

ЮИОС

Проектная работа

НОВЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Выполнила:
учащаяся 9 «В» класса
ГБОУ школы №2065 г. Москвы
Федченко А.С.

Руководители:
Оболенская Л. Н.
к.х.н., учитель химии ГБОУ школы №2065 г. Москвы, н.с. ФТИ (МИРЭА)
Д.А. Киселёв
К.ф.-м.н., зав. лаб. каф. физики оксидных сегнетоэлектриков НИТУ МИСиС

Москва, 2021

Оглавление	
Команда проекта	3
Введение	3
Литературный обзор	5
Обоснование выбора методов исследования	5
Материалы и методы	7
<i>Реактивы и оборудование</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Схемы синтеза</i>	7
<i>Характеризация</i>	7
Получение образцов	Ошибка! Закладка не определена.
<i>По методике (с ультразвуком)</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>По методике; с последующим добавлением декстрана</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Синтез по методике, но с реополюгликином</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>По другой методике – моносахаридный способ (с нагреванием)</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Совмещение методик: синтез с глюкозой и декстраном (1 вариант)</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Совмещение методик: синтез с глюкозой и декстраном (2 вариант)</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Подбор оптимальной массовой доли полиакрилата натрия в гидрогеле</i>	Ошибка! Закладка не определена.
<i>Получение «антибактериального» бинта</i>	Ошибка! Закладка не определена.
Результаты и их обсуждение	11
<i>Электронная спектроскопия поглощения</i>	11
<i>Обработка микрофотографий</i>	9
<i>Сканирующая зондовая микроскопия</i>	12
<i>Просвечивающая электронная микроскопия</i>	Ошибка! Закладка не определена.
Выводы	16
Первичная апробация	Ошибка! Закладка не определена.
Перспективы	16
Благодарности	Ошибка! Закладка не определена.
Отзывы	18
Список литературы	18

Команда проекта

ФИО	ОУ и класс / организация и должность	Функция в проекте	Задачи в проекте
Федченко А.С.	ГБОУ №2065; ученица 9«В»	Автор и исполнитель	Анализ литературы, планирование, синтез, характеристика, установление корреляций
Оболенская Л.Н.	ГБОУ №2065; учитель химии	Научный руководитель	организация работы проектной команды; научное сопровождение обеспечения ресурсами; сопровождение в ходе синтеза и характеристики.
Киселёв Д.А.	зав. лаб. каф. физики оксидных сегнетоэлектриков НИТУ МИСиС	Соруководитель	Обучение навыкам работы на сканирующем зондовом микроскопе

Введение

Актуальность

В последнее время количество разливов нефти и нефтепродуктов растёт, а безоговорочно эффективных способов восстановления водоёмов до сих пор не разработано. Хорошим вариантом является сорбент лигнин гидролизный, преимуществом которого является сохранение плавучести даже после насыщения собираемыми фракциями (200% от его исходной массы; протокол испытаний [1]). Но высокую эффективность он показал только в сочетании с биодеструкторами, применение которых не очень желательно. Более перспективными представляются природные и искусственные цеолиты (алюмосиликаты), принципиально отличающиеся от лигнина наличием активных каталитических центров на поверхности (к тому же более развитой, чем у лигнина). Эти активные центры способствуют абиотической деструкции нефтепродуктов. Однако роднит эти материалы проблема их сбора с поверхности воды. Обычно его осуществляют металлическими швабрами. Это натолкнуло авторов, например, патента [2] и статьи [3], на мысль создать

магнито-восприимчивые композиты лигнина и магнетита. Однако способ, предложенный ими, включает высокотемпературную обработку, что приводит, с учётом отсутствия стабилизаторов, к агломерации частиц Fe_3O_4 . А крупные частицы, во-первых, не могут служить эффективными (фото)катализаторами, а во-вторых заведомо утяжелят лигнин, и он потеряет свою рекордную плавучесть. В то же время, согласно [4], наночастицы магнетита способны выступать в качестве основного компонента каталитических систем на основе фото-Фентона, обеспечивающих комплексную очистку водных сред. Аналогично, в [5] показано, что наночастицы Fe_3O_4 обладают пероксидазоподобной активностью, т.е. они способны ускорять окисление других соединений пероксидом водорода. Авторы [6] создали и охарактеризовали композиты цеолитов с нано- Fe_3O_4 . Они изучили активность полученных образцов в реакции Фентона.

Мотивация работы

Самый распространённый неорганический загрязнитель воды в западной части Москвы и МО – соединения железа (чаще всего – из подземных источников – гидрокарбонат и сульфат железа(II), которое потом окисляется до +3). Один из передовых способов деструкции органических токсикантов – т.н. «процесс Фентона», в котором катализаторами разложения H_2O_2 до активных радикалов служит Fe(II,III) , как правило на носителях с развитой поверхностью).

Работа начата в июне 2020 г. Сейчас подведён промежуточный итог; работа продолжается. Места выполнения: в период дистанционного обучения – дома, с ограниченным (безопасным) набором реагентов и оборудования (ультразвуковая ванна из магазина электроники, фильтры и т.д.). Основная часть работы сделана в химической лаборатории школы №2065 с использованием оборудования, поставленного в рамках городских проектов «Медицинский класс» и «Инженерный класс»; часть работы по сканирующей зондовой микроскопии – в НИТУ МИСиС.

Цель работы: синтез и изучение новых железосодержащих наноматериалов (иммобилизованных (фото)катализаторов для системы фото-Фентон и магнито-восприимчивых сорбентов на основе лигнина).

Объект: катализатор на основе нано- Fe_3O_4 .

Предмет: процесс очистки природной воды от органических примесей с помощью железосодержащих катализаторов, полученных из неё же.

Проверяемая гипотеза: а что если загрязняющие соединения железа после концентрирования и/или иммобилизации на подходящем носителе м.б. катализаторами для деструкции органических загрязнителей в той же воде (в процессе Фентона)?

В соответствии с целью и объектом поставлены следующие **задачи**.

1. Выбрать оптимальные носители для перевода «загрязняющих» катионов железа в его оксиды, очищающие воду от органических примесей в процессе Фентона.

2. Получить нано- Fe_3O_4 и его композиты по методике из практикума по нанотехнологиям.
3. Изучить образцы методами сканирующей зондовой микроскопии и электронной спектроскопии поглощения.
4. Проверить эффективность лигнинсодержащих образцов для сорбции нефти.
5. Проверить эффективность образцов в процессе Фентона.

Результат проекта (продукт): серия новых катализаторов на основе нано- Fe_3O_4 , превосходящих известные аналоги по эффективности при очистке природной воды от органических примесей.

Новизна состоит в том, что мы впервые попробовали чистить природную воду с помощью нано- Fe_3O_4 , полученного из неё же.

Теоретическая значимость: впервые установлено, что каталитическая активность композитов нано- Fe_3O_4 с алюмосиликатом АС-1 в процессе деструкции метиленового синего (MeB) по Фентону в ~ 1.2 раза превосходит активность аналога с железосиликатом на основе цеолита ZSM-5 (получен и испытан в рамках проекта №0706-2020-0026), а активность аналога на катионите HCR – в ~ 1.3 раза.

Практическая значимость: каталитическая активность катионита HCR, модифицированного Fe_3O_4 из концентрированной пробы воды из пруда, сопоставима с активностью композита HCR с нано- Fe_3O_4 (уступает в ~ 1.4 раза).

Потенциальные потребители: все группы населения.

Литературный обзор

Рассмотрим подробнее имеющиеся недостатки каталитических систем на основе фото-Фентона и описанные ранее способы их устранения. Классический процесс Фентона уже давно используется для очистки различных сточных вод [7,8]. Движущей силой «окислительных процессов» в такой системе является каталитическое разложение пероксида водорода на крайне активные гидроксильные радикалы, которые и окисляют органические загрязнители до углекислого газа. Однако такой процесс имеет ряд недостатков [6], таких как: интенсивное образование осадка, максимум работоспособности при неблагоприятных для живых организмах значениях pH (обычно 2–3), высокое содержание ионов металлов как в образовавшемся осадке, так и в очищенных водных средах, а главное – необходимость собирать катализатор после процесса очистки. Имобилизация катализатора на пористом носителе позволяет минимизировать накопление осадка и решить проблему извлечения катализатора из очищаемых вод. Также отметим, что в работе [9] показано, что при гомогенном процессе Фентона повышение pH до 4 резко уменьшает степень минерализации органических токсикантов, а при гетерогенном – с участием катионов железа (как двух-, так трёхвалентного), иммобилизованных на цеолите, – не меняет, т.е. благодаря применению цеолита в качестве носителя катализатор приобретает приемлемую работоспособность в среде, близкой к нейтральной. Из

всего многообразия цеолитов наиболее интересен т.н. «Zeolite Socony Mobil-5» (ZSM-5) [10]. Однако в рамках импортозамещения целесообразно пробовать заменить его на отечественные алюмосиликаты, тем более что один из них – АС-1 – как раз применяется в качестве сорбента катионных форм железа из воды.

С другой стороны, согласно [11], ионообменная технология – самая применяемая сегодня для и деминерализации воды. Она позволяет добиться качества воды, соответствующего нормам разных промышленных и энергетических объектов.

Однако, как видно, пока все виды водоочистки совершенствуются разрозненно. А мы решили попробовать использовать один распространённый тип загрязнения – превышение ПДК железа – для борьбы с другими – органическими токсикантами (путём перевода железа в оксидные наночастицы на катионообменной смоле либо алюмосиликатном сорбенте, катализирующие деструкцию по Фентону). Для очистки же воды от нефтепродуктов мы решили аналогичным образом модифицировать лигнин, придав ему магнито-восприимчивость без потери сорбционной способности и плавучести.

Основные этапы и даты

Разновидность «дорожной карты проекта» приведена в *таблице 1*.

Таблица 1. Основные этапы работы

Рубежные даты	Краткая характеристика этапа
Июнь 2020 г.	Проведён анализ литературных данных; выбраны подложки, произведены расчёты, проведены пробные синтезы
Начало июля 2020 г.	Часть образцов изучены методом СЗМ в ЦКП МИСиС
сентябрь-октябрь 2020 г.	Получены и изучены серии образцов, начато оформление работы; придумали использовать в качестве источника катионов железа пробы природной воды со значительным превышением ПДК по данному элементу
ноябрь-декабрь 2020 г.	Закончено оформление полученных к настоящему времени результатов, работа представлена на XII Городском Экофоруме МДЮЦ ЭКТ (лауреат) и конференции НИТУ МИСиС «Создаём будущее вместе»; получено согласие на публикацию в журнале СУНЦ МГУ «Потенциал» (начато оформление статьи)
январь 2021 г.	Придумали переводить все катионы железа из пробы природной воды в с.о. +3 с помощью HNO_3 и H_2O_2 для их дальнейшего применения в синтезе Fe_3O_4 по методике из практикума по нанотехнологиям МГУ
наст.вр.	продолжается получение новых результатов и оптимизируется (сокращается по мере возможности в

Обоснование выбора методов исследования

Приведено в файле <https://yadi.sk/i/if5Jnaqs1u1KgA>.

Материалы и методы

Использованные реактивы

Использованные субстраты: лигнин «Биосорб» (Россия), алюмосиликатный сорбент «АС1» (Россия), катионообменная смола HCR («Гейзер», Россия).

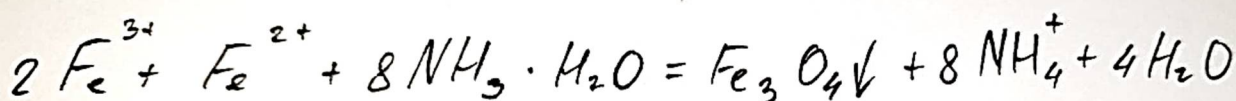
Использованные реагенты: хлорид железа(III) (Aldrich, кат. № 8039450), хлорид железа(II) (Aldrich, кат. № 44939), гидрат аммиака 25%-ный (Aldrich, кат. № 1054321011), пероксид водорода (Aldrich, кат. № 18304), серная и азотная кислоты (из школьной лаборатории), метиленовый синий (*N,N,N',N'*-тетраметилтионина хлорид тригидрат), сульфосалициловая кислота (от преп. каф. НХ ИТХТ (РТУ МИРЭА)), лимонная кислота (пищевая).

Использованное оборудование

Приведено в файле по ссылке <https://yadi.sk/i/DofDIQWbVuy2zw>.

Схемы синтеза

Схема реакции, лежащей в основе синтеза:



Концентрации реагентов выбраны согласно методике синтеза нано-магнетита из практикума по нанотехнологиям МГУ.

Схемы синтеза

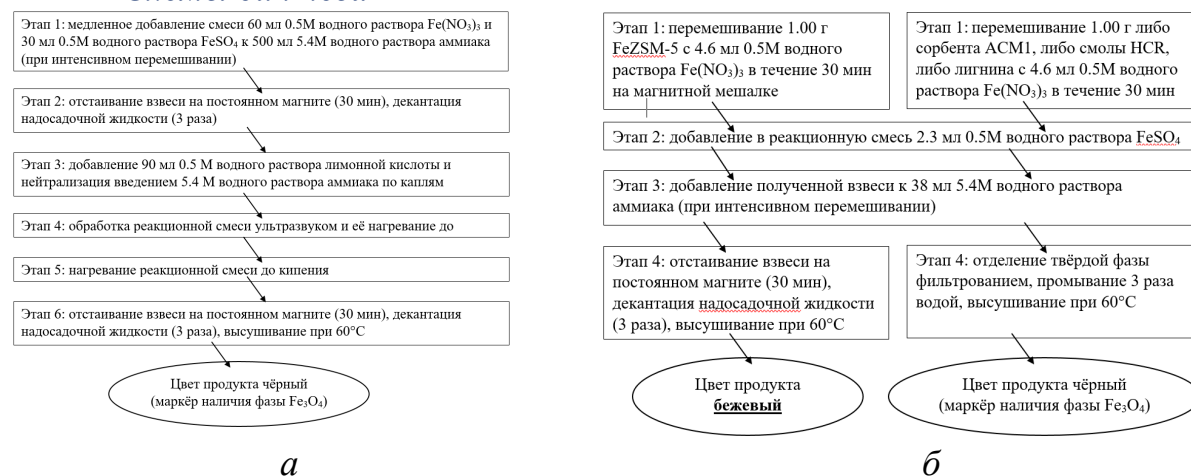


Рис. 1. Схемы синтеза нано-магнетита (а) и композитов на его основе (б)

Соли железа растворяли в воде и медленно вводили полученные растворы либо в «чистый» водный раствор аммиака, либо суспензию вещества-подложки в растворе аммиака. В первом случае получался нано-магнетит, во втором – его композиты. Наночастицы Fe_3O_4 , не наносимые на подложки, требовали стабилизации хелатирующими цитрат-ионами. Для этого в реакционную смесь вводилась лимонная кислота, эквимольная железу, а затем под контролем рН-метра производилась нейтрализация раствором аммиака (рис. 2).

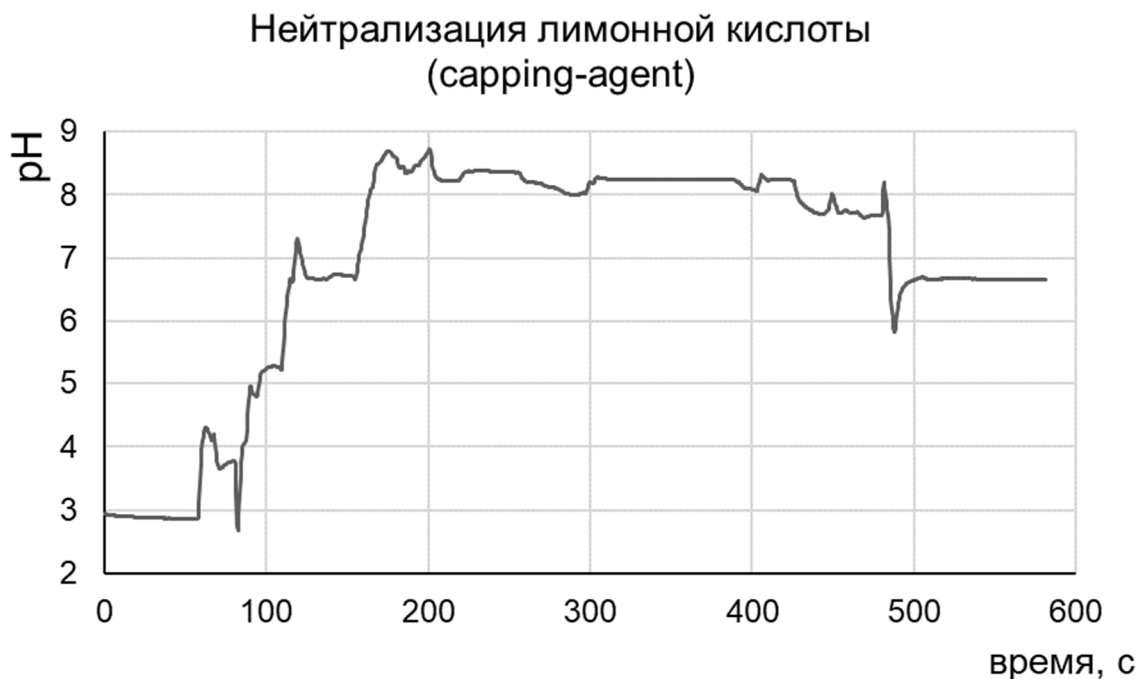


Рис. 2. График изменения рН на заключительной стадии синтеза нано- Fe_3O_4

Воду из пруда (Лесная заводь Зимёнковского ручья; $55^{\circ}35'37''N$ $37^{\circ}23'0''E$ [15]) во время предварительных экспериментов для осаждения оксо-форм железа(II,III) концентрировали кипячением (рис. 3а). Затем в неё под контролем датчика оптической плотности, рН-метра, датчика электропроводности и датчика температуры добавляли п/к 2М раствор NaOH (пока не перестала увеличиваться мутность; рис. 3б). Затем наночастицы отделяли центрифугированием (врезка на рис. 3а). Для осаждения оксо-форм железа(II,III) на АС-1, смолу HCR и лигнин носитель (4 г) диспергировали в 100 мл воды и выдерживали 1.5 ч с нагреванием и без (рис. 3в); во втором случае для изучения кинетики адсорбции каждые 30 мин отбирали по 2 мл. Далее пробы фотометрировали для определения остаточной концентрации катионов железа.

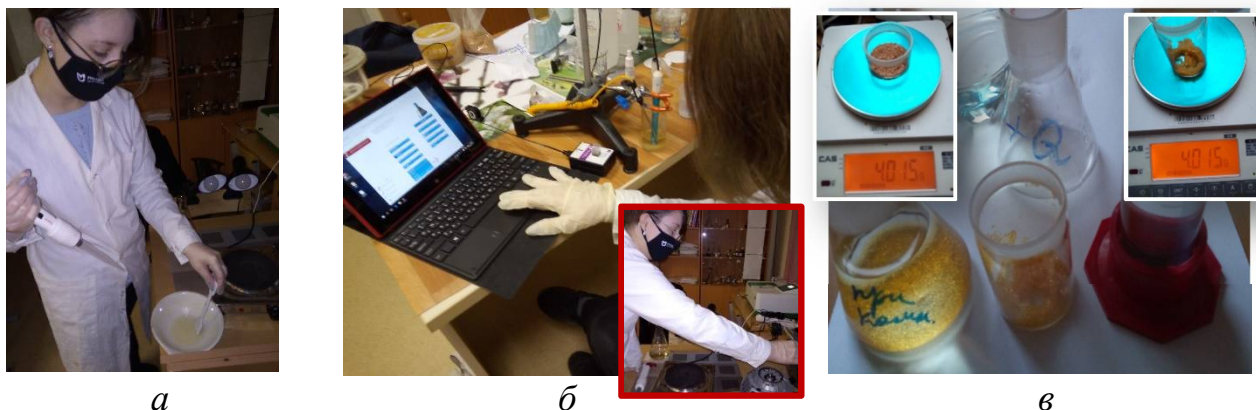


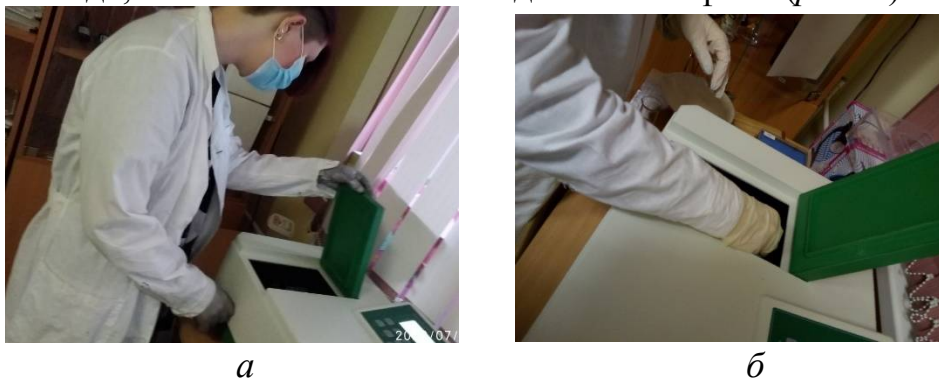
Рис. 3. Отбор порции воды (а), добавление раствора NaOH под контролем датчиков (б; на врезке – отделение центрифугированием), нанесение на смолу HCR и сорбент AC-1 (в)

Характеризация

Электронная спектроскопия поглощения

Электронные спектры поглощения записаны на спектрометре «Экрос» в нашей школе. Для их записи полученные образцы были диспергированы в дистиллированной воде; она же использовалась для записи фона. Для записи электронных спектров поглощения полученные образцы были диспергированы в дистиллированной воде; она же использовалась для записи фона (рис. 4).

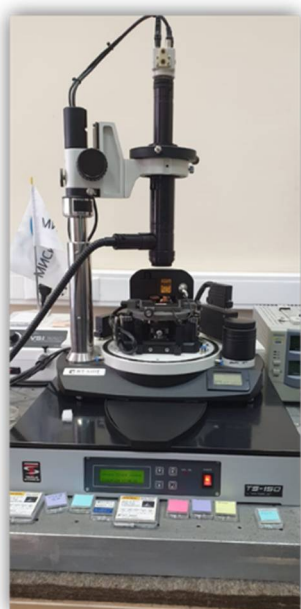
Рис. 4. Запись электронных спектров поглощения в июне (а) и в ноябре (б)



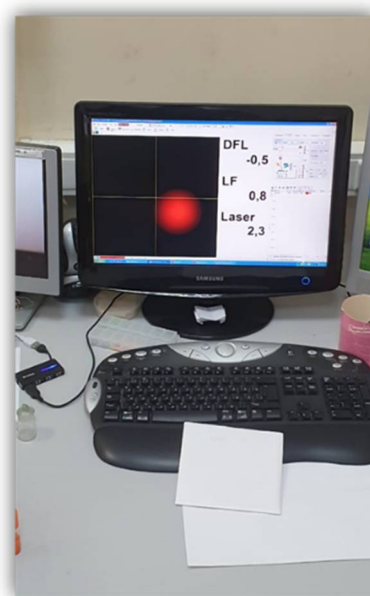
Сканирующая зондовая микроскопия

Основным методом изучения морфологии полученных образцов была сканирующая зондовая микроскопия. Этот метод основан на взаимодействии (силами Ван-дер-Ваальса) между атомами зонда кантилевера и атомами сканируемой поверхности [13]. Он позволяет изучать наночастицы, принципиально «невидимые» методом оптической микроскопии (по причине того, что длины волн видимого света на порядки превосходят размеры наночастиц). Сначала для обучения сканировали участок подложки, <https://yadi.sk/i/gunaPD82MQKE9g>. Рельеф поверхности отдельных образцов получен на сканирующей зондовой микроскопе (рис. 5) нанолаборатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме сканирования с использованием кантилевера NSG10 (Tipsnano, Эстония) в ЦКП МИСиС. Основной массив данных получен в школе с помощью сканирующего зондового микроскопа Phywe Compact, в контактном режиме.

Главное отличие атомно-силового микроскопа (он же СЗМ) от оптического – рабочий диапазон измерений. У оптических приборов он лимитируется длинами волн видимого света – от 400 до 700 нм. А у СЗМ остриё атомарной толщины (зонд, составляющий вместе с консолью кантилевер) «ощупывает» даже нанометровые перепады рельефа плёнки исследуемого образца. Сам микроскоп имеет три режима работы: контактный, бесконтактный и полуконтактный. При использовании первого из перечисленных, между зондом и образцом есть расстояние в несколько десятых нм, т.е. игла мягко контактирует с поверхностью, кантилевер изгибается и повторяет топографию поверхности. Положение зонда отслеживается лазерным детектором. Топографические изображения получают в одном из двух режимов работы: режим постоянной высоты и режим постоянной силы. Режим постоянной силы предпочтительнее, т.к. при нём, естественно, реже ломается зонд.



а

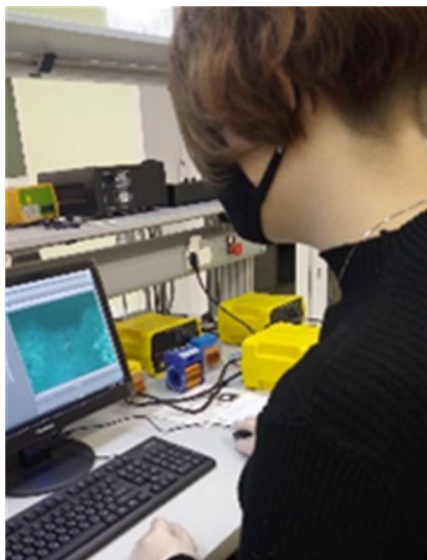


б

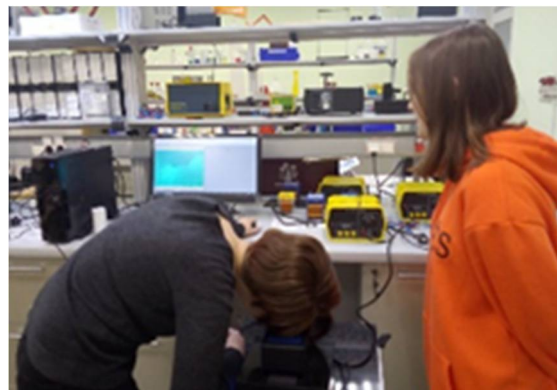
Рис. 5. Сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Prima: общий вид (*а*), сближение зонда с образцом (*б*)

На школьном СЗМ приходилось не только самой сканировать (*рис. б*), но и заменять кантилевер, когда ломался зонд (2 раза за время работы над проектом).

Рис. 6. Работа на сканирующем зондовом микроскопе (а), обучение работе Д. Снеговой (б)



а



б

Результаты и их обсуждение: лабораторная часть работы Электронная спектроскопия поглощения

Наиболее характерное сопоставление электронных спектров поглощения приведено на рис. 7. Видно, что композит с катионообменной смолой отличается большей интенсивностью фотопоглощения. Отметим, что для воды из пруда данные различия сохранились, однако спектры без приставки для диффузного отражения записались плохо.

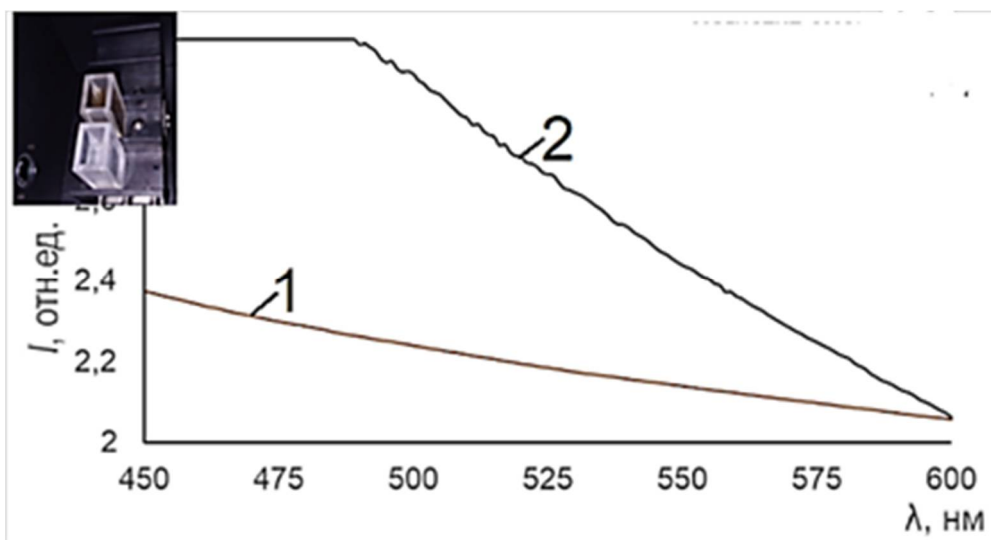


Рис. 7. Примеры электронных спектров поглощения композитов (линия 1 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}-1$, линия 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HCR}$)

Сканирующая зондовая микроскопия

На *рис. 7* приведены изображения типичного участка поверхности плёнки из гидрозоль свежеприготовленного нано- Fe_3O_4 . Как видно, даже на нехарактерном участке с крупными агрегатами (*а*) перепад высот менее 100 нм.

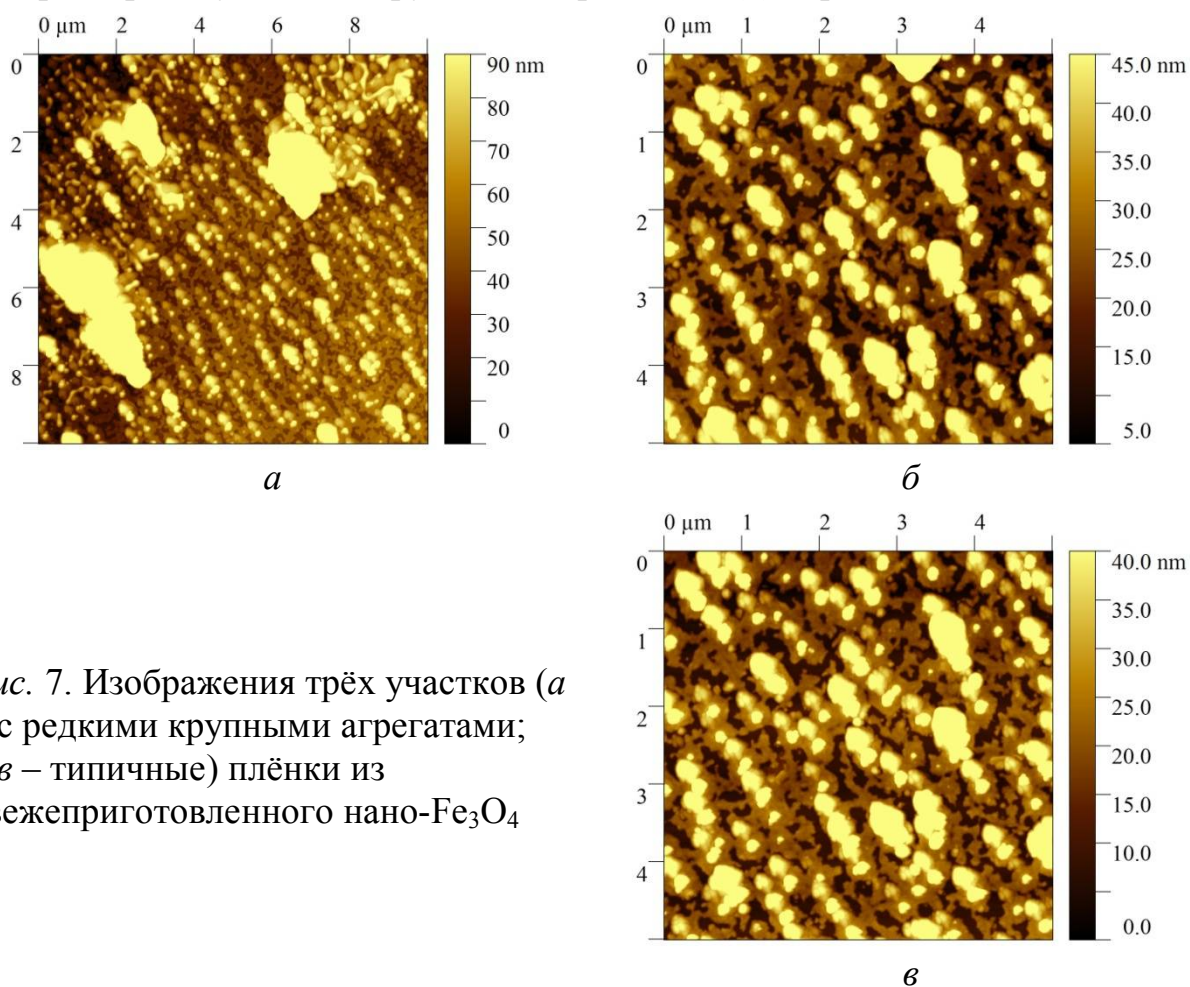
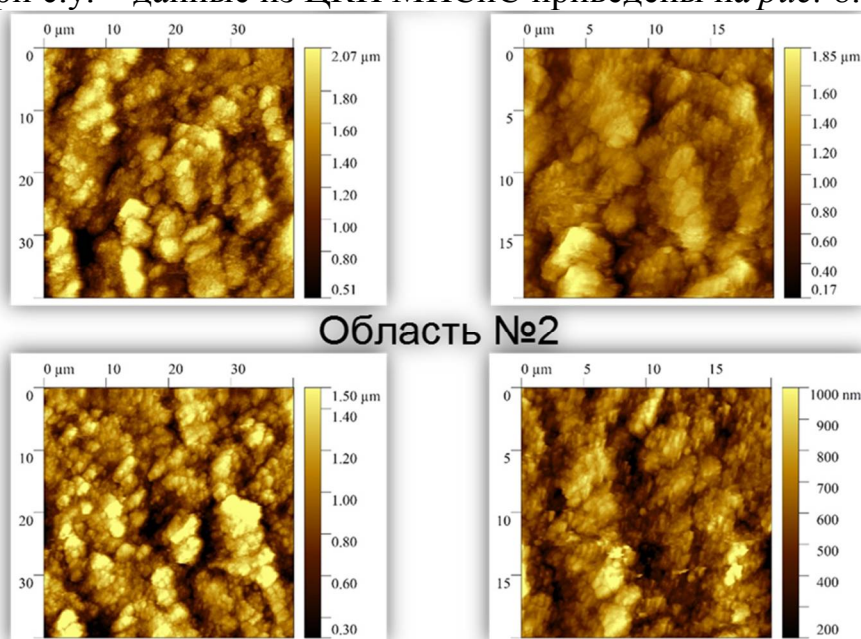


Рис. 7. Изображения трёх участков (*а* – с редкими крупными агрегатами; *б, в* – типичные) плёнки из свежеприготовленного нано- Fe_3O_4

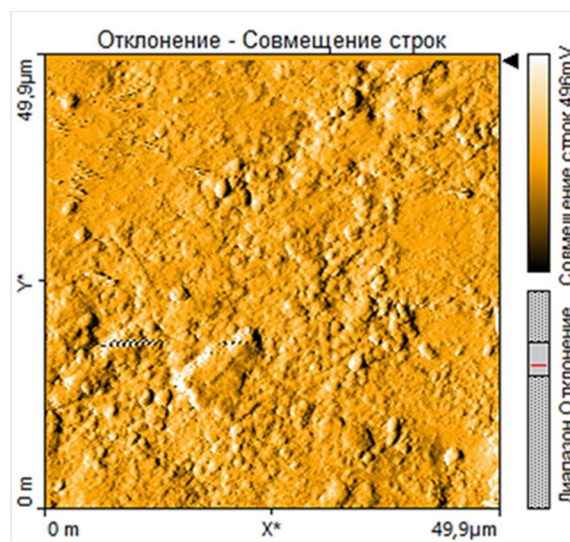
Из чисто научного «любопытства» тот же Fe_3O_4 был рассмотрен также через 5 мес. хранения при с.у. – данные из ЦКП МИСиС приведены на *рис. 8*.

Рис. 8. Изображения участков плёнки из нано- Fe_3O_4 после 5 мес. хранения при комнатной температуре (микроскоп NTEGRA Prima (ЦКП МИСиС; сканировал зав. лаб. физики оксидных сегнетоэлектриков Д.А. Киселёв)



Этот образец ещё не подвергался стабилизации цитрат-ионами, поэтому при хранении, как видно из сканом, частицы скоагулировали и «ушли» из нано-. Аналогичный результат получили мы, сканируя тот же объект (рис. 9).

Рис. 9. изображения участков плёнки из нано- Fe_3O_4 после 5 мес. хранения при комнатной температуре (микроскоп Nanosurf (сканировали в школе)



Промежуточный вывод из вышеприведённых данных СЗМ: изображения участков плёнки из нано- Fe_3O_4 после 5 мес. хранения при комнатной температуре, полученные в школе на СЗМ Nanosurf, удовлетворительно соответствуют профессиональным изображениям; с другой стороны, адекватной визуализации наночастиц мы пока не добились; поэтому дальше отсканировали композит Fe_3O_4 (из пробы воды из пруда)-AC1 (на образцах с катионитом HCR зонд вяз – вернее, таскал за собой «шарики» смолы).

На рис. 10 приведены изображения типичного участка поверхности композита нано- Fe_3O_4 /AC1, отожжённого при 200°C .

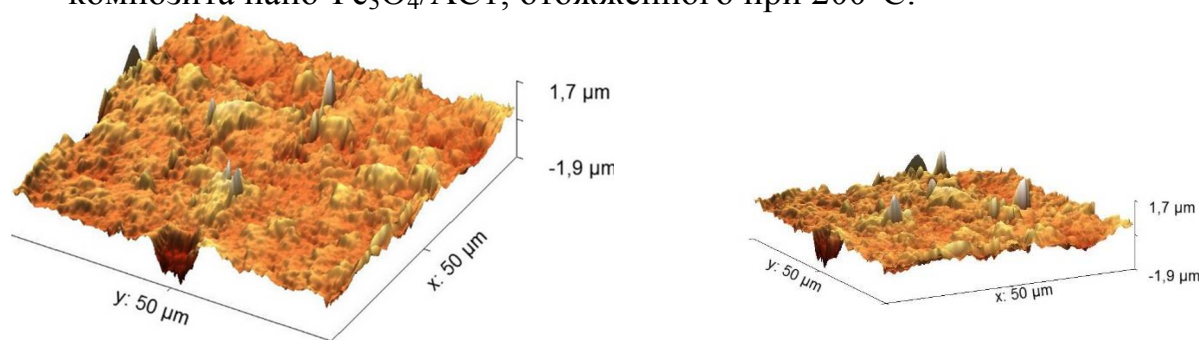


Рис. 10. 3D-изображения типичного участка Fe_3O_4 /AC1 после отжига

Результаты и их обсуждение: оценка практической применимости Сорбция нефтепродуктов (магнитовосприимчивыми композитами с лигнином)

Магнитные свойства наночастиц показаны на видео по ссылке <https://yadi.sk/i/UE0hD727I512VQ>.

Далее мы проверили, сохранил ли наш композит сорбционную ёмкость и плавучесть (после завершения процесса сорбции), присущие исходному лигнину. Для этого мы полностью воспроизвели по протоколу исследование [1].



a

б

Рис. 11. Обычный лигнин после поглощения нефти частично утонул (а), лигнин с магнетитом в тех же условиях не утонул (б)

Изучение активности полученных катализаторов в процессе Фентона

Теперь перейдём к каталитическому разложению органических соединений (на примере модельного субстрата – тиазолового красителя метиленового синего, MeB (хотя он является и реальным токсикантом в стоках текстильной промышленности)). Сначала мы изучили активность катализаторов, полученных только из лабораторной реагентике, а также самого первого, пробного, композита оксо-форм железа из пруда со смолой HCR (*рис. 12*).



a

б

Рис. 12. Раствор MeB до и после процесса Фентона в присутствии образца Fe_xO_y/HCR (а); помещение раствора MeB в кювету спектрофотометра (б)

Данные по кинетике деструкции метиленового синего в присутствии различных образцов приведены в *таблице 1* (для 1-го порядка реакции, подтверждённого достоверностью линейной аппроксимации кинетических кривых в спрямляющих координатах). Во 2-м цикле активность образцов сохранилась на >90% без регенерации; для 3-го цикла понадобилось 24-часовое выдерживание в дистиллированной воде; после него активность восстановилась.

Таблица 1. Обобщение полученных данных для выявления корреляций «синтез–структура–свойства»

Образец \ Характеристика	Fe ₃ O ₄ /AC1	Fe ₃ O ₄ /HCR	Fe ₃ O ₄ /лигнин	Fe _x O _y /HCR (из пруда)
Содержание Fe(II,III), ммоль/г	~0,9	~0,9	~0,8	–
Планарные размеры частиц по данным СЗМ, нм (в скобках основная фракция)	526–873 (561–694)	602–924 (667–731)	~50 (в капле фильтрата)	170–320 (примерно)
Константа скорости деструкции метиленового синего, мин ⁻¹	0,31	0,23 (R ² = 0,98)	–	0,16 (R ² = 0,98)
Сорбционная ёмкость по нефти (в % от массы сорбента)	–	–	≥200	–

Стало видно, что в качестве подложки оптимален алюмосиликат AC1.

А потом мы поняли, что, если подкислить азотной кислотой сконцентрированную (кипячением) пробу природной воды и окислить все формы железа избытком H₂O₂_{конц.}, после чего удалить кипячением остаток H₂O₂, то полученный раствор, по закону сохранения состава вещества, будет идентичен специально приготовленным для вышеописанных синтезов «по методике» растворам солей железа(III). И значит, после фотометрического определения концентрации Fe(III) этот раствор можно спокойно использовать для получения нано-Fe₃O₄ и его композитов. Фото одного из таких синтезов доступно по ссылке

Образец нано-Fe₃O₄/HCR из этой серии не удалось отфильтровать (вся твёрдая фаза оказалась в порах ф/б «синяя лента»). Поэтому его промывали, несколько раз центрифугируя (видео по ссылке), декантируя надосадочную жидкость, доливая дистиллированную воду и встряхивая на вортексе. Перед последним встряхиванием вместо воды мы налили в эппендорфы уже раствор MeV (видео по ссылке <https://yadi.sk/i/z8A4z221Mc-NQQ>). После добавления пероксида водорода краситель обесцветился (при перемешивании) за 4 минуты (видео по ссылке <https://yadi.sk/i/OVLTBEDsjcgw>) – быстрее, чем в присутствии всех описанных в литературе аналогов.

Далее мы пропитали реакционной смесью с нано-Fe₃O₄/HCR нетканую салфетку и использовали в процессе Фентона её. Она также оказалась

перспективным катализатором, обеспечив обесцвечивание раствора MeB за 1 ч облучения (рис. 13). При повторном применении той же салфетки (после полоскания в воде) обесцвечивание заняло 4 ч, но также произошло.

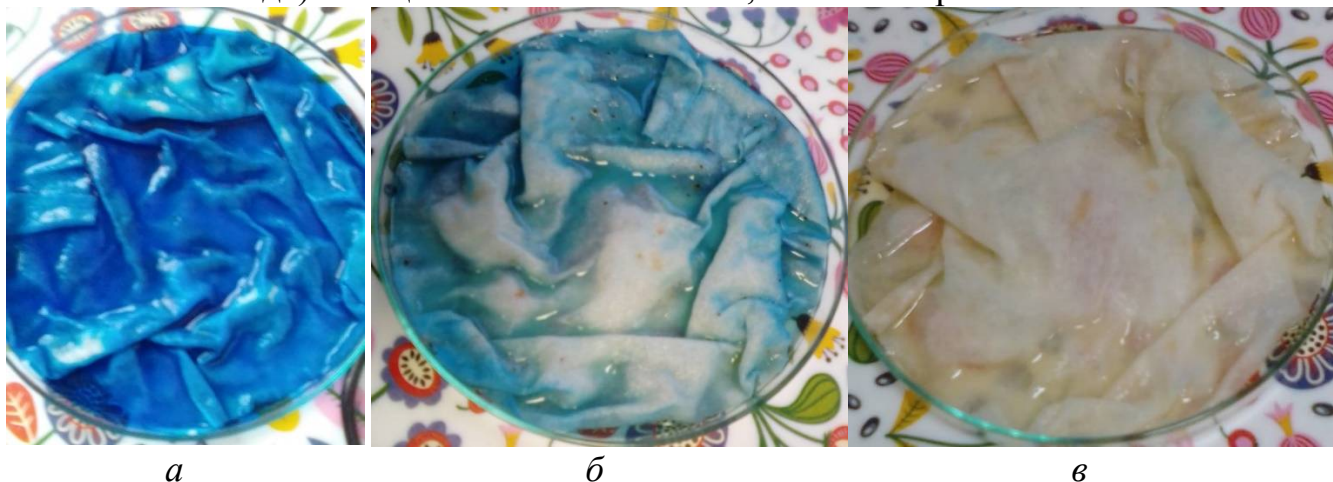


Рис. 13. Пробный процесс Фентона с участием нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC1}$ на салфетке: 0 мин облучения (а), 30 мин (б) и 60 мин (в)

Примерная себестоимость наиболее эффективного катализатора

Мы составили примерную смету расходов на материалы для приготовления 10 л состава, проявившего интегрально наилучшие свойства (описан в предыдущем пункте). Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3. Примерная смета (цены взяты на 14.01.21 г)

Реагент	Стоимость	Цена (в расчёте на 1 кг готового катализатора)
Железный купорос	40 р./кг	10 р.
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31 р./уп. (0.9 кг)	20 р.
Лимонная кислота	95 р./кг	60 р.
Катионит HCR	170 р./кг	170
Fe^{3+} из водоёмов – бесплатно		
Итого		260 р.

Выводы

Полученные и первично охарактеризованные композиты нано- Fe_3O_4 с сорбентом AC-1 и катионообменной смолой HCR проявили достаточно высокую (и не падающую во втором цикле, а с регенерацией – и в 3-ем) (фото)каталитическую активность при разложении органического красителя в процессе Фентона (наиболее активен $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC-1}$); осаждение нано- Fe_3O_4 на лигнин придало последнему магнитовосприимчивость, не уменьшив способность к поглощению нефти и плавучесть. Кроме того, удалось использовать катионы железа, содержащиеся в пробе природной воды (в превышающем ПДК количестве), для получения (фото)катализаторов разложения органических токсикантов.

Сравнение активности наших катализаторов с описанными ранее (табл. 2) подтверждает перспективность продолжения данной работы.

Таблица 2. Сопоставление каталитической активности наших образцов в процессе очистки воды по Фентону и ранее описанных в литературе аналогов

Источники	Краткая характеристика катализатора	Исходная концентрация метиленового синего	Исходная концентрация пероксида водорода	Содержание катализатора в реакционной системе	Скорость деколоризации метиленового синего (%/мин)
[16]	гетерогенные железосодержащие катализаторы (железная стружка)	50 мг/л	4 г/л (0.8 мл 33% H ₂ O ₂ на 100 мл пробы)	от 0 до 5 г на 100 мл реакционной смеси	при m(кат.), равной 5 г, 19.8%/мин
[17]	композиты на основе нитридов кремния, бора и силана	5 мг/л	не найдено	не найдено	при m(кат.), равной ..., 4,55%/мин
[18]	Fe ₂ O ₃ -интеркалированные монтмориллониты	0,03 ммоль/л	1, 72 ммоль/л при соотношении [H ₂ O ₂]/[MeB.], равное стехиометрическому (55 моль/моль)	1,0 г/л	2,4%/мин
данная работа	нано-Fe ₃ O ₄ + AC-1	50 мг/л	10 г/л (2 мл 33% H ₂ O ₂ на 100 мл пробы)	2 г на 100 мл реакционной смеси	2,0%/мин
	нано-Fe ₃ O ₄ + смола HCR (на нетканой салфетке – для удобства извлечения)				1,7%/мин

Заключение

Данный проект м.б. реализован для всех водоёмов с водозабором, загрязнённых одновременно и катионами железа (в виде металлорганических комплексных соединений – чаще всего гуматов), и органическими токсикантами.

Перспективы

Проверить воспроизводимость синтезов по количеству нанесённого Fe₃O₄; изучить оптимальные условия окисления комплексов Fe(II) в пробах природной воды для получения катализаторов разложения органических загрязнителей; провести комплексную характеристику образцов методами СЭМ, БЭТ и т.д.

Также будет завершена характеристика композитов на основе цеолита FeZSM-5 (Si:Fe = 50, общая формула (H)_n[Fe_nSi_{96-n}O₁₉₂](H₂O)₁₆, n<27; предоставлен Институтом катализа им. Борескова СО РАН).

Отзывы

Отзыв соруководителя из НИТУ МИСиС приведён на *рис. 14а*, а сообщение о принятии к публикации в журнал СУНЦ МГУ «Потенциал» – на *рис. 14б*.

Отзыв
на проектную работу по теме
«Новые железосодержащие наноматериалы для очистки воды»
учащейся 9 класса ГБОУ Школа № 2065 Федченко Анастасии Сергеевны

Работа Федченко Анастасии Сергеевны посвящена синтезу и изучению катализаторов для очистки воды в процессе Фентона на основе наноструктурированных оксо-форм железа. Часть полученных в ходе работы катализаторов проявили высокую активность в процессе Фентона с использованием в качестве модельного объекта деструкции красителя метиленового синего. Найденные в ходе работы корреляции между условиями синтеза катализаторов, их микроморфологией, зонной энергетической структурой и эксплуатационными характеристиками позволят в дальнейшем направленно получать наноматериалы с заданными свойствами.

Актуальность и новизна данной темы не вызывает сомнения. Водные среды нуждаются в комплексной очистке. Одним из наиболее распространённых видов неорганических токсикантов являются катионы железа. Наиболее часто в воде подземных источников железо встречается в виде $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который частично гидролизует, теряя углекислоту. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соединяясь с кислородом, превращается в коллоидный $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который при коагуляции переходит в $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выпадающий в виде бурых хлопьев. И получается, что можно, осадив частицы данных соединений на пористые подложки, получить катализатор для очистки той же воды от органических токсикантов (в процессе Фентона). Однако проверить это практически никто не пробовал.

Автор поставила перед собой цель получить и изучить новых железосодержащих наноматериалов (иммобилизованных (фото)катализаторов для системы фото-Фентон и магнито-восприимчивых сорбентов на основе лигнина) Настя проделала серьёзную работу. Она разыскала и изучила все доступные описания ранее разработанных аналогов, научилась проводить синтез нанодispersных материалов из точно отмеренных количеств реагентов, измеряя в ряде случаев pH реакционной смеси с помощью датчика ReleconLab. Кроме того, она, максимально применяя полученные знания по химии и физике, разобралась в принципах, на которых основаны многие методы изучения наночастиц, например сканирующая зондовая микроскопия, электронная спектроскопия поглощения, динамическое светорассеяние. Настя научилась работать на спектрофотометре и двух сканирующих зондовых микроскопах, поэтому запись спектров и сканирование микроструктуры проведены автором лично; все полученные результаты грамотно

1

интерпретированы и систематизированы также автором лично. Кроме того, автор промерила частицы, визуализированные как на школьном СЗМ, так и СЗМ в ЦКП МИСиС, обработала результаты кинетического эксперимента (выполненного также ею лично) и проанализировала результаты. Всё это позволило автору найти некоторые корреляции «синтез-структура-свойства» и сформулировать стратегию дальнейших направленных синтезов (а также последующей характеристикации продуктов).

В своей работе автор подробно описывает все осуществлённые синтезы и проведённые исследования, шаг за шагом на полученных данных логически показывают решение поставленных задач.

Представленный проект представляет собой серьёзную и интересную работу, выполненную на высоком профессиональном уровне и содержащую практически значимые выводы и предложения. Автор справилась с поставленными задачами, прежде всего провела синтез и характеристику наноматериалов, научившись в ходе работы сканировать с помощью зондового микроскопа, качественно готовить образцы и т.д.

Материал в работе изложен последовательно и чётко. Выводы и заключение сделаны правильно. Считаю, что работа Настя Федченко заслуживает высокой оценки.

К.ф.-м.н., зав. лаб.
физики оксидных сегнетоэлектриков

/ Д.А. Киселёв

23 ноября 2020 года

2

а

публикация

→ Natali Morozova 22 ноября, 15:00
Кому: вам

Добрый день! Работа А.С. Федченко «**НОВЫЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ**» принята к публикации в журнале СУНЦ МГУ «Потенциал ХБМ»
Научный редактор Н.И. Морозова

б

Рис. 14. Отзыв соруководителя Д.А. Киселёва (*а*) и заключение о принятии к публикации (*б*)

Список литературы

1. <http://www.biosorb.ru/images/neft/za01.pdf>
2. Цыганова С.И., Патрушев В.В. // Патент РФ № RU(11) 2 445 156(13) С1 от 20.03.2012
3. Архилин М.А., Богданович Н.И., Ефремова С.В. // Лесн. журн. 2018. № 4. С. 150–160

4. Wang W., Mao Q., He H., Zhou M. // Water Sci. Technol. 2013. V. 68. No. 11. PP. 2367–2373
5. Jiang J., Zou J., Zhu L. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. No. 6. PP. 4793–4799
6. Arimi M.M. // Progre Nat. Sci.: Mater. Int. 2017. V. 27. No. 2. PP. 275–282
7. I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez // Sci. Total Environ. 2011. V. 409. PP. 4141–4166
8. R. Molina, I. Pariente, I. Rodríguez et al., Chem. Technol. Biotechnol. 2014. V.89. PP.1189–1196
9. Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ахназарова С.Л. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 281–290
7. I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez // Sci. Total Environ. 2011. V. 409. PP. 4141–4166
8. R. Molina, I. Pariente, I. Rodríguez, F. Martínez // J.A. Melero, Chem. Technol. Biotechnol. 2014. V. 89. PP. 1189–1196
9. Папкина М.В., Алехина М.Б., Конькова Т.В. // Успехи химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 8(124). С. 53–58
10. M. Kim, K. Park, S. Cho et al. // Catalysis Today, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.07.007
11. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
12. Щербаков А. Б., Иванов В. К. Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям // Изд-во Московского университета. Москва. 2019. 368 с.
13. Яминский И.В., Ахметова А.И., Мешков Г.Б. и др. // Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 2. С. 148–151
14. <https://ru-ecology.info/term/32560/>
15. <http://wikimapia.org/32451527/ru/%D0%9B%D0%B5%D1%81%D0%BD%D0%B0%D1%8F-%D0%B7%D0%B0%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D1%8C>
16. Иванцова Н.А., Матвеева А.А., Тимашева Н.А. Каталитическое окисление красителя метиленового синего кислородом воздуха в присутствии железной стружки и пероксида водорода // Экологич. химия. 2012. Т. 21. № 2. С. 81–85
17. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Баталова В.Н., Шерстобоева М.В. Влияние кислотности среды на формы нахождения органических красителей в водных растворах и степень их фотокаталитической деградации в присутствии металлокерамических композитов // Успехи современного естествознания. 2016. № 10. С. 52–56
18. Шадрин О.А., Ханхасаева С.Ц. Оценка каталитической активности Fe²⁺/O²-интеркалированных монтмориллонитов в фотоокислительной деструкции органических красителей // Научное сообщество студентов : материалы XVI Междунар. студентч. науч.–практ. конф. (Чебоксары, 29 дек. 2017 г.) / редкол.: О.Н. Широков [и др.]. Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс». 2017. С. 152–157