиране, което най-ефективно се постига под каталитичното действие на йони на преходни метали в качеството им на активни електронодонори. В зависимост от природата и степента на окисление на използвания като катализатор преходен метал, при разлагането на PMS е възможно получаване на три вида радикалови частици – сулфатни ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), хидроксидни (OH^{\bullet}) и пероксимоносулфатни ($\text{SO}_5^{\bullet-}$) радикали. От посочените радикалови частици сулфатните анион-радикали притежават най-силни окислителни свойства ($\varphi_{\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = 2.5 - 3.1\text{V}$). Следователно, ефективното използване на PMS за окислително разграждане на органични замърсители във водни разтвори определя целесъобразността от подбор на подходящи катализатори, които да промотират разлагането на PMS до сулфатни радикали. От преходните метали Co(II) йоните демонстрират най-висок PMS – активационен потенциал, при това с висока селективност до сулфатни радикали. Предложен е следният вероятен механизъм на Co(II) – катализирано активиране на пероксида с последващо разграждане на органични субстрати:



Хомогенните катализатори обикновено са по-ефективни от хетерогенните, но вторичното замърсяване на водите с метални катиони и особено потенциалната опасност за здравето, обусловена от токсичността на разтворените кобалтови йони ограничава практическото използване на хомогенната система Co(II)/PMS и насочва изследователския интерес към активиране на PMS с хетерогенни кобалт-съдържащи катализатори.

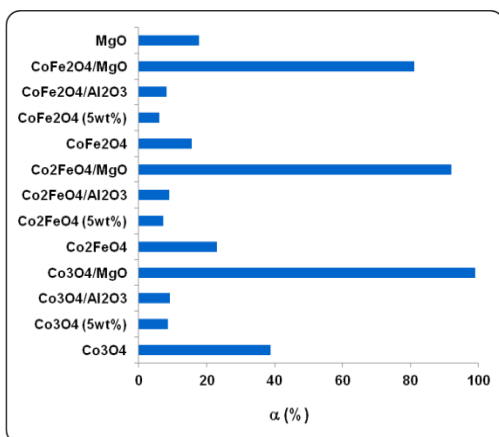
IV.2.1. Каталитично разграждане на АО7 багрило с PMS с участие на масивни и нанесени върху MgO Co- и смесени Co-Fe с шпинелна структура

За да се потвърди целесъобразността от активиране на окислителя чрез внасяне на катализатор към системата багрило – PMS, първоначално беше проведен експеримент на химично окисление на АО7 (без катализатор). Установи се, че в отсъствие на катализатор окислителната деградация на багрилото протича с изключително ниска скорост – при 295 К и атмосферно налягане степента на обезцветяване на разтвора е под 1% след 8 часа, а след 20 дни 23% от багрилото все още не е претърпяло промяна. Дългият реакционен период, необходим за забележимо намаление на концентрацията на АО7 може да се отдаде на висока стабилност на PMS в кисела среда и въпреки че е силен електронен акцептор, окислителят не претърпява саморазпад с образуване на радикалови частици. Най-вероятно химичното окисление протича по нерадикалов механизъм, обуславящ много ниската скорост на процеса.



Фигура 4. Кинетични криви на адсорбция на АО7 върху масивен и нанесен върху MgO Co₃O₄

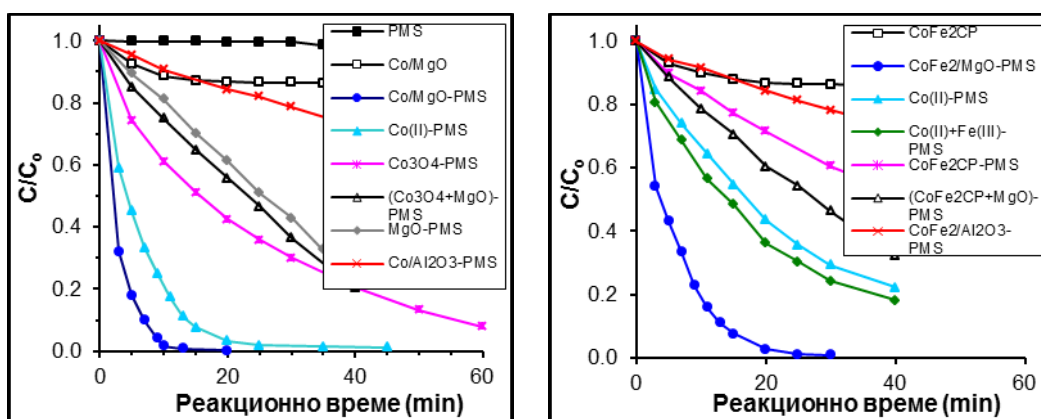
В контролни експерименти, проведени без прибавяне на окислител към водните суспензии катализатор-багрило се установи, че адсорбционният капацитет на масивните катализатори спрямо багрилото е незначителен - регистрира се около 2% степен на обезцветяване на разтвора (Фиг.4). При същите условия нанесените образци демонстрират по-добра адсорбционна способност, като степента на адсорбция на АО7 достига 12-13%.



Сравнителните данни за каталитичната активност на изследваните катализаторни образци, изразена чрез степента на разграждане на АО7, са представени на Фиг. 5, а кинетичните зависимости на окисление на багрилото в различни окислителни системи – на Фиг. 6.

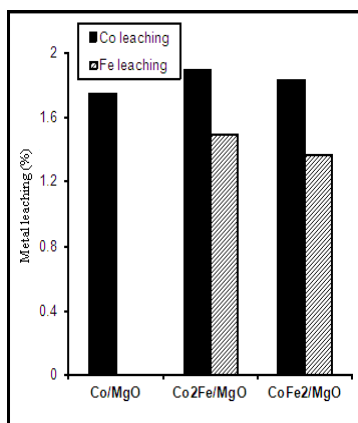
Фигура 5. Сравнителни данни за степента на окислително разграждане на АО7 в 10 минута

Каталитичната активност на масивните катализатори бе съпоставена с тази на техните аналози, нанесени върху MgO и Al₂O₃ (5 wt. % активна фаза, АФ), чист MgO, механична смес от MgO и съответната АФ, както и с хомогенно-каталитичната активност на Co (II) или Co(II)+Fe(III) йоните, внасяни в реакционната смес като разтвор на Co(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃. Масата на активната оксидна фаза в смесите и обемите на разтворите на металните соли беше съобразен с осигуряване на такова количество метални йони, еквивалентно на това в съответните нанесени катализатори.



Фигура 6. Кинетични зависимости на адсорбция и окислително разграждане на АО7 във водни разтвори в различни системи
[50 mg/l АО7; 0.15 g/l катализатор; PMS:АО7=10:1; 20°C; pH 4.0]

Наблюдава се значително подобряване на каталитичното поведение на Co₃O₄ и феритите в нанесено състояние в реакцията на окислително разграждане на АО7. Пълно разрушаване на хромофорната структура на АО7 при ниска концентрация на катализатора (0.15 g/l) и относително малко количество отложена шпинелна оксидна фаза (5wt%) се постига за кратък реакционен период, вариращ от 10 минути при използване на Co/MgO до 25 минути с участието на CoFe₂/MgO. Предвид установената слабо изразена сорбционна способност на образците, както и химичната инертност на неактивирания окислител, може да се заключи, че пълното разграждане на АО7 в комбинираната система катализатор-PMS е резултат от окислителното действие на възникналите при каталитичното разлагане на окислителя радикали, а не се дължи на недеструктивна адсорбция на молекулите му върху повърхността на катализатора. Значително по-ниска каталитична активност демонстрират масивните оксидни катализатори, въпреки че количеството на активната фаза е 20 пъти по-голямо от това в съответните нанесени аналози. Пълно разрушаване на хромофорната структура на АО7 с участието на 0.15 g/l Co₃O₄ (100% АФ) се постига за 90 минути, докато под каталитичното действие на 5%Co/MgO 100% степен на разграждане се регистрира още в 10-та минута от началото на процеса.



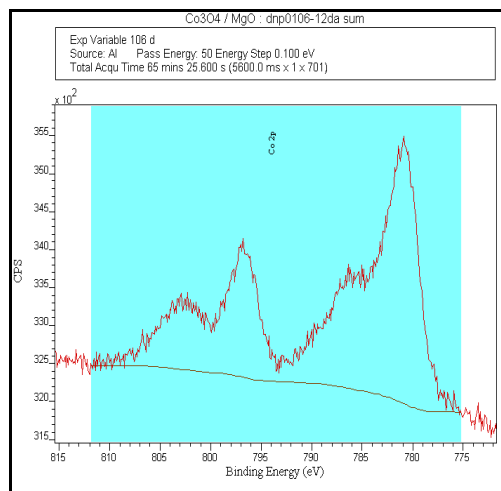
Активността на нанесените катализатори е по-висока и от тази на хомогенните Co(II) и сместа от Co(II)+Fe(III) йони, в присъствие на които обезцветяването на разтвора на АО7 се постига за почти два пъти по-дълъг реакционен период.

Фигура 7. Количество разтворен кобалт и желязо след окисление на АО7 върху нанесените катализатори за 40 минути

Този факт, както и незначителната степен на разтваряне на кобалта и желязото, установена с помощта на атомно-абсорбционен анализ (< 2%, Фиг. 7) са основание да се заключи, че при хетерогенни условия активирането на PMS се извършва предимно върху катализаторната повърхност, а не от разтворените метални йони. Незначителният принос на каталитичното действие на преминалите в разтвора Co и Fe йони бе потвърден чрез допълнителни експерименти. След обезцветяване на разтвора на АО7 катализаторът бе филтруван, а към филтрата бяха добавени нови порции багрило и окислител за достигане на същите концентрации, както преди каталитичния тест. Установи се пренебрежимо малко изменение на концентрацията на багрилото – под 1% степен на разграждане на АО7 за реакционен период от 1 час.

Причина за наблюдавания синергичен ефект при нанесените катализатори, изразяващ се в съществено подобряване на каталитичните свойства на моно- и бикомпонентните оксиди след имобилизирането им върху MgO, може да се търси в алкалния характер на този носител. Ролята на MgO е двустранна. От една страна, базичните центрове върху повърхността на MgO спомагат за по-хомогенното разпределение и стабилизиране на кобалтовите и железните йони в хода на импрегнирането на носителя, тъй като тези йони могат да се разглеждат като Люисови киселини. Това благоприятства получаването и стабилизирането на близки по размер металоксидни наночастици върху повърхността на MgO при последващата термична обработка на катализаторните прекурсори, което осигурява по-голям брой достъпни активни центрове за активиране на PMS и съответно би допринесло за подобрена каталитична ефективност. Високата дисперсност на нанесената каталитично-активна фаза е причина в рентгеновите спектри на нанесените върху MgO образци да отсъстват характерните дифракционни линии на съответните оксиди. От друга страна, силно хидроксилираната повърхност на MgO ($pH_{pzc}=11.8$) е предпоставка за облекчено образуване на функционалните Co(II)-OH⁺ комплекси поради възможността за директно взаимодействие на Co(II) йоните със съседни повърхностни OH-групи. В резултат на това

последващият етап на активиране на PMS до сулфатни радикали се ускорява и обезпечава бързото разграждане на молекулата на багрилото.



Фигура 8. *Co 2p фотоелектронен спектър на Co/MgO*

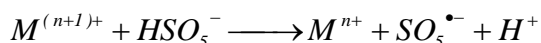
Допускането за образуване на повърхностни Co(II)-OH^+ комплекси при нанесените катализатори се потвърждава от рентгеновия фотоелектронен спектър на Co/MgO (Фиг. 8). Наблюдаваното отместване на сигнала на $\text{Co}2p_{3/2}$ спин-орбиталният компонент към по-високи енергии на свързване (780.9 eV) в сравнения с чистия Co_3O_4 (779.9 eV) може да се отдаде на кобалтови йони, координирани към повърхностните хидроксидни групи на MgO.

Значително по-ниската скорост на окислителния процес, установена при експериментите с нанесените върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Co и Co-Fe оксидни системи (35% степен на обезцветяване на разтворите за 1h) е в подкрепа на предположението за корелация между киселинно-основните свойства на повърхността на носителя и каталитичната активност на образците за ефективно активиране на PMS. Въпреки по-високата специфична повърхност на ($325 \text{ m}^2/\text{g}$) в сравнение с MgO ($82 \text{ m}^2/\text{g}$), по-слабо изразеният базичен характер на повърхността му ($\text{pH}_{\text{pzc}}=7.2$) благоприятства сегрегацията на нанесената активна фаза, което води до намален брой активни центрове за активиране на PMS. Освен това, възможността за образуването на функционалните Co(II)-OH^+ комплекси се ограничава до бавно протичащия процес на дисоциация на H_2O .

Ключовата роля на близкия контакт между базичния носител MgO и отложената върху него каталитично-активна оксидна фаза, благоприятстващ образуването на функционалните Co(II)-OH^+ комплекси, се потвърди и от много по-ниската каталитична активност на смеси от съответните масивни оксиди и MgO (Фиг. 6). Кинетичните данни показват сходна активност на трите смеси, близка до тази на чистия MgO, но много по-ниска от наблюдаваната при съответните нанесени катализатори.

Включването на желязото в структурата на кобалтовия оксид (масивен или нанесен върху MgO) понижава, макар и слабо, каталитичната му активност, като ефектът е по-слабо изразен при нанесените катализатори. Причината за по-ниската каталитична ефективност на бинарните оксиди може да се търси в различния PMS-активационен потенциал Co и Fe и различието в механизма на каталитично разлагане на окислителя в зависимост от валентните форми на метала, водещо до

образуване на радикалови частици с различно окислително действие:



Съгласно експерименталните Мьосбауерови спектри, желязните йони в синтезираните желязо-кобалтови смесени оксидни системи са в трета степен на окисление. Fe(III) йоните са електронен акцептор (за разлика от Co(II) йоните) и не могат директно да активират PMS с формиране на силно реакционно способните $SO_4^{\bullet-}$, а е необходимо първоначално да се редуцират до Fe(II) йони. Редукцията на Fe(III) йоните вследствие пренос на електрон към PMS е кинетично ограничена, което има за резултат по-бавно образуване на сулфатни радикали при последващото взаимодействие на образуваните Fe(II) йони с PMS и това рефлектира върху скоростта на окислителния процес. Освен това, в резултат на това взаимодействие част от окислителя се изразходва неефективно, тъй като се образуват пероксимоносулфатни радикали $SO_5^{\bullet-}$. Предвид много по-ниския им окислителен потенциал спрямо този на сулфатните радикали ($\varphi_{SO_5^{\bullet-}/SO_5^{2-}}^0 = 1.1V$) може да се очаква, че приносът им за окислителната деструкция на багрилото е незначителен. Въпреки по-ниската скорост на каталитично разграждане на АО7 с участие на Co-Fe оксидните системи, замената на Co с Fe е целесъобразно както от екологични съображения, така и поради по-ниската му цена.

Окислителното разграждане на багрилото върху масивните и нанесени катализатори се подчинява на кинетичните закономерности на реакции от първи порядък по отношение на АО7 (Фиг. 9).

Установеният кинетичен модел дава основание да се направи извода, че окислителният процес с тяхно участие не се контролира от етапа на взаимодействието на PMS с активните каталитични центрове, водещ до образуване на реакционнспособните радикалови частици. Линеиният профил на кинетичните криви в присъствие на чистия MgO и механичните смеси от MgO и оксидните наночастици е основание да се приеме, че лимитиращ етап на окислителния процес вече не е същинската радикалова деструкция на молекулите на багрилото, а самото създаване на радикалите при каталитичното активиране на PMS, протичащо с ниска скорост. Определените стойности на скоростните константи на процеса в различни системи, както и съответните линейни регресионни коефициенти (R^2), са обобщени в Табл.4.

Фигура 9. Зависимости $\ln C_0/C$ от реакционното време t в присъствие на синтезираните катализатори

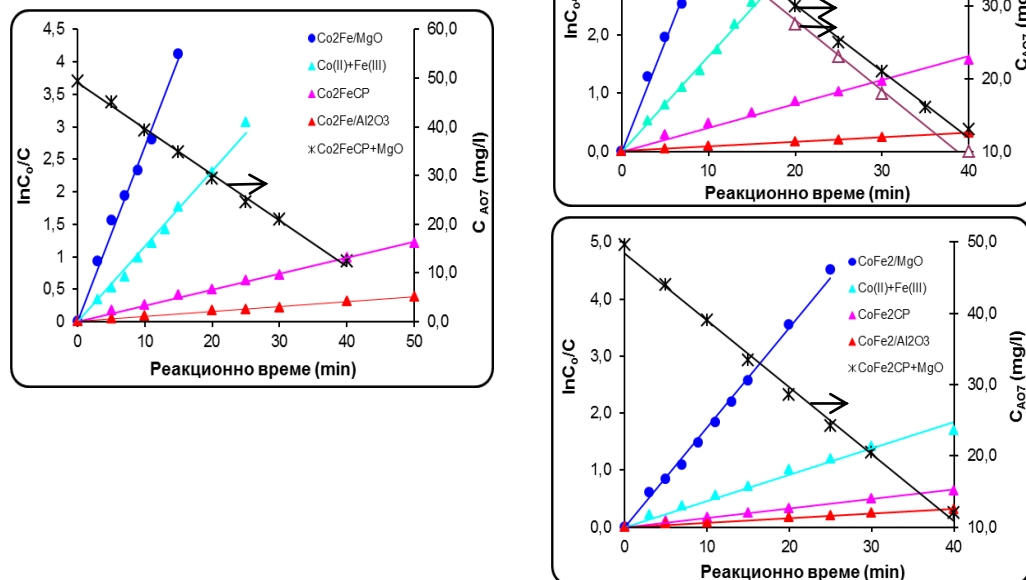


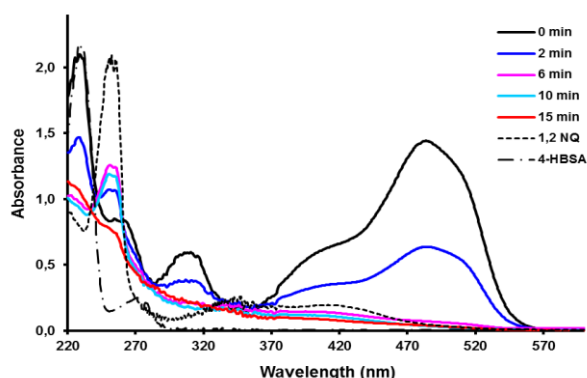
Таблица 4. Скоростни константи на хетерогенно-каталитично окисление на АО7 с PMS

Катализатор	$k, (min^{-1})$	R^2	Катализатор	$k, (min^{-1})$	R^2
Co/MgO	0.380	0.9906	Co (II) йони	0.167	0.9965
Co ₂ Fe/MgO	0.269	0.9902	Co(II)+Fe(III)	0.117	0.9942
CoFe ₂ /MgO	0.175	0.9958	Co(II)+Fe(III)	0.047	0.9832
Co/Al ₂ O ₃	0.008	0.9966		$k (mg/l min)$	
Co ₂ Fe/Al ₂ O ₃	0.008	0.9901	MgO	0.915	0.998
CoFe ₂ /Al ₂ O ₃	0.008	0.9938	Co ₃ O ₄ + MgO	0.965	0.9937
Co ₃ O ₄	0.041	0.9868	Co ₂ FeCP+MgO	0.938	0.9937
Co ₂ FeCP	0.024	0.9956	CoFe ₂ CP+MgO	0.940	0.9951
CoFe ₂ CP	0.017	0.9964			

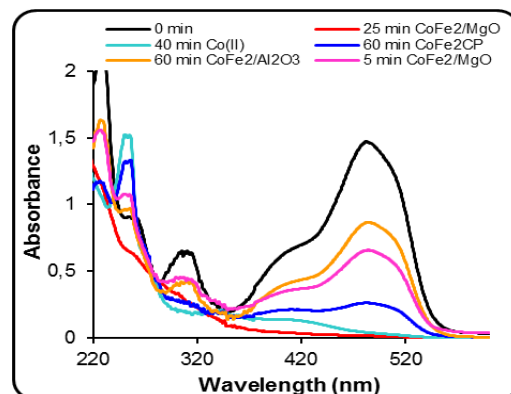
IV.2.1.1. Реакционен път на каталитично разграждане на АО7 с участие на нанесените върху MgO кобалт и кобалт-желязо оксидни системи

Обезцветяването на разтвора на АО7 е показателно само за разрушаване на хромофорната азовръзка в молекулата му. Проучванията относно окислителното разграждане на багрилото (хомогенно или хетерогенно) посочват широк спектър от междинни продукти, включващи 4-хидроксибензенсулфонова киселина (4-HBSA), 1,2-нафталендион (1,2-нафтохинон, 1,2-NQ), кумарин, фталов анхидрид, карбоксилни киселини и др. Идентифицирането на интермедиатите, образувани в резултат на каталитичното окисление на АО7 върху синтезираните масивни и нанесени образци бе осъществено както чрез анализ на промените,

наблюдавани в електронния абсорбционен спектър на изходния разтвор на АО7 в хода на каталитичния процес (Фиг. 10 и 11), така и с помощта на високоефективна течна хроматография (Фиг. 12).



Фигура 10. Спектрални промени на разтвор на АО7 в хода на каталитично окисление върху Co/MgO

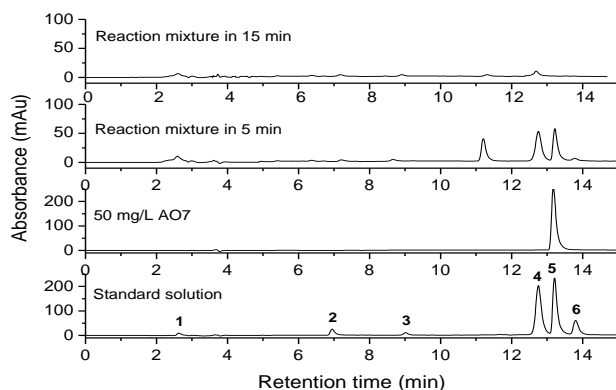


Фигура 11. Сравнителни UV-Vis спектри на разтвори на АО7 след окисление върху различни каталитични системи

[50 mg/l АО7, 0.15 g/l катализатор, PMS/АО7 = 10:1, 20°C, pH 4.1].

От представените UV-Vis спектри е видно, че в хода на хетерогенно-каталитичното окисление на багрилото интензитетът на характеристичната абсорбционна ивица при 486 nm постепенно намалява и при обезцветяване на разтвора напълно изчезва, което отразява разкъсването на N–N и/или C=N връзките в молекулата на АО7. Паралелно с разрушаването на хромофорната структура се наблюдава и постепенно намаление на абсорбцията в UV областта, което свидетелства и за деструкция на бензеновия и нафталеновия пръстени в молекулата на багрилото. В присъствие на Co/MgO още във втората минута се регистрира нова абсорбционна ивица при ~ 255 nm, която се дължи на образуването на 1,2 NQ. Интензитетът на ивицата постепенно нараства до пълното обезцветяване на разтвора, след което започва да намалява и почти изчезва при изчерпване на окислителя (Фиг. 10). Това показва, че при разрушаването на хромофора се образува нова ароматна структура, която впоследствие се доокислява. Ивицата при 255 nm бе регистрирана и при експериментите с масивните и нанесени върху Al₂O₃ катализатори, механичните смеси, както и при хомогенно-каталитичното окисление на АО7. Това предполага образуване на идентични интермедиати, които обаче се доокисляват с много по-ниска скорост (Фиг. 11). Тези резултати потвърждават високата скорост на възникване на радикали при разлагането на PMS върху нанесените върху MgO катализатори, вследствие на което се постига не само бързо разрушаване на хромофорната структура на багрилото, но и последващата деструкция на образуваните ароматни интермедиати, поглъщащи в ултравиолетовата област. Чрез високоефективна течна хроматография (Фиг.12) се установи,

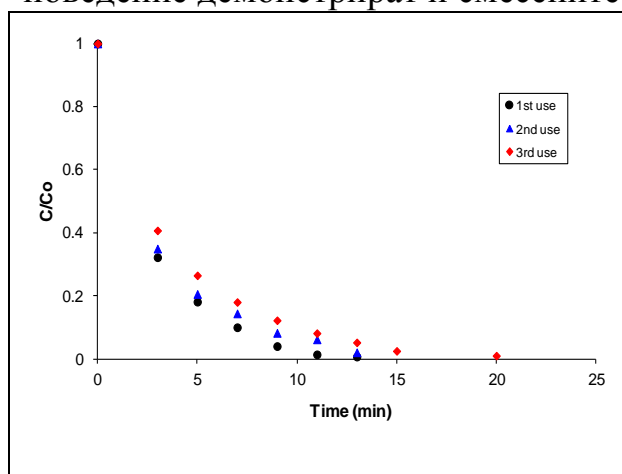
че в хода на окислителното разграждане на АО7, катализирано от $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ се образуват шест междинни съединения, които постепенно се доокисляват и в 15 минути от началото на процеса се регистрират само следи от тях.



Фигура 12. HPLC хроматограми на стандартен разтвор и на разтвори на АО7 в хода на каталитично окисление върху Co/MgO :

- (1) 4-хидроксibenzenсулфонова киселина, (2) фталов анхидрид, (3) фталимид, (4) 1,2-нафталендион, (5) АО7, (6) кумарин.

Една от целите на изследването е проучване на стабилността на каталитичните образци при многократно използване, тъй като под въздействие на реакционната среда е възможно да се настъпи разтваряне на активната фаза и последващо вторично замърсяване на водите с токсичните кобалтови йони. Резултатите от тези експерименти (Фиг.13), проведени с най-активния от нанесените върху магнезиев оксид образци (Co/MgO) показват устойчива активност на катализатора при трикратно участие в каталитичната реакция. Регистрира се само слабо намаляване на скоростта на процеса при третия експеримент, но при запазване на крайна ефективност от 100% на обезцветяване на разтвора на АО7. Идентично поведение демонстрират и смесените желязо-кобалтови оксиди, нанесени



върху MgO . Тези резултати са основание да се заключи, че наред с отличните каталитични свойства, синтезираните катализатори не се дезактивират след участие в окислителната реакция.

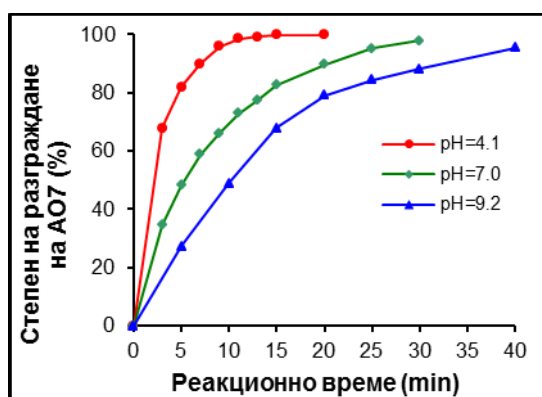
Фигура 13. Каталитична активност на Co/MgO в три последователни опита [50 mg/l АО7, 0.15 g/l Co/MgO , $\text{PMS}/\text{AO7} = 10:1$, 20°C, pH 4.1]

IV.2.1.2. Изследване влиянието на основни операционни параметри върху ефективността на процеса на хетерогенно-каталитично окисление на АО7 с PMS

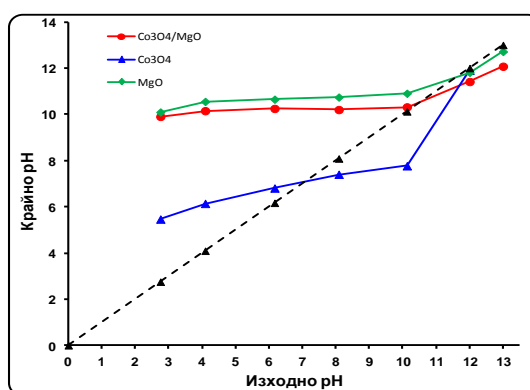
Влияние на киселинността на средата (pH)

В отпадните води от производствата, произвеждащи или използващи багрила, наред с нефиксираните в крайния продукт остатъчни багрила обикновено присъстват и други компоненти (повърхностно-активни вещества, метални йони, соли и др.). Съдържанието им може да варира в широки граници, което би оказало влияние върху рН на водите и съответно да повлияе върху ефективността на прилагания пречиствателен процес. За целта бе изследвана кинетиката на окислителния процес в диапазона 4÷9 рН единици.

Резултатите показват, че скоростта на окислителния процес намалява с увеличаване на рН, като осезаемо по-бавна кинетика се регистрира в алкална среда (Фиг. 14). Напр., в киселата област пълно обезцветяване на разтвора на багрилото с участието на $\text{Co}_2\text{Fe/MgO}$ се постига за 15 минути, докато за същия реакционен период степента на разграждане в неутрална и алкална среда се редуцира до 75% и 57%, съответно. Скоростната константа на процеса намалява от 0.2703 min^{-1} при $\text{pH}=4.12$ до 0.0618 min^{-1} при $\text{pH}=9.18$. Следва да се отбележи, че независимо от разликата в кинетиката на окислителния процес при промяна на рН, пълно обезцветяване на разтвора на АО7 се постига и при алкални условия, макар и за значително по-дълъг период (50 минути).



Фигура 14. Влияние на рН на средата върху каталитичното окисление на АО7 с участие на Co/MgO ; [50 mg/l АО7; 0.15 g/l катализатор; PMS:АО7=10:1; 20°C;]



Фигура 15. Експериментални криви за определяне на pH_{pzc}

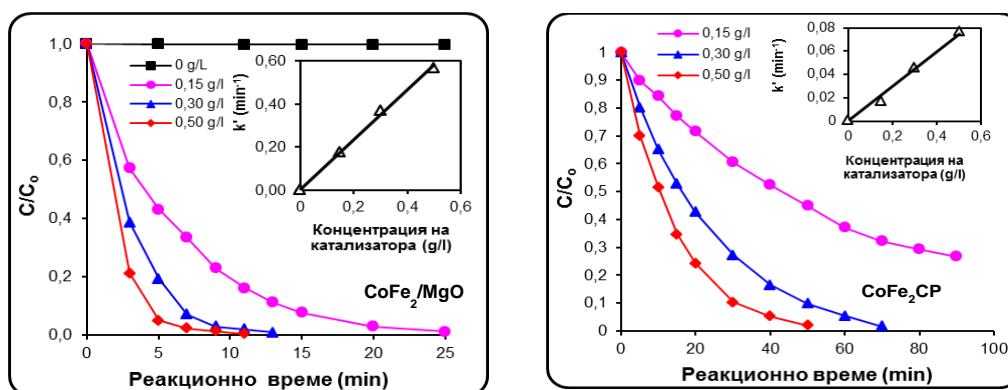
Наблюдаваната тенденция може да се обясни като се отчете комбинираното влияние на рН върху повърхностния заряд на катализаторните частици и преобладаващите йонни форми на багрилото и окислителя в разтвора. В изследвания рН диапазон повърхността на нанесените върху MgO катализатори е положително заредена (pH_{pzc} 9.8-

10.1) (Фиг.15), а АО7 ($pK_{a2}=10.6$) и PMS ($pK_a=9.4$) присъстват в разтвора в моноанионните си форми. С нарастване на рН положително заредените повърхностни центрове намаляват, което води до отслабване на електростатичното привличане между повърхността на катализаторите и анионните частици на АО7 и PMS. Вследствие на това се намалява както количеството на адсорбираното багрило, така и скоростта на разлагане на окислителя до радикалови частици, което води до забавяне на деструктивния процес. Наред с това, при $pH > 7$ се засилва и конкурентната адсорбция на хидроксидните йони върху катализаторната повърхност. Отчитайки тези факти, $pH=4.1$ бе избрана като оптимална стойност на средата за всички следващи експерименти.

Влияние на количеството на катализатора

Влиянието на масата на катализатора върху ефективността на окислителния процес бе оценено чрез провеждане на експерименти с три различни концентрации на масивните и нанесени върху MgO образци - 0.15 g/l, 0.3 g/l и 0.5 g/l при постоянно молно съотношение PMS/АО7=10/1.

Независимо от типа на катализатора (масивен или нанесен), увеличаването на количеството му в третираните суспензии води по-висока скорост и ефективност на процеса на окислително разграждане на багрилото, като ефектът е по-силно изразен при масивните образци (Фиг. 16). Наблюдаваната тенденция е очаквана, защото по-голямото количество катализатор осигурява по-голям брой повърхностни центрове за адсорбция на молекулите на багрилото и каталитично-активните места, върху които се извършва активирането на PMS. Скоростните константи нарастват почти линейно с увеличаване масата на катализатора, което указва за отсъствие на конкуренция между молекулите на багрилото и на окислителя за адсорбция/активиране върху повърхностните катализаторни центрове.

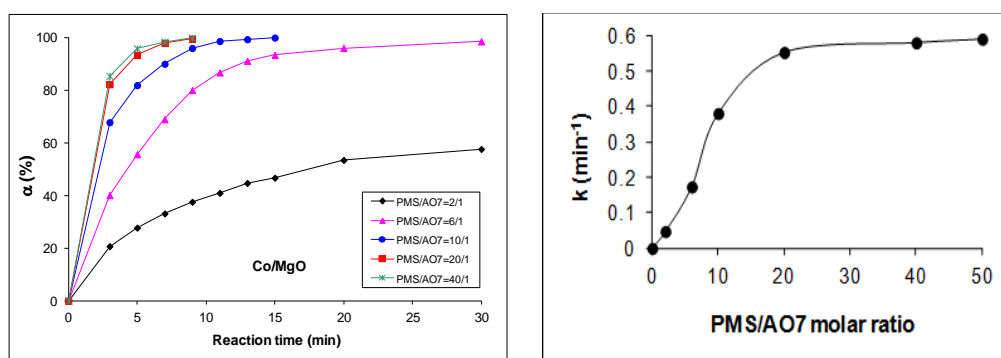


Фигура 16. Влияние на количеството на катализатора върху ефективността на процеса на обезцветяване на АО7. Инсети: зависимост на скоростната константа от концентрацията на катализатора

Влияние на концентрацията на PMS

Образуването на активни радикали при каталитичното активиране на PMS, което е определящо за ефективното разграждане на АО7, освен от вида и количеството на използвания катализатор, съществено се повлиява и от количеството на прибавения окислител. Тъй като PMS е източник на радикаловите частици, увеличаването на концентрацията му (при постоянна маса на катализатора) би предизвикало ускоряване на окислителния процес, обусловено от генерирането на по-голямо количество сулфатни радикали при контакт на PMS с активните каталитични центрове. От друга страна, окислителят също може конкурентно да взаимодейства със $SO_4^{\bullet-}$ радикали с образуване на слабо реакционноспособните $SO_5^{\bullet-}$ ($HSO_5^- + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_5^{\bullet-} + SO_4^{2-} + H^+$).

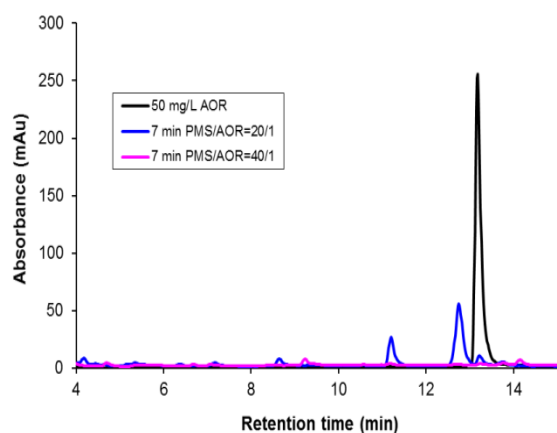
Влиянието на количеството на окислителя върху ефективността на процеса беше изследвано чрез вариране на молното съотношение PMS/АО7 от 2/1 до 50/1 при еднаква начална концентрация на АО7 (50 mg/l) и фиксирано количество на катализатора (0.15 g/l) (Фиг. 17).



Фигура 17. Влияние на концентрацията на PMS върху степента на каталитично разграждане на АО7 върху Co/MgO

При увеличаване на молното съотношение PMS/АО7 от 2/1 до 20/1 скоростта на окислително разграждане на багрилото нараства, но по-нататъшното нарастване на концентрацията на PMS не води до измеримо ускоряване на процеса. Очертаната тенденция може да се отдаде на два фактора: (а) скоростта на образуване на активните радикали се лимитира от фиксираното количество катализатор, обуславящо стационарен брой каталитични центрове за разлагане на PMS; (б) кинетично-ограничената способност на неактивирания PMS да деструктира багрилото. При високи концентрации на окислителя се засилва конкуренцията между молекулите му за контакт с лимитирания брой повърхностни каталитични центрове и последващо активиране, поради което масата на катализатора постепенно се превръща в лимитиращ процеса фактор и съответно, скоростта на образуване на радикалите става почти независимо от концентрацията на PMS. В ниски концентрации (PMS/АО7=2/1) окислителят не е достатъчен за пълно обезцветяване на разтвора, докато при 10-кратно увеличаване на количеството му за много кратък реакционен период (между 7 - 13 минути

при нанесените образци) се постига над 98% степен на обезцветяване на разтвора, но все още в реакционната смес се регистрират недоокислени междинни продукти.



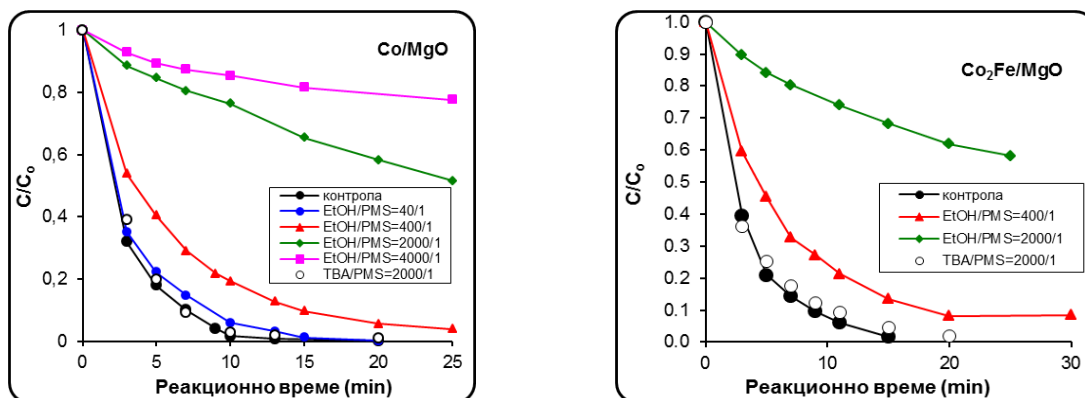
С помощта на HPLC анализ се установи, че пълна деструкция и на интермедиатите се постига при излишък на PMS спрямо стехеометричното количество за минерализация (PMS/AO7=37/1).

Фигура 18. HPLC хроматограми на разтвори на AO7 преди и след каталитично окисление върху Co/MgO катализатор при вариране концентрация на PMS

IV.2.1.3. Идентифициране на радикаловите частици, образувани при хетерогенно-каталитичното активиране на PMS

С цел доказване на радикаловия механизъм на процеса на окисление на AO7 с участие на синтезираните катализатори, както и идентифициране природата на доминиращите радикалови частици, образувани в резултат на хетерогенното активиране на PMS, бяха проведени експерименти с добавяне на радикал-улавящи агенти към реакционната смес. Като такива бяха използвани етанол (EtOH) и третичен бутилов алкохол (ТВА), които чрез конкурентно взаимодействие с образуваните радикалови частици биха предизвикали инхибиране на окислителния процес. Високата, но съизмерима скорост на взаимодействие на етиловия алкохол със $SO_4^{\cdot-}$ и $\cdot OH$ радикали не позволява тяхното разграничаване с помощта на този радикал-улавящ агент, но ефектът от неговото въздействие върху ефективността на окисление на AO7 ще потвърди или отхвърли хипотезата за радикалов механизъм на процеса. Чрез опитите с добавяне на ТВА е възможно идентифицирането на действителните радикалови частици, образувани при хетерогенното разлагане на PMS, защото скоростта на взаимодействието му със сулфатните радикали е 1000 пъти по-ниска от тази с хидроксидните.

Резултатите от експериментите с добавяне на двата алкохола към реакционната система AO7–PMS–катализатор са илюстрирани на Фиг. 19, а регистрираните промени (%) в степента на разграждане на AO7 в тяхно присъствие са отразени в Табл. 5.



Фигура 19. Каталитично разграждане на АО7 в присъствие на радикал-улавящи агенти [50 mg/l АО7; 0.15 g/l катализатор; PMS/АО7=10/1; 20°C; рН 4.0]

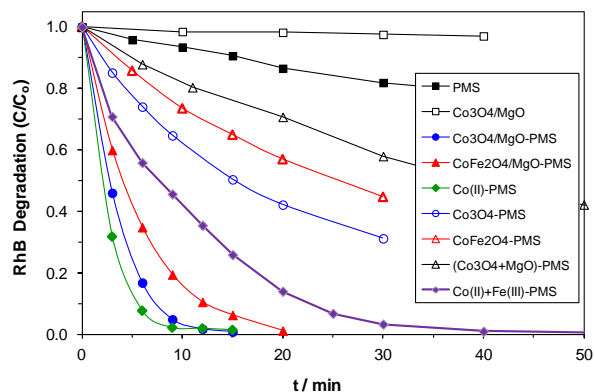
Таблица 5. Влияние на радикал-улавящи агенти върху степента на разграждане на АО7

Катализатор	Степен на АО7 разграждане, %	Понижение (%) на степента на разграждане на АО7 в присъствие на:		
		ТВА (2000/1)	EtOH (400/1)	EtOH (2000/1)
Co/MgO	99 (10 min)	1.5	19.3	74.4
CoFe ₂ /MgO	98.9 (15 min)	3.5	13.8	67.5
CoFe ₂ /MgO	99 (25 min)	1.8	17.1	63.4
Co ₃ O ₄	98.8 (90 min)	2.3	15.8	–
Co ₂ FeCP	89.2 (90 min)	5.3	22.1	67.7
CoFe ₂ CP	73.4 (90 min)	3.1	15.2	–

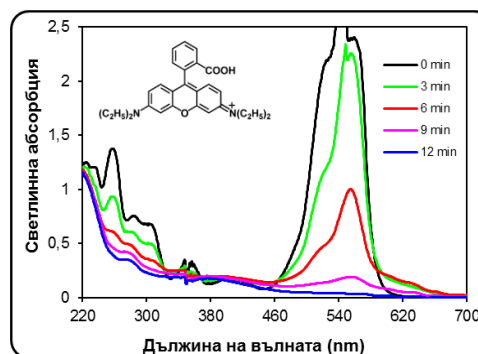
Анализът на получените данни показва, че независимо от фазовия състав на каталитично-активния компонент и от типа на катализатора (масивен или нанесен), прибавянето на етилов алкохол към реакционната система оказва ясно изразен инхибиращ ефект върху процеса на разграждане на багрилото. Този факт, както и установеният много нисък окислителен потенциал на неактивирания PMS потвърждават индиректното окисление на АО7, протичащо с образуването при хетерогенното активиране на окислителя радикалови частици. Окислителната деградация на АО7 не се повлиява в измерима степен от добавянето на ТВА – регистрира се под 6% понижение на степента на обезцветяване на разтвора на АО7. Съпоставянето на въздействието на двата алкохола върху кинетиката и крайната ефективност на окислителния процес позволява да заключим, че синтезираните катализаторни образци преимуществено разлагат PMS до силно реакционно способните сулфатни радикали, отговорни за трансформацията на молекулата на АО7.

IV.2.2. Хетерогенно-каталитично окисление на Родамин Б (RhB) с PMS върху масивни и нанесени върху MgO Co₃O₄ и CoFe₂O₄

Резултатите от сравнителното изследване на каталитичната активност на Co₃O₄ и CoFe₂CP (CoFe₂O₄) и техните аналози, нанесени върху MgO, за окислително разграждане на другия моделен замърсител – катионното багрило RhB са представени на Фиг. 20.

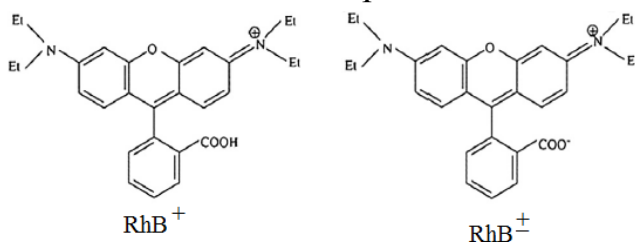


Фигура 20. Сравнителна кинетика на обезцветяване на RhB [50 mg/l RhB; 0.15 g/l катализатор; PMS:RhB=20:1; 20°C; pH 4.1]



Фигура 21. UV-Vis спектри на разтвори на RhB преди и в хода на каталитично окисление с PMS върху Co₃O₄/MgO

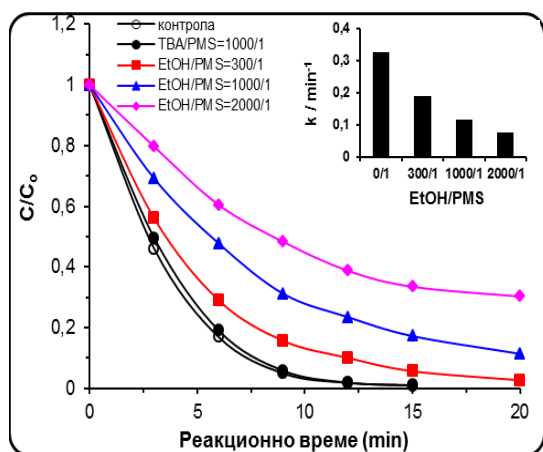
Химичното окисление на RhB с PMS (без катализатор) протича с ниска скорост – за 30 минути концентрацията на RhB в разтвора намалява само с 22%. За сравнение, при същите реакционни условия PMS окислява 6% от анионното багрило AO7. По-високата реакционна способност на RhB в сравнение с AO7 може да се отдаде на по-голямата спрегната система на молекулата и наличието на донорен мезомерен кислороден атом в структурата му. Нанесените катализатори показват ниска адсорбционна способност по отношение на RhB – регистрираната степен на обезцветяване на разтвора е под 3% за период от 30 минути. В кисела среда (pH < 4) ароматната карбоксилна група на RhB е протонирана (pKa=4.0) и багрилото присъства в разтвора в катионна форма (RhB⁺), вследствие на което електростатичното привличане с положително заредената повърхност на катализаторните частици е слабо и обуславя ниската степен на адсорбционно извличане на багрилото из разтвора.



Фигура 22. Химични структури на катионна (RhB⁺) и цвитерйонна (RhB[±]) форми на RhB

След внасяне на катализатор в реакционната смес се наблюдава съществено увеличаване на скоростта на разграждане на RhB. Нанесените катализатори отново показват значително по-висока активност от

масивните им аналози в изследваната реакция. Под каталитичното действие на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ разтворът на RhB се обезцветява за 12 и 20 минути, съответно, докато за същото време постигнатата степен на разграждане в присъствие на ненанесените катализатори (100% активна фаза) е съответно 39 и 43%. Ниският процент на разтворен кобалт и желязо (под 3%) в хода на окислението налага извода, че активирането на PMS се извършва предимно върху катализаторната повърхност, а не от разтворените метални йони. Следва да се отбележи, че разрушаването на хромофорната структура на RhB в хода на окислителния процес не е съпроводено с паралелно хипсохромно отместване на максимума при 554 nm, което изключва възможността за едновременно протичане на конкурентен процес на N-деетиране на ауксохромните заместители в ксантеновия ароматен фрагмент на RhB (Фиг. 21).



Отчитайки слабото окислително действие на неактивирания окислител и ниската степен на адсорбционно извличане на багрилото може да се приеме, че каталитична деструкция на RhB с PMS върху изследваните образци протича по радикалов механизъм.

Фигура 23. Каталитично разграждане на RhB в присъствие на радикал-улавящи агенти [50 mg/l RhB; 0.15 g/l $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$; 20°C; pH 4.1]

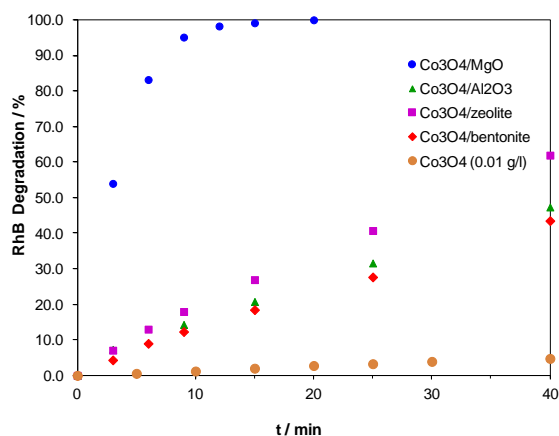
Сулфатните радикали са основните радикалови частици, които се образуват при каталитичното разлагане на PMS и предизвикват трансформация на молекулата на багрилото, което се потвърди от резултатите от експериментите с внасяне на радикал-улавящи агенти (етанол и ТВА) в реакционната смес (Фиг. 23). Окислителното разграждане на RhB върху изследваните катализатори се подчинява на кинетиката на реакции от първи порядък по отношение на RhB. Определените стойности на скоростните константи и съответните регресионни коефициенти са дадени в Табл.6.

Таблица 6. Скоростни константи на хетерогенно-каталитично окисление на RhB

Катализатор	k , (min^{-1})	R^2
Co_3O_4	0.0428	0.992
CoFe_2O_4	0.0274	0.994
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	0.3243	0.994
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$	0.2212	0.991

Сравняването на данните от каталитичните експерименти с масивните и нанесените образци ясно показва, че отлагането на Co_3O_4 и CoFe_2O_4 върху MgO влияе позитивно върху каталитичното им поведение, което доказва ефективната роля на базичните центрове върху повърхността на носителя (ОН групи) за подобряване на PMS-активационната функционалност на каталитично-активната оксидна фаза. Това заключение се потвърждава и от резултатите от експериментите, проведени с Co_3O_4 , нанесен в същото количество (5wt.%) върху носители с различни от MgO киселинно-основни свойства на повърхността като Al_2O_3 ($\text{pH}_{\text{pzc}}=7.2$), зеолит ($\text{pH}_{\text{pzc}}=7.6$) и бентонит ($\text{pH}_{\text{pzc}}=5.3$).

От данните, представени на Фиг. 24 е видно, че активирането на PMS протича с подчертано по-висока скорост след нанасяне на Co_3O_4 върху Al_2O_3 , зеолит и бентонит, но каталитичната активност на тези нанесени катализатори е значително по-ниска от проявената от $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$. При провеждане на окислителният процес с участие на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{бентонит}$ за 15 минути само 18% от багрилото е претърпяло окислително разграждане,



докато с използване на нанесения върху MgO кобалтов оксид разтворът на RhB се обезцветява за 12 минути.

Фигура 24. Сравнителна кинетика на каталитично окисление на RhB върху Co_3O_4 , нанесен върху различни носители [50 mg/l RhB; 0.15 g/l катализатор; PMS:RhB=20:1; 20°C; pH 4.1]

По-ниският PMS – активационен потенциал на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{зеолит}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{бентонит}$ може да се отдаде на по-слабо изразения базичен характер на повърхността им, което затруднява образуването на функционалните Co(II)-OH^+ комплекси, играещи основна роля при хетерогенното разлагане на PMS до радикали.

Това предположение се потвърждава от линейната скорост на разграждане на RhB върху тези образци, което указва за много по-ниска скорост на образуване на активните радикали от тази на взаимодействието им с молекулите на багрилото.

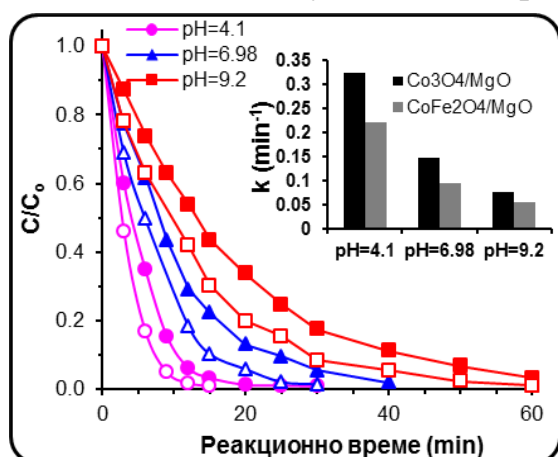
Появата на синергичен ефект между нанесената активна фаза и MgO се потвърждава и от подчертано по-високата активност, с която нанесените катализатори провеждат окислителното разграждане на RhB в сравнение със съответните механични смеси. Напр., за времето, за което разтворът на багрилото е напълно обезцветен в присъствие на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ (12 минути), конверсията под каталитичното действие на смес от Co_3O_4 и MgO е само ~ 9%.

IV.2.2.1. Изследване влиянието на основни параметри върху ефективността на процеса на каталитично окисление на RhB с PMS

Влияние на рН

Проведени бяха експерименти при три различни рН на средата – 4.1, 6.98 и 9.2 с използване на нанесените катализатори, резултатите от които са представени на Фиг. 25.

Киселата среда е най-подходяща за провеждане на каталитичния процес, независимо от природата на нанесената активна фаза. При неутрални условия за 100% разграждане на RhB върху $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ са необходими 40 минути, докато при рН 4.1 реакционното време се намалява



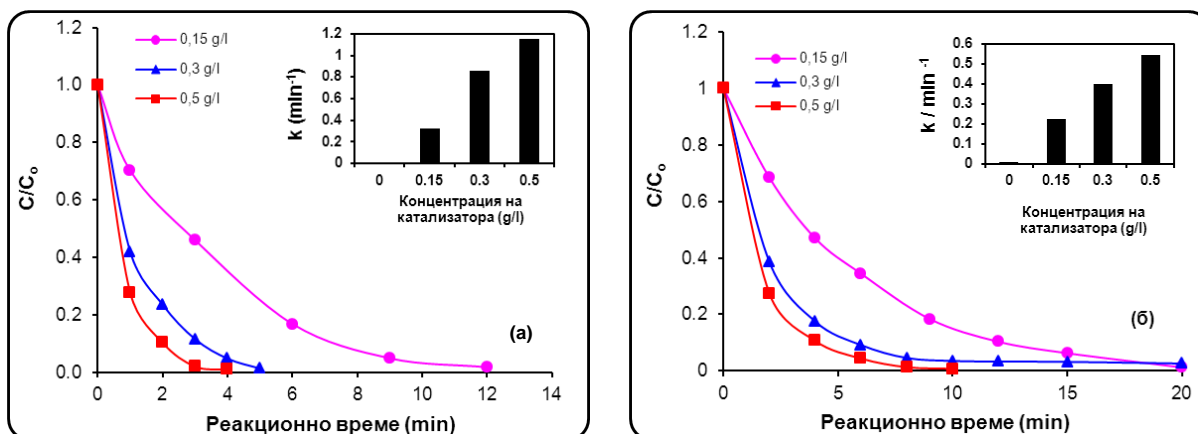
~ 2 пъти. Въпреки наблюдаваното забавяне на процеса с нарастване на рН, дори и в алкална среда се постига пълно обезцветяване на разтвора на RhB.

Фигура 25. Влияние на рН върху степента на разграждане на RhB с участието на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ (празни маркери) и $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ (пълтни маркери). Инсет: Стойности на скоростните константи при различно рН

Понижаването на ефективността на процеса с нарастване на рН би могло да се обясни с: (i) по-ниската скорост на активиране на PMS (поради увеличаване фракцията на SO_5^{2-} и по-ниската плътност на положителния заряд на катализаторната повърхност) (ii) конкурентното разлагане на окислителя до молекулен кислород; (iii) ниска степен на адсорбция на молекулите на RhB. С понижаване киселинността на средата, вследствие депротониране на карбоксилната група на RhB, RhB^+ формата постепенно се трансформира в цвитерйонна (RhB^\pm) (Фиг. 22). Едновременното присъствие на двете йонни форми на RhB в разтвора благоприятства димеризация на молекулите на багрилото и затруднява адсорбцията им върху повърхността на катализатора, а оттам и последващата деструкция на RhB.

Влияние на количеството на катализатора

Изследванията се проведоха с три различни концентрации на нанесените катализатори (0.15 g/l, 0.3 g/l и 0.5 g/l) при постоянно молно съотношение PMS/RhB=20/1.



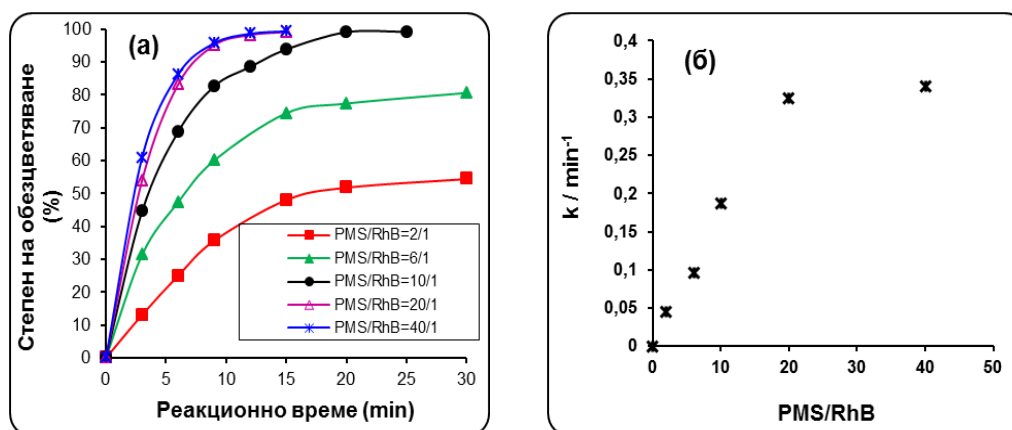
Фигура 26. Влияние на количеството на катализатора върху кинетиката на окислително разграждане на RhB: (а) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$; (б) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ [50 mg/l RhB; 20°C; рН 4.1]

При двукратно увеличаване на количеството на катализатора (от 0.15 g/l до 0.3 g/l) времето за пълно обезцветяване на разтвора на багрилото се съкращава над два пъти. По-големият брой достъпни активни центрове на повърхността на катализатора, обезпечени от по-голямото му количество, позволяват едновременно активиране на по-голям брой PMS аниони. Вследствие на това количеството на възникналите за единица време активни радикали нараства и води до по-висока скорост на разграждане на RhB. При по-нататъшното увеличаване на масата на катализаторите (0.5 g/l) процесът се ускорява в по-ниска степен, което може да се обясни с конкурентно протичащо взаимодействие между PMS и образуваните $\text{SO}_4^{\bullet-}$ радикали, водещо до трансформирането им в слабо активните $\text{SO}_5^{\bullet-}$. Освен това, при високи концентрации на катализатора (голям брой активни центрове) фиксираното количество PMS вероятно става лимитиращ скоростта параметър. Следва да се отбележи, че при относително ниска концентрация на по-слабо активния катализатор $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ (0.5 g/l) пълно обезцветяване на разтвора се постига за кратък период от 8 минути.

Влияние на концентрацията на PMS

Увеличението на количеството на окислителя води до нарастване на скоростта на процеса и крайната му ефективност (изразена чрез степента на разграждане на RhB) (Фиг. 27). Незадоволителни са резултатите, получени при най-ниското съотношение $\text{PMS}/\text{RhB}=2/1$ – окислението протича бавно и количеството на PMS е недостатъчно за пълна конверсия на багрилото. При изчерпване на окислителя (20 минута) степента на обезцветяване на разтвора е само 52%, докато за същия период, но при 5-кратно по-висока концентрация на PMS, разтворът е напълно обезцветен. Пълно разграждане на багрилото не се постига и при съотношение

PMS/RhB=6/1 – около 20% от RhB не претърпява промяна. До достигане на съотношение PMS/RhB 20/1 скоростната константа на процеса нараства пропорционално с увеличаване концентрацията на PMS. Това предполага наличие на достатъчен брой активни центрове върху повърхността на катализатора и, съответно, отсъствие на конкуренция между нарастващия брой частици на окислителя за контакт с тях и последващо разлагане до радикали. По-натъшното увеличаване на концентрацията на PMS не води до измеримо ускоряване на каталитичния процес, което може да се обясни с лимитираното количество активни центрове върху повърхността на катализатора за активиране на окислителя спрямо концентрацията на PMS.



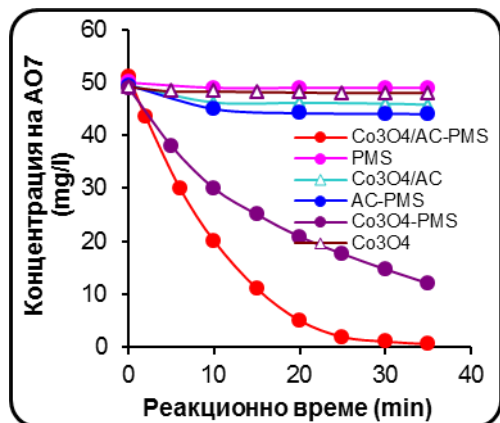
Фигура 27. Зависимост на степента на каталитично разграждане на RhB (а) и на скоростната константа на процеса (б) от концентрацията на PMS [50 mg/l RhB; 0.15 g/l Co₃O₄/MgO; 20°C; pH 4.1]

Получените резултати са основание да се направи извод, че изследваните нанесени върху MgO катализатори притежават висока активност и стабилност в реакцията на нискотемпературно течнофазно окисление на органичните багрила AO7 и RhB с PMS, което е реална предпоставка за практическото им използване за пречистване на води от органични багрила.

IV.2.3. Каталитична активност на Co₃O₄/AC в реакция на хетерогенно-каталитично окисление на AO7 с PMS

Проведено е сравнително изследване на каталитичните отнасяния на масивния и нанесения Co₃O₄, както и на носителя (AC) с цел оценка на ефекта от имобилизиране на каталитично-активния компонент върху ефективността на разлагане на PMS до радикалови частици, които да деструктират молекулата на анионното багрило AO7.

Чистият носител демонстрира много слаба каталитична активност в изследваната реакция – за реакционен период от 30 минути концентрацията на АО7 намалява само с 11%.



Това предполага, че АС разлага PMS до радикали, но с много ниска ефективност – регистрираното разграждане на АО7 в системата АС/PMS е само с 4% по-високо от извличането му от разтвора чрез адсорбция върху АС (Фиг. 28).

Фигура 28. Изменение на концентрацията на АО7 в хода на адсорбция и окисление върху изследваните образци [50 mg/l АО7; 0.15 g/l катализатор; PMS/АО7= 10/1; pH=3.5; 22°C]

В същото време се наблюдава съществено подобряване на PMS-активационната функционалност на Co₃O₄ след нанасянето му върху АС (5 wt. % Co) – пълно разрушаване на хромофорната структура на АО7 се постига за 30 минути, докато с участие на ненанесения кобалтов оксид (73.4 wt. % Co) за същото време около 30% от багрилото не претърпява промяна, а пълна деструкция се постига за 90 минути. Подчертано по-високата активност на нанесения Co₃O₄/АС катализатор може да се свърже с наличието на ОН групи върху повърхността на носителя, благоприятстващо образуването на повърхностни СоОН⁺ комплекси и съответно, облекчава активирането на PMS. Следва да се отбележи, че окислителното разграждане на АО7 с участие на Co₃O₄/АС протича с по-ниска скорост в сравнение с Co₃O₄/MgO, въпреки по-голямото количество на нанесения каталитично-активен компонент. Това може да се отдаде на по-високата базичност на MgO в сравнение с АС. Не по-маловажна е и ролята на диспергирането на каталитично-активния оксиден компонент върху носителя, чрез което се засилва контактът помежду им и се създават условия за възникване на специфичните взаимодействия между тях, облекчаващи активирането на PMS. В подкрепа на това предположение е значително по-ниската скорост на процеса, катализиран от механична смес от АС и Co₃O₄ – 30 минути само 15% от багрилото се деструктира, въпреки че количеството на активната оксидна фаза е еднакво с това в нанесения образец.

Прибавянето на PMS към небуфериран разтвор на АО7 води до известно намаление на рН (до ~ 3.5), което би предизвикало частично разтваряне на нанесената активна фаза, а преминалите в разтвора Со(II) йони биха благоприятствали хомогенно-каталитичното разграждане на багрилото. За да се провери тази хипотеза беше проведен експеримент, при

който, след обезцветяване на разтвора на АО7 катализаторът $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ беше филтруван, а филтратът беше използван за повторно активиране на окислителя и окисление на багрилото. Установи се, че за 30 минути се постига само 31% степен на обезцветяване на разтвора на багрилото (при 100% за същия период в хетерогенната система $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC-PMS}$). Тези резултати налагат извода, че окислителното разграждане на АО7, катализирано от $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$, протича по смесен хомогенно-хетерогенен механизъм. В действителност, реалният принос на хомогенно-каталитичното окисление на багрилото към общата степен на разграждане е значително по-нисък, тъй като разтварянето на активната оксидна фаза се извършва постепенно в хода на окислителната реакция и с ниска скорост. Това се потвърди и при съпоставяне на каталитичната активност на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ с тази на хомогенния катализатор – Co(II) йони, внасяни в реакционната смес като разтвор на $\text{Co(NO}_3)_2$ в количество, еквивалентно на това в нанесения катализатор. В условията на хомогенно-каталитично окисление на багрилото пълно обезцветяване на разтвора на АО7 се постига за два пъти по-кратък реакционен период. Тези резултати са основание да се приеме, че в присъствие на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ активирането на PMS преимуществено се извършва върху катализаторната повърхност, а не от разтворените кобалтови йони.

Анализът на кинетичните данни показва, че окислителното разграждане на багрилото се подчинява на кинетичните закономерности на реакции от първи порядък по отношение на АО7. Отклонение от този кинетичен модел се наблюдава, когато окислителният процес се катализира от механична смес на Co_3O_4 и носителя. С нейно участие експерименталните данни най-добре се описват с кинетичното уравнение за реакции от нулев порядък спрямо АО7. Изчислените стойности на скоростните константи на процеса с участие на различните каталитични системи и съответните линейни регресионни коефициенти (R^2), са представени в Табл. 7.

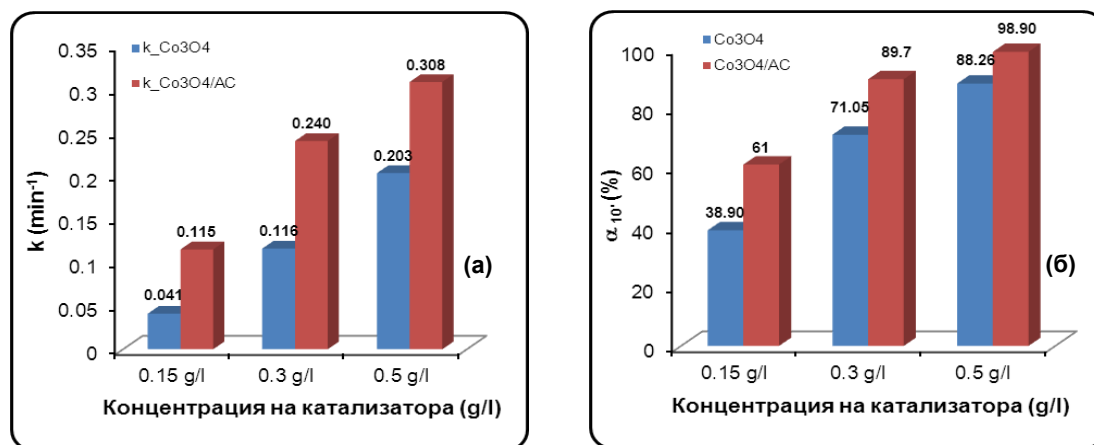
Таблица 7. Скоростни константи на хетерогенно-каталитично окисление на АО7

Катализатор	k (min^{-1})	R^2
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$	0.115	0.9939
Co_3O_4	0.041	0.9924
Co(II) йони	0.268	0.9954
	k (mg/l min)	
Физична смес	0.243	0.9980

IV.2.3.1. Изследване влиянието на параметрите на процеса върху окислителното разграждане на АО7 с PMS, катализирано от $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$

Проучено беше влиянието на масата на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$, концентрацията на окислителя PMS и рН на средата върху ефективността на окислителния процес.

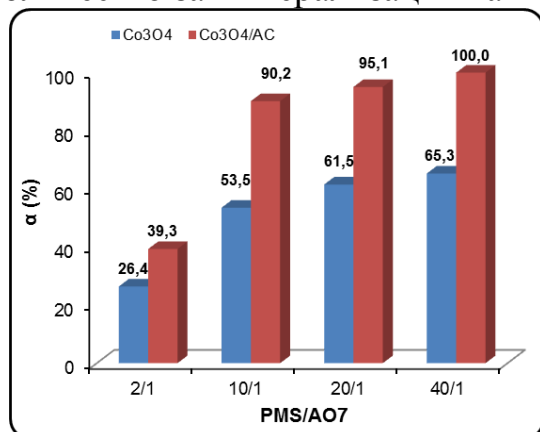
При увеличаване на концентрацията на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ от 0.15 до 0.5 g/l степента на разрушаване на хромофорната структура на багрилото нараства от 61 до 98.9% в 10 минути, а скоростната константа – от 0.115 до 0.308 min^{-1} (Фиг. 29). Аналогична тенденция се установи и при експериментите с масивния катализатор, но докато с Co_3O_4 скоростната константа нараства пропорционално с масата на образеца, при каталитичните тестове с нанесения му аналог се наблюдава отклонение от линейната зависимост. Това може да се отдаде на по-бързо протичащ процес на конкурентно доокисление на образуваните интермедиати вследствие по-голямото количество образувани за кратко време активни радикали. Въпреки по-високата скорост на окислителния процес, постигната при експериментите с 0.5 g/l катализатор, крайната ефективност на разграждане на багрилото е сходна с тази при по-ниските концентрации на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$, причина за което е еднаквата концентрация на окислителя.



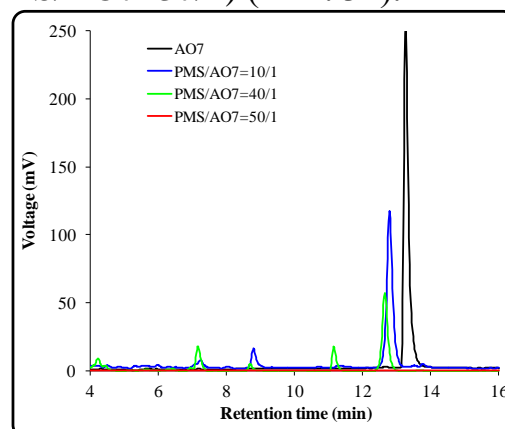
Фигура 29. Зависимост на (а) степента на каталитично окисление на АО7 и (б) на скоростната константа от масата на катализатора [50 mg/l АО7; PMS:АО7=10:1; 20°C; рН 3.5]

При увеличаване на молното съотношение PMS/АО7 от 2/1 до 10/1 скоростта на окисление на АО7 върху $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ нараства близо 5 пъти, но еквимоларното съотношение не е достатъчно за пълно обезцветяване на разтвора и ~ 60% от багрилото не претърпява деструкция поради изчерпване на окислителя (Фиг. 30). По-нататъшното увеличаване на концентрацията на PMS не води до съществено ускоряване на процеса на обезцветяване, но се регистрира по-висока степен на доокисление на

образуваните междинни продукти до пълното им разграждане при излишък на PMS (PMS/AO7=50/1) спрямо стехеометрично необходимото количество за минерализация на AO7 (PMS/AO7=37/1) (Фиг. 31).

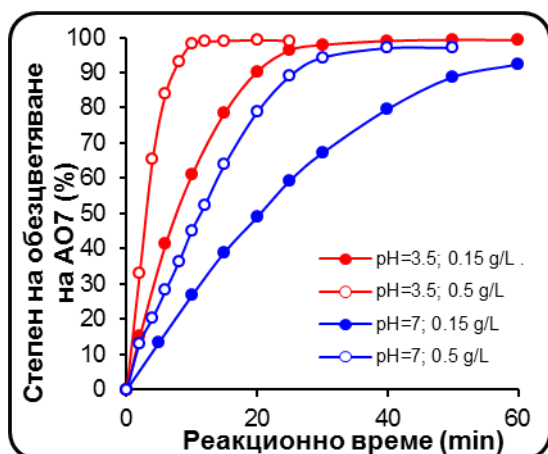


Фигура 30. Влияние на концентрацията на PMS върху степента на каталитично разграждане на AO7



Фигура 31. HPLC хроматограми на разтвори на AO7 преди и след каталитично окисление върху Co_3O_4/AC с различно количество PMS

pH на разтвора оказва съществено влияние върху кинетиката на окислителния процес (Фиг. 32). В неутрална среда с 0.15 g/l Co_3O_4/AC скоростната константа намалява ~ 3.2 пъти в сравнение с pH=3.5 и при изчерпване на окислителя в 60 мин не се постига пълно разрушаване на хромофорната структура на багрилото ($\alpha \sim 91\%$). При понижаване киселинността на средата повърхностният заряд на катализаторните частици става по-слабо положителен ($pH_{pzc} \sim 8$), поради което се очаква отслабване на електростатичното привличане на анионните частици на окислителя и на багрилото и, респективно, по-ниска степен на адсорбция



върху катализатора. В резултат скоростта на активиране на PMS намалява и обуславя по-ниската ефективност на каталитичния процес при провеждането му в неутрална среда.

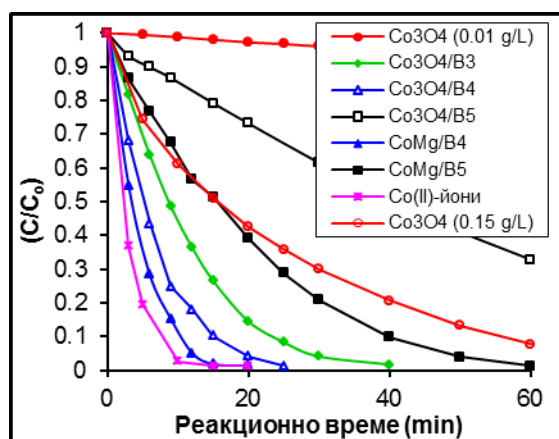
Фигура 32. Влияние на pH върху процеса на каталитично разграждане на AO7 върху Co_3O_4/AC [PMS:AO7=10:1; 22°C;]

Прибавянето на етанол и ТВА към реакционната смес (молно съотношение алкохол/PMS=150/1) води до снижаване на степента на обезцветяване на разтвора на багрилото в 30 минута с 27% и 12%, съответно. При по-нататъшното увеличаване на количеството на C_2H_5OH (алкохол/PMS=500/1) скоростта на окислителния процес се забавя много по-осезаемо, но подобен ефект не се наблюдава при допълнително

прибавяне на ТВА. Резултатите от тези изследвания водят до заключението, че при каталитичното разлагане на PMS върху $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AC}$ се получават два вида радикалови частици ($\cdot\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\cdot-}$), като доминиращите са сулфатните радикали. Може да се предположи, че една част от образуваните върху повърхността на катализатора $\text{SO}_4^{\cdot-}$ дифундират в обема на разтвора и реагират с висока скорост не само с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, но една част от тях и с водните молекули, при което се образуват известно количество $\cdot\text{OH}$ по реакцията $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \cdot\text{OH} + \text{H}^+$.

IV.2.4. Хетерогенно-каталитично окисление на АО7 с участието на Co_3O_4 , нанесен върху C/SiO_2 -съдържащи материали

На Фиг. 33 са представени резултатите от каталитичното окисление на АО7 върху катализаторите, съдържащи активна фаза от Co_3O_4 , нанесена върху В3, В4 и В5 (5 wt % Co). Чистите носители не показват измерим каталитичен ефект по отношение на разграждането на моделния замърсител – постигнатата степен на обезцветяване на разтвора на АО7 е съизмерима с установената при адсорбционните експерименти (2-4 %). Много ниска каталитична активност показва и Co_3O_4 в ненанесено състояние. Когато катализаторът е използван в количество, съответстващо на съдържанието на активната оксидна фаза в нанесените образци (0.01 g/l), почти 90% от багрилото не претърпява промяна за 90 минути. След нанасяне върху хибридните C/SiO_2 материали PMS-активационната му функционалност съществено се подобрява. При условията на експеримента пълно разрушаване на хромофорната структура на багрилото върху $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B3}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$ се постига за много по-кратко време (40 и 25 минути, съответно).



Подчертано по-ниска каталитична активност показва нанесеният върху В5 кобалтов оксид – за 40 минути само 50% от багрилото е разградено, а пълно обезцветяване се постига за над 2 часа.

Фигура 33. Сравнителна кинетика на каталитично окисление на АО7 с PMS [50 mg/l АО7; 0.15 g/l катализатор; PMS:АО7=6:1; 22°C; pH 4.0]

Като възможни причини за наблюдавания синергичен ефект могат да се посочат: (i) високата специфична повърхност на носителите (253, 440 и 280 m^2/g на В3, В4 и В5, съответно), благоприятстваща диспергирането на активната фаза върху повърхността им и респективно увеличаване броя на достъпните каталитични центрове за активиране на окислителя; (ii)

наличието на базични центрове ($-\text{OH}$ и силанолни $\text{Si}-\text{OH}$ групи) върху повърхността на носителите, които подпомагат формирането на повърхностните $\text{Co}(\text{II})-\text{OH}^+$ комплекси и последващото активиране на окислителя. Вероятна причина за значително по-ниската скорост на окислителния процес в присъствие на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B5}$, въпреки по-високата му специфична повърхност, би могла да е сегрегацията на кобалтоксидната фаза върху повърхността на носителя (SiO_2), водеща до намаление броя на ефективните центрове за активиране на PMS.

При провеждане на окислителния процес без корекция на рН ($\text{pH}=4$), се установи значително разтваряне на кобалтоксидната фаза при двата най-активни катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B3}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$ – 72% и 66%, съответно. Най-слабо активният образец $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B5}$ показва най-висока стабилност – разтвореният кобалт е само 5%, при това за период от 2 часа. Може да се предположи, че високата скорост на окислително разграждане на багрилото върху $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B3}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$ в кисела среда се повлиява в голяма степен от разтворените $\text{Co}(\text{II})$ йони. При окисление на АО7 с катализатор $\text{Co}(\text{II})$ йони (в количество, еквивалентно на Co в нанесените образци), пълно обезцветяване на разтвора се постига за два до три пъти по-кратко време. Това е основание да се приеме, че разтварянето на кобалтоксидна фаза, нанесена върху B3 и B4 се извършва постепенно в хода на окислителната реакция и разграждането на АО7 в $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B3}-\text{PMS}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}-\text{PMS}$ системите най-вероятно протича по смесен хомогенно-хетерогенен механизъм, но с доминиращ принос на повърхностно активиране на окислителя. При провеждане на окислителния процес в неутрална и алкална среда разтворимостта на катализаторите силно намалява, като в същото време се наблюдава и забавяне на окислителния процес.

Най-активният катализатор $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$ и най-стабилният по отношение разтваряне на активната фаза $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B5}$ бяха допълнително промотирани с MgO (5 wt.%) с цел модифициране на повърхностните им свойства. Резултатите показват (Фиг. 33), че промотирацията ефект на MgO върху каталитичните свойства на образците е по-силно изразен при $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B5}$. Под каталитичното действие на $\text{CoMg}/\text{B5}$ скоростната константа нараства 3 пъти и пълно обезцветяване на разтвора на багрилото се постига за 60 минути при много ниска концентрация на катализатора (0.15 g/l). Тези резултати потвърждават ролята на MgO за облекчаване повърхностното взаимодействие между окислителя и каталитично-активния компонент, вследствие на което скоростта на образуване на радикалови частици нараства. Модифицирането на $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$ с магнезиев оксид също води до по-бързо разграждане на багрилото (100% обезцветяване се постига за 15 минути), но по-същественият ефект е значителното стабилизиране на активната фаза по отношение разтварянето на кобалта. Данните от AAS показват, че след окисление в кисела среда с участие на $\text{CoMg}/\text{B4}$

количеството на разтворения кобалт намалява ~ 6 пъти (под 1 ppm). В контролен експеримент, проведен със същата концентрация на Co(II) йони в качеството им на хомогенен катализатор, беше регистрирано само 15% степен на разграждане на АО7 за 15 минути.

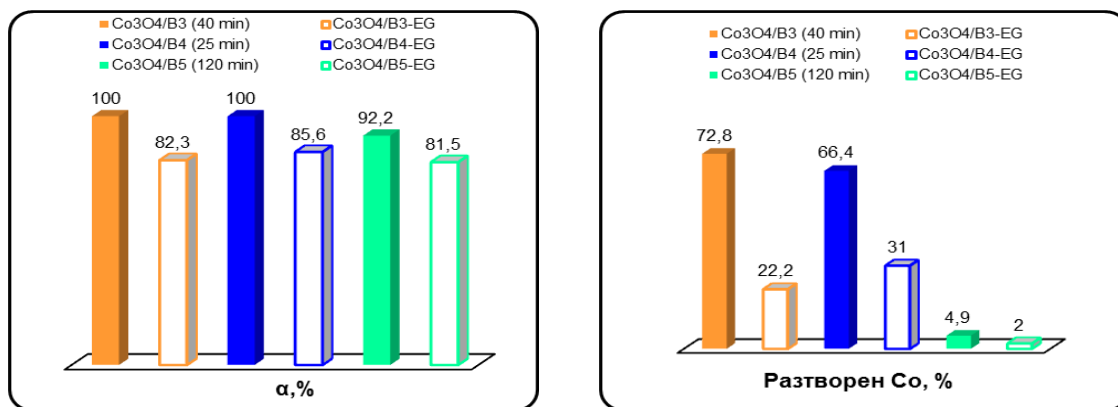
В съгласие с резултатите от експериментите, проведени в присъствие на радикал-улавящи агенти – етанол и третичен бутилов алкохол (Табл. 8), може да се счита, че каталитичното активиране на PMS от нанесения върху хибридният C/SiO₂ материали Co₃O₄ води до формиране на сулфатни радикали. Добавянето на етанол води до значително забавяне на окислителния процес, което не бе наблюдавано в присъствие на ТВА.

Таблица 8. Влияние на радикал-улавящи агенти върху ефективността на окислителния процес

Катализатор	Реакционно време (min)	Понижение (%) на степента на разграждане на АО7 в присъствие на:	
		ТВА (400/1)	EtOH (400/1)
Co ₃ O ₄ /B3	40	0.8	42.7
Co ₃ O ₄ /B4	25	0.5	35.9
Co ₃ O ₄ /B5	70	1.1	33.8
CoMg/B4	20	0.4	33.5

С цел постигане на по-добра дисперсия на каталитично-активната фаза върху повърхността на носителите, което от своя страна би обезпечило по-здрав контакт между тях и респективно по-висока стабилност по отношение разтварянето на кобалта, беше синтезирана нова партида нанесени образци чрез предварително модифициране на повърхностните свойства на носителите с етиленгликол преди импрегнирането им с кобалтовата сол. Наличието на терминални хидроксидни групи в молекулата на етиленгликола е причина да бъде лиганд за редица метални йони. Резултатите от сравнителното изследване на каталитичната активност на образците – нетретирани и обработени с етиленгликол, както и на тяхната разтворимост след участие в каталитичния процес са илюстрирани на Фиг. 34.

Резултатите показват обща тенденция на понижаване на скоростта на окислителния процес с участие на третирани с EG образци, но се наблюдава значително подобряване на стабилността на катализаторите по отношение разтваряне на активната фаза. Ефектът е най-силно изразен при образец Co₃O₄/B3+EG – количеството на разтворения кобалт намалява над 3 пъти спрямо това, регистрирано при експеримента с нетретирания с етиленгликол катализатор.



Фигура 34. Влияние на предварителното третиране на носителите (EG) върху: а) степента на разграждане на АО7; б) стабилността на синтезираните образци [50 mg/l АО7; 0.15 g/l катализатор; PMS/АО7= 6/1; pH=4; 22 °C]

С увеличаване на концентрацията на катализатора (от 0.15 на 0.5 g/l) и количеството на окислителя (PMS/АО7 от 6/1 на 10/1) скоростта на окислителният процес силно нараства вследствие осигуряване на по-голям брой каталитични центрове за едновременно активиране на по-голямо количество окислител (Табл. 9).

Таблица 9. Влияние на количеството на катализатора и на PMS върху кинетиката на разграждане на АО7 върху модифицираните с EG нанесени катализатори

Катализатор	Скоростна константа, k (min^{-1})			Време за пълно разграждане на АО7 (min)		
	0.15 g/l		0.5 g/l	0.15 g/l		0.5 g/l
	PMS/АО7 = 6/1	PMS/АО7 = 10/1	PMS/АО7 = 10/1	PMS/АО7 = 6/1	PMS/АО7 = 10/1	PMS/АО7 = 10/1
Co ₃ O ₄ /B3-EG	0.046	0.056	0.385	90	70	15
Co ₃ O ₄ /B4-EG	0.071	0.133	0.795	60	40	5
Co ₃ O ₄ /B5-EG	0.014	0.019	0.141	>150	>150	40

На базата на резултатите от проведеното сравнително изследване на каталитичната активност на Co₃O₄, нанесен върху въглерод-SiO₂ съдържащи материали, за окислителна деструкция на кисело оранжево 7 багрило може да се заключи, че синтезираните катализаторни образци са потенциални катализатори за обезвреждане на органични багрила, присъстващи в отпадни води. Едно от предимствата на каталитичните системи, наред с високата им активност при ниско съдържание на каталитично-активен компонент, е възможността за оползотворяване на отпадни лигнино-целулозни продукти от хранително-вкусовата промишленост (оризови люспи) като прекурсори за получаване на ефективни носители на катализатори.

ИЗВОДИ:

1. Синтезираните чрез оптимизирани синтезни процедури кобалтсъдържащи оксидни катализатори (10 броя) – индивидуални Со- и бикомпонентни Со-Fe оксиди, масивни и нанесени върху различни носители (MgO, активен въглен, C/SiO₂-хибридни материали) ефективно разлагат неорганичния пероксид PMS до радикалови частици (преимуществено SO₄^{•-}), които предизвикват окислителното разграждане на органичните багрила кисело оранжево 7 и родамин В в разтвор при меки реакционни условия (атмосферно налягане и стайна температура).

2. Чрез подбор на носители с подходяща повърхност е постигнато съществено повишаване на каталитичната активност на нанесените оксиди спрямо съответните им масивни аналози, въпреки много по-ниското количество на каталитично-активен компонент в нанесените катализатори и отсъствието на забележим каталитичен ефект от страна на чистите носители. Получените нанесени катализатори не са описани в достъпната ни литература.

а. Приведени са експериментални данни, които потвърждават корелацията между киселинно-основните свойства на повърхността на носителя и PMS-активационната функционалност на нанесените катализатори. Появата на ясно изразен синергичен ефект между MgO/активния въглен (извлечен от използвани филтри „BRITA“)/C/SiO₂-хибридните материали и каталитично-активната фаза върху каталитичното действие за разграждане на багрилата се дължи на формирането на финодисперсни металооксидни частици в близък контакт с базичните центрове върху повърхността на тези носители. Това благоприятства образуването на повърхностни Со(II)-ОН⁺ комплекси и облекчава последващото активиране на окислителя. Подчертано по-слабата каталитична активност на механичните смеси от носител и активна фаза потвърждава синергичното взаимодействие между двата компонента на нанесените катализатори.

б. Най-добри каталитични отнасяния показват нанесените върху MgO образци, което може да се свърже с най-силно изразения базичен характер на повърхността на този носител (pH_{рзс}=11.8). Постигнато е равномерно и високодисперсно разпределение на активната фаза на повърхността на катализаторите (потвърдено от приложените методи за физикохимично охарактеризиране на катализаторите), което подобрява контакта с повърхностните ОН-групи на MgO и обезпечава бързо протичащ процес на радикалообразуване при взаимодействие с PMS. Под каталитичното им действие, дори и при ниска концентрация (0.15 g/l), пълно разрушаване на хромофорната структура на багрилата се постига за относително кратко време (от 10 до 25 минути) в слабокисела среда (pH~4). Катализаторите демонстрират устойчиво висока активност при многократно участие в

каталитичната реакция, което определя потенциала им за пречистване на води от органични замърсители, в т.ч. и багрила.

в. Сравнението на каталитичната активност на нанесените образци с тази на хомогенните катализатори- Co(II)/Fe(III) йони показва, че при хетерогенни условия активирането на окислителя с образуване на реакционноспособни радикалови частици преимуществено се извършва върху катализаторната повърхност, а не от разтворените метални йони.

3. Установена е по-ниска скорост на каталитичния процес с участие на бинарните Co-Fe оксиди (масивни и нанесени), която може да се отдаде на по-ниския PMS-активационен потенциал на Fe(III) йоните и електроноакцепторните им свойства, обуславящи неефективното активиране на окислителя до слабо реакционноспособните пероксимonosulfатни радикали. Въпреки това, замяната на Co с Fe е целесъобразно както от екологични съображения, така и поради по-ниската му цена.

4. За първи път е показано, че активният въглен, извлечен от използвани филтри „BRITA“ и C/SiO_2 съдържащите материали, получени при пиролиза на оризови люспи, могат да бъдат оползотворени като подходящи носители за получаване на ефективни каталитични системи за окислителна деструкция на багрила с PMS в отпадни води.

а. Нанасянето на малко количество Co_3O_4 (5 wt. % Co) върху активния въглен води до силно повишаване на PMS-активационната му способност, в резултат на което времето за пълна деструкция на хромофорната азоръзка в молекулата на AO7 се съкращава близо три пъти в сравнение с ненанесения аналог (73.4 wt. % Co). Установено е частично разтваряне на активната фаза в хода на каталитичния процес, но протича постепенно, с ниска скорост, и е основание да се приеме, че приносът на хомогенно-каталитичното окисление на багрилото към общата му степен на разграждането не е съществен.

б. Co_3O_4 – модификациите на хибрирдните C/SiO_2 материали B3 и B4 показват по-добра каталитична активност за разграждане на AO7 от тази на аморфен SiO_2 (B5), но стабилността им по отношение разтваряне на активната фаза в слабокисела среда е незадоволителна и предполага комбинация от хетерогенно и хомогенно взаимодействие на кобалта с PMS за генериране на радикалови частици. Модифициращият компонент MgO (5 wt.%) оказва значителен положителен ефект върху активността на нанесените катализатори (по-силно изразен при $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B5}$) и подобрява контакта между носителя и активната фаза, водещо до съществено снижение на разтворимостта ѝ (особено при $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{B4}$). Предварително третиране на носителите с етиленгликол също спомага за стабилизирането на кобалтоксидната фаза върху тях, но води до по-ниска скорост на разграждане на багрилото. Въпреки това, подобен компромис е приемлив от екологична гледна точка.

5. Окислителното разграждане на багрилата върху изследваните катализатори се подчинява на кинетичните закономерности на реакции от първи порядък. Независимо от различната каталитичната активност на образците, установеният кинетичен модел потвърждава заключението, че сумарният процес не се контролира от етапа на взаимодействието между PMS и активните каталитични центрове с образуване на радикали, установено при експериментите с механични смеси от носител и активна оксидна фаза.

6. Доминиращите радикалови частици, които се образуват при каталитичното разлагане на окислителя PMS и предизвикват нискотемпературното разграждане на багрилата са силно реакционноспособните сулфатни радикали, установено чрез експерименти с прибавяне на специфични алкохоли с доказана радикал-улавяща активност.

7. На базата на резултатите от сравнителни UV-Vis и HPLC анализи е предложен вероятен реакционен път на каталитично разграждане на AO7 с PMS, изключващ образуването на токсични ароматни амини като междинни продукти от окислението на багрилото. Показано е, че разрушаването на конюгираната ксантенова структура на RhB не е съпроводено с паралелно протичане на конкурентен процес на N-деетиране на ауксохромните заместители в ксантеновия ароматен фрагмент на RhB.

8. Проучено е влиянието на основни параметри (количество на катализатора, концентрация на окислителя, рН на средата) върху ефективността на процеса на каталитично разграждане на AO7 и RhB и са намерени оптималните реакционни условия за провеждането му.

а. С увеличаване на концентрацията на катализаторите окислителният процес се ускорява, но едновременно с това се създават условия и за паралелно взаимодействие между PMS и образуваните $\text{SO}_4^{\bullet-}$ радикали, водещо да трансформирането им в слабо реакционно способните $\text{SO}_5^{\bullet-}$ и неефективно изразходване на окислителя.

б. При високи концентрации на PMS се засилва конкуренцията между молекулите му за контакт с лимитирания брой повърхностни каталитични центрове и последващо активиране, поради което масата на катализатора постепенно се превръща в лимитиращ процеса фактор.

в. Скоростта на каталитично активиране на PMS намалява с увеличаване на рН на средата, което може да се свърже с отслабване на електростатичното привличане между катализатора и PMS, обуславено от понижената плътност на положителния заряд на катализаторната повърхност и намаление на фракцията на моноанионната форма на PMS анион, така и с конкурентното разлагане на окислителя до молекулен кислород.

Списък на публикациите, включени в дисертацията

1. M. Stoyanova, **I. Slavova**, V. Ivanova, Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron–cobalt mixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azo dye with peroxymonosulfate, *Applied Catalysis A: General*, 476, 121-132, 2014 (**IF 3.942**).

2. **I. Slavova**, St. Christoskova, M. Stoyanova, Catalytic oxidation of Rhodamine B in aqueous solutions with sulphate radicals over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgO}$, *Bulg. Chem. Comm*, 49, №2, 2017, (**IF 0.349**).

3. **I. Slavova**, M. Stoyanova, St. Christoskova, D. Petrov, Supported Co_3O_4 as efficient catalyst for advanced oxidation of textile azo-dye Orange II with Oxone, *Journal of International Scientific Publication Ecology & Safety*, vol. 7, Part 1, 180-194, 2013.

4. **I. Slavova**, M. Stoyanova, St. Christoskova, V. Ivanova, Study on the catalytic activity of cobalt and iron-cobalt mixed oxides for the oxidative degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution, *Journal of International Scientific Publication Ecology & Safety*, vol. 8, 469-478, 2014.

Списък на забелязани цитати върху публикациите, включени в дисертацията

M. Stoyanova, I. Slavova, V. Ivanova, Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron–cobalt mixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azo dye with peroxymonosulfate, Applied Catalysis A: General, 476, 121-132, 2014.

1. L. Zhang, L. Zhao, and J. Lian, “Nanostructured Mn_3O_4 –reduced graphene oxide hybrid and its applications for efficient catalytic decomposition of Orange II and high lithium storage capacity”, *RSC Advances*, 4(2014)41838-41847.

2. W. Shi, Q. Cheng, P. Zhang, Y. Ding, H. Dong, L. Duan, X. Li, and A. Xu, “Catalytic decolorization of methyl orange by the rectorite–sulfite system”, *Catalysis Communications*, 56(2014)32-35.

3. S. Luo, L. Duan, B. Sun, M. Wei, X. Li and A. Xu, “Manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) as an effective catalyst for degradation of organic dyes in aqueous solutions in the presence of peroxymonosulfate”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164(2015)92-99.

4. L. Duan, B. Sun, M. Wei, S. Luo, F. Pan, A. Xu, and X. Li, “Catalytic degradation of Acid Orange 7 by manganese oxide octahedral molecular sieves with peroxymonosulfate under visible light irradiation”, *Journal of hazardous materials*, 285(2015)356-365.

5. R. Sharma, V. Kumar, S. Bansal, and S. Singhal, “Assortment of magnetic nanospinel for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton’s process”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 402(2015)53-63.

6. Y. Yao, Y. Cai, G. Wu, F. Wei, X. Li, H. Chen and S. Wang, “Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-like reaction in water”, *Journal of hazardous materials*, 296(2015)128-137.

7. C. Zheng, X. Cheng, P. Chen, C. Yang, S. Bao, J. Xia, M. Guo, and X. Sun, "Ordered mesoporous hematite promoted by magnesium selective leaching as a highly efficient heterogeneous Fenton-like catalyst", *RSC Advances*, 5(2015)40872-40883.
8. Y. Tao, M. Wei, D. Xia, A. Xu, and X. Li, "Polyimides as metal-free catalysts for organic dye degradation in the presence peroxymonosulfate under visible light irradiation", *RSC Advances*, 5(2015)98231-98240.
9. M. F. Horst, V. Lassalle, and M. L. Ferreira, "Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo-and antraquinonic dyes", *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9(2015)746-769.
10. Z. Xu, J. Lu, Q. Liu, L. Duan, A. Xu, Q. Wang, and Y. Li, "Decolorization of Acid Orange II dye by peroxymonosulfate activated with magnetic Fe₃O₄@C/Co nanocomposites", *RSC Advances*, 5(2015)76862-76874.
11. C. Zheng, X. Cheng, P. Chen, C. Yang, S. Bao, J. Xia, M. Guo, and X. Sun, "Highly porous Fe₂O₃/KIT-6 with Mg substitution for heterogeneous fenton oxidation of imidacloprid with enhanced catalytic activity", *Chemistry Letters*, 44(2015)601-603.
12. F. Ghanbari, and M. Moradi, "Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review", *Chemical Engineering Journal*, (2016).
13. X. Li, Z. Wang, B. Zhang, A. I. Rykov, M. A. Ahmed, and J. Wang, "FexCo 3- x O 4 nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate", *Applied Catalysis B: Environmental*, 181(2016)788-799.
14. W. D. Oh, Z. Dong, and T. T. Lim, "Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects", *Applied Catalysis B: Environmental*, 194(2016)169-201.
15. Y. Tao, Y. Jiang, W. Li and B. Cai, "Rapid magnetic solid-phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography and quadrupole-time-of-flight mass spectrometry for analysis of thrombin binders from a crude extract and injection of *Erigeron breviscapus*", *RSC Advances*, 6(2016), 34782-34790.
16. B. Palas, G. Ersöz and S. Atalay, "Heterogeneous photo Fenton-like oxidation of Procion Red MX-5B using walnut shell based green catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 324(2016)165-174.
17. W. Zhang, Y. Su, X. Zhang, Y. Yang, and X. Guo, "Facile synthesis of porous NiCo₂O₄ nanoflakes as magnetic recoverable catalysts towards the efficient degradation of RhB", *RSC Advances*, 6(2016)64626-64633.
18. J. Zhang, M. Chen and L. Zhu, "Activation of peroxymonosulfate by iron-based catalysts for orange G degradation: role of hydroxylamine", *RSC Advances*, 6(2016)47562-47569.
19. M. Buyukada and F. Evrendilek, "Modeling Efficiency of Dehydrated Sunflower Seed Cake as a Novel Biosorbent to Remove a Toxic Azo Dye", *Chemical Engineering Communications*, 203 (2016)746-757.
20. H. Aghdasinia, P. Arehjani, B. Vahid and A. Khataee, "Fluidized-bed Fenton-like oxidation of a textile dye using natural magnetite", *Research on Chemical Intermediates*, (2016)1-13.
21. J. Kang, X. Duan, L. Zhou, H. Sun, M. O. Tadé, and S. Wang, "Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions", *Chemical Engineering Journal*, 288(2016)399-405.
22. Y. Wang, Y. Xie, S. Yin, R. Xu, and R. Lau, "Municipal solid waste incineration bottom ash supported cobalt oxide catalysts for dye degradation using sulfate radical", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68(2016)246-253.

23. S. Schlichter, A. S. Diez, M. C. Zenobi, M. Dennehy, and M. Alvarez, "Multi-metal-substituted-goethite as an effective catalyst for azo dye wastewater oxidation", *CLEAN–Soil, Air, Water*, 44(2016)1652-1660.

24. M. Ghalebizade and B. Ayati, "Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO₂ nanocomposite coated on stainless steel electrode", *Process Safety and Environmental Protection*, 103(2016)192-202.

25. P. Hu and M. Long, "Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 181(2016)103-117.

26. J. Lu, Q. Liu, Z. Xiong, Z. Xu, Y. Cai, and Q. Wang, "Activation of peroxymonosulfate with magnetic and recyclable Fe₃O₄@ C/MnCo₂O₄ nanocomposites for the decolorization of Acid Orange II", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (2016).

27. H. Aghdasinia, P. Arehjadi, B. Vahid, and A. Khataee, "Optimization of a textile dye degradation in a recirculating fluidized-bed reactor using magnetite/S₂O₈²⁻ process", *Environmental Technology*, (2016)1-11.

28. Y. Song, H. G. Mayes, M. J. Queensen, E. B. Bauer, and C. M. Dupureur, "Spectroscopic investigation and direct comparison of the reactivities of iron pyridyl oxidation catalysts", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 174(2017)130-137.

29. A. J. Jafari, B. Kakavandi, N. Jaafarzadeh, R. R. Kalantary, M. Ahmadi, and A. A. Babaei, "Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@ Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: Adsorption and degradation studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45(2017)323-333.

Участия в научни форуми:

Устни доклади:

1. V. Ivanova, **I. Slavova**, St. Christoskova, M. Stoyanova, "Comparative study on the catalytic activity of bulk and supported cobalt and mixed Co-Fe spinel oxides for oxidative degradation of Acid Orange 7 dye in aqueous solutions", 13^{та} Национална конференция на Клуба на българските катализици, 4.11.2011г., София.

2. **И. Славова**, М. Стоянова, Ст. Христоскова, „Хетерогенно-каталитично окисление на Родамин В във водни разтвори с участие на масивен и нанесен върху различни подложки Co₃O₄”, *Научна конференция за студенти и докторанти "Предизвикателства в Химията"*, 22-23 ноември, 2013, Пловдивски Университет "Паусий Хилендарски", Пловдив.

Постери:

1. M. Stoyanova, St. Christoskova, **I. Slavova**, V. Ivanova, D. Petrov, "Influence of the reaction parameters on the catalytic degradation of AO7 with oxone over bulk and supported cobalt and mixed Co-Fe spinel oxides", XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 5-9 September 2012, Ohrid, Macedonia.

2. **I. Slavova**, M. Stoyanova, St. Christoskova, D. Petrov "Supported Co₃O₄ as efficient catalyst for advanced oxidation of textile azo-dye Orange II with

Oxone”, 22th *International Symposium ECOLOGY & SAFETY*, 7-11 June, 2013, Sunny Beach Resort, Bulgaria.

3. **I. Slavova**, M. Stoyanova, St. Christoskova, D. Petrov, „Nanosized Co₃O₄ supported on MgO as effective catalyst for advanced oxidation of Rhodamine B in aqueous solution”, 15th *International workshop on Nanoscience and Nanotechnology*, 21-23 November, 2013, BAS and Technical University-Sofia, Sofia, Bulgaria.

4. **I. Slavova**, V. Ivanova, M. Stoyanova, „Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co₃O₄ supported on carbon/SiO₂ containing materials for the degradation of Acid Orange 7 dye in water“, 10th *Chemistry Conference*, 9-11 October, 2016, Plovdiv University “Paisii Hilendarski”, Bulgaria.