

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544

СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЫШЕНИЕ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА Б
В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ГРАНУЛАМИ ЦЕОЛИТА NaX
И ДИАТОМИТА С ПОКРЫТИЕМ TiO₂

© 2025 г. М. Ф. Бутман^{а,*}, Н. Л. Овчинников^а, Н. М. Виноградов^а, Е. М. Мостова^а,
Г. И. Гусев^а, А. А. Гущин^а, Н. Е. Гордина^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

* e-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 17.03.25 г.

В работе приведены результаты исследований комбинированного процесса плазменно-фото-каталитической деструкции водных растворов родамина Б (RhB) с высокими концентрациями (до 40 мг л⁻¹) с использованием двух композитных каталитических систем, состоящих из диоксида титана, закрепленного на гранулах цеолита NaX, и диатомита. Нанесение покрытия TiO₂ осуществлялось гидротермальной пропиткой носителя растворами, содержащими крупномерные гидроксокомплексы титана. Изучены сорбционные и фотокаталитические свойства пропитанных гранул в статических условиях. В плазмохимическом реакторе диэлектрического барьерного разряда проведена оценка вклада сорбционно-каталитических процессов в эффективность разложения RhB. Показано, что присутствие обоих типов катализаторов в плазме приводит к росту скорости деструкции красителя не менее чем на 20%. Максимальная эффективность разложения в плазме наблюдается при использовании катализатора TiO₂/цеолит и достигает 100% (2 г катализатора в объеме реактора — 25 см³, мощность разряда — 8.6 Вт/см³) при степени минерализации более 80%, что свидетельствует о высокой степени протекания окислительных процессов.

Ключевые слова: фотокатализ, сорбция, диоксид титана, плазма диэлектрического барьерного разряда, очистка воды, родамин Б

DOI: 10.31857/S0044185625020048, EDN: KRGKFQ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из высокоэффективных методов очистки сточных вод от органических загрязнителей является диэлектрический барьерный разряд (ДБР), уже нашедший широкое применение в системах защиты окружающей среды [1–3]. Его преимуществом являются высокие скорости разложения загрязняющих веществ

на менее токсичные продукты благодаря образованию большого количества кислородсодержащих активных частиц в плазме кислорода (O₂(^aΔ_g), O₂(^bΣ_g⁺), O₂(^AΣ_u⁺), O(³P), O(¹D), O₃, O⁻, O₂⁻, O₂⁺, O⁺ и др.), способных участвовать в окислительных процессах [4].

Методология дальнейшего повышения эффективности очистки воды с помощью ДБР заключается в сочетании плазмохимических,

фотокаталитических и сорбционных методов очистки с прогнозируемым синергетическим эффектом [5] при одновременном снижении энергозатрат [3, 6]. В частности, наличие в спектре излучения плазмы ДБР УФ-компоненты [7] может существенно интенсифицировать действие фотокаталитических систем, например, на основе диоксида титана [8]. Кроме того, при нахождении в зоне контакта с плазмой происходит непрерывная регенерация фотокатализатора с образованием фотоактивных центров на его поверхности [9]. Ранее в работе [3] уже была продемонстрирована высокая эффективность комбинированных процессов при подаче в зону горения плазмы раствора красителя родамина Б, содержащего фотокатализатор-сорбент в виде TiO_2 -пилларного монтмориллонита [10].

Следует, однако, отметить, что фотоактивные материалы на основе TiO_2 получают преимущественно в виде порошков, что является сдерживающим фактором их практического применения в сочетании с плазмохимической обработкой, прежде всего, из-за уноса порошкообразного фотокатализатора из реакционной зоны реакторов ДБР проточного принципа функционирования.

Одним из вариантов решения этой проблемы является использование фотокатализаторов в виде гранул. Получение гранул с использованием различных субстратов с развитой поверхностью (например, алюмосиликатов) с нанесенным фотоактивным слоем TiO_2 может быть реализовано различными методами [11], включая золь-гель и электрохимическое осаждение, вакуумно-плазменное напыление и растворную пропитку в сочетании с последующей термической обработкой. В частности, гидротермальная пропитка цеолитов растворами, содержащими крупноразмерные катионы — продукты гидролиза титана, зарекомендовала себя как эффективный метод получения фотоактивных покрытий [12].

Перспективными кандидатами для исходно гранулированного субстрата являются цеолиты с высоким силикатным модулем и диатомиты, которые обладают, с одной стороны, хорошей сорбционной способностью, а с другой стороны, могут способствовать эффективному разделению фотоиндуцированных электронов и дырок, образующихся в фотоактивном окрытии гранул [13].

Помимо подбора типа катализатора, используемого в плазменно-каталитических процессах, важным аспектом установок, реализующих

совмещенные плазменно-каталитические процессы, является способ размещения катализатора в системе: либо непосредственно в зоне плазмы (одностадийные/внутриплазменные реакторы), либо вне разрядной зоны (двухстадийные реакторы). Авторы работ [14, 15] считают, что для оксидных катализаторов предпочтение следует отдать двухстадийным реакторам, несмотря на снижение концентрации O_3 на выходе из ректора [16]. Однако эффективность большинства катализаторов выше именно при их расположении в разрядной зоне, особенно в тех случаях, когда катализаторы обладают фотоактивными свойствами [17, 18], что реализовано и в настоящей работе.

Выбор в качестве модельного органического поллютанта красителя Родамина Б (RhB , $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, $M = 479.02$ г/моль) обусловлен двумя причинами. С одной стороны, он относится к представителям группы флуоресцентных красителей, хорошо растворимых в воде, устойчив к биоразложению и имеет высокую стабильность к действию света [19]. С другой стороны, RhB нашел широкое применение в текстильной и пищевой промышленности [20], в лазерной технологии [21], а также в качестве биомаркера и молекулярного зонда [22, 23], электрохимического люминесцентного сенсibilизатора [24], сенсibilизатора в сочетании с оксидами металлов в солнечных батареях [25]. При этом RhB — токсичное соединение, оказывающее раздражающее действие на слизистые оболочки и кожу. Он обладает канцерогенными свойствами, проявляет нейротоксическое действие и оказывает хроническое токсическое действие на водные организмы и человека [26]. Наличие RhB в воде даже при низких концентрациях (около 1.0 мг л^{-1}) делает ее непригодной для потребления человеком [27].

Таким образом, целями настоящего исследования являлись:

- 1) получение новых каталитических систем TiO_2 /цеолит NaX и TiO_2 /диатомит с использованием подхода, основанного на гидротермальной пропитке растворами, содержащими крупноразмерные полигидроксокомплексы титана;
- 2) исследование сорбционных и фотокаталитических свойств полученных катализаторов;
- 3) применение катализаторов с системой, реализующей ДБР, для комбинированной плазменно-сорбционно-фотокаталитической деструкции модельного красителя RhB в водных растворах большой концентрации (40 мг л^{-1}) с оценкой сорбционно-каталитического вклада в эффективность брутто-процесса разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление гранул с фотоактивным покрытием

В качестве носителей для нанесения фото-каталитического покрытия TiO_2 использовали коммерческий цеолит NaX (Hong Kong Chemical Corp., Гонконг) и силикатный материал – диатомит марки СМД Сорб. Насыпная плотность гранул цеолита и диатомита составляла 0.6 и 0.5 г/см³, а диаметр 3–4 мм и 0.4–0.8 мм соответственно.

Пропиточные растворы, содержащие полигидроксокомплексы титана, готовили при комнатной температуре гидролизом хлорида титана по методике [28]. Для этого к 6М раствору HCl капельно добавляли TiCl_4 (Sigma Aldrich) до получения растворов с концентрацией по Ti^{4+} 4.92М (граница золеобразования). Далее растворы разбавлялись медленным добавлением деионизованной воды до получения растворов с остаточной концентрацией по Ti^{4+} 0.56М и подвергались старению в течение 3 ч при 20°C, что приводило к образованию крупноразмерных гидроксокомплексов титана.

Гранулы носителя помещали во фторопластовый стакан автоклава и заливали пропиточным раствором. Автоклавную пропитку проводили в условиях изотермической выдержки при 115°C в течение 1 ч.

После пропитки в гидротермальных условиях гранулы отделяли от раствора фильтрованием и полученное покрытие высушивали при температуре 60°C в течение 6 ч. Формирование покрытия TiO_2 на гранулах носителя завершали обжигом в печи в течение 1 ч при температуре 550°C. Образцы гранул цеолита NaX и диатомита с нанесенным фотокаталитическим покрытием TiO_2 далее обозначены как NaX/ TiO_2 и D/ TiO_2 соответственно.

Фазовый состав фотоактивного покрытия изучали для измельченных гранул, подвергнутых аналогичной процедуре пропитки, с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI POWDIX 600 (ЛИНЕВ АДАНИ, Беларусь) с использованием CuK_α излучения.

Описание экспериментальных установок и методик

Фотокаталитическую активность NaX/ TiO_2 и D/ TiO_2 оценивали путем изучения скорости деструкции красителя RhB в водном растворе.

Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Подробное описание фотокаталитического реактора дано в работе [3]. В каждом эксперименте в раствор красителя RhB объемом 500 мл с концентрацией 20 мг/л добавлялись фотокатализаторы NaX/ TiO_2 и D/ TiO_2 , располагавшиеся в один слой на полимерной сетке площадью 80 см². В течение измерений раствор красителя постоянно перемешивался при постоянной температуре 25°C с продувкой воздуха. При этом выходное отверстие барботера располагалось под сеткой с гранулами. Измерениям кинетики фотодеструкции красителя предшествовал 30-минутный “темный” период для обеспечения адсорбционного равновесия, после чего включалась УФ лампа. Через определенные промежутки времени выполняли отбор 8 мл пробы раствора красителя и определяли его концентрацию в растворе с помощью спектрофотометра UV-Vis U-2001 (Hitachi, Япония), измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения RhB ($\lambda_{\text{max}} = 554$ нм; основная полоса поглощения, соответствующая переходам $n \rightarrow \pi^*$ групп C = N и C = O [29]). Предварительное облучение растворов красителя в течение часа в отсутствие фотокатализаторов показало, что значимых деколорирующих изменений за это время не происходит.

Изучение адсорбционного поведения RhB на гранулированных фотокатализаторах проводили в тех же условиях, что и при исследовании их фотокаталитической активности, но без УФ-излучения и продувки раствора воздухом. Количество адсорбированного красителя (q_t , мг/г) на образце за время t рассчитывали по уравнению

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t – начальная концентрация красителя и его концентрация в момент времени t (мин), V – объем раствора красителя, m – масса навески воздушно-сухого адсорбента.

Схема экспериментальной плазмохимической установки представлена на рис. 1. Ее основной элемент – реактор диэлектрического барьерного разряда (рис. 2) с объемом разрядной зоны 25 см³. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, расход которого во всех опытах составлял 8.33 мл/с. Катализатор размещался в нижней части разрядной зоны на специальной подложке,

представляющей собой фторопластовое кольцо, способное пропускать раствор воды, содержащий краситель, а также газовые потоки через специально проделанные отверстия, диаметр которых достаточно мал, чтобы предотвратить унос вместе с потоком раствора катализатора из системы. Значения первичного напряжения определялось с помощью вольтметра марки Д 5015. Ток (мА) и напряжение (кВ) разряда контролировали цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Instek, Тайвань) [30].

Время контакта раствора красителя с разрядной зоной реактора (τ , с) рассчитывалось по формуле

$$\tau = \frac{\pi D \cdot h \cdot L}{Q}, \quad (2),$$

где D – диаметр внутреннего электрода, см; h – толщина слоя жидкости при ламинарном течении в поле силы тяжести, рассчитываемая в соответствии с работой [30], см²; L – длина зоны разряда (8 см), Q – расход жидкости, см³/с.

Основные экспериментальные параметры представлены в табл. 1.

Величина pH исследуемых растворов в ходе экспериментов до и после обработки определялась с помощью pH-метра (pH-150МИ, NV-LAB, Россия).

Определение степени минерализации RhB в растворе проводили по изменению общей

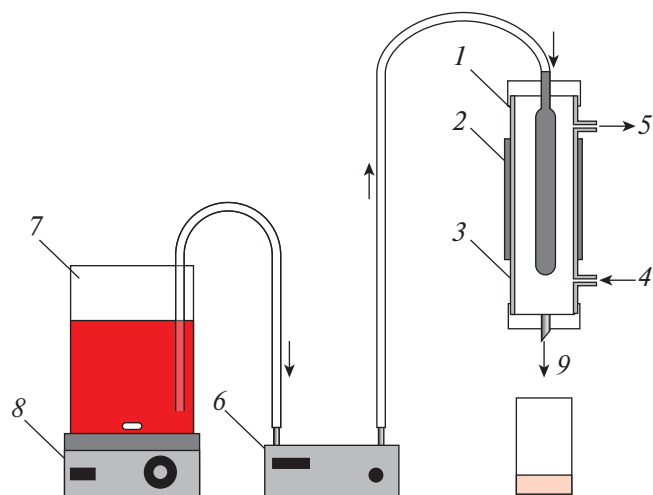


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – внутренний электрод; 2 – внешний электрод; 3 – стеклянная трубка; 4 – вход газа (кислород); 5 – выход газа; 6 – насос; 7 – раствор красителя; 8 – мешалка магнитная; 9 – обработанный раствор.

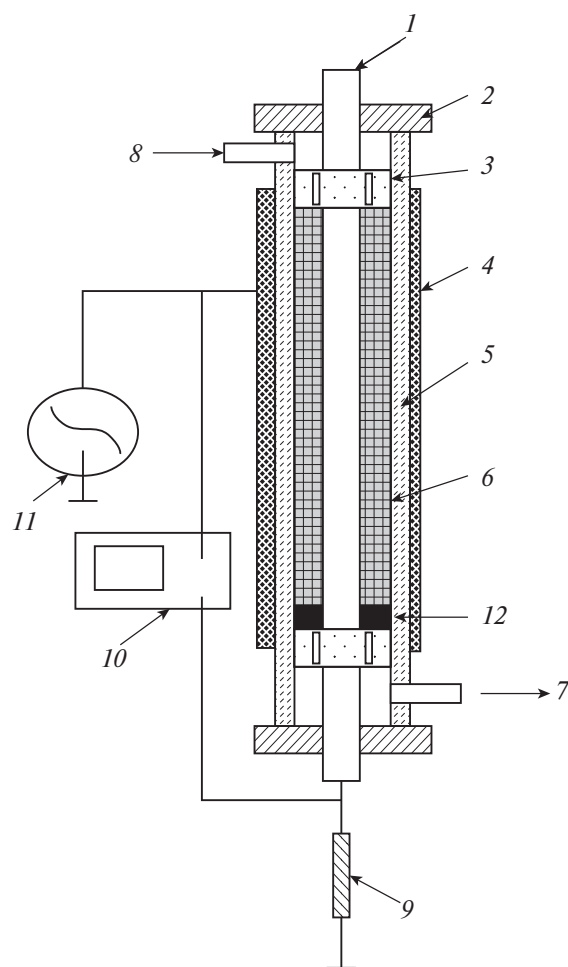


Рис. 2. Схема реактора с коаксиальным расположением электродов: 1 – внутренний электрод; 2, 3 – тefлоновые вставки; 4 – внешний электрод; 5 – стеклянная трубка (диэлектрический барьер); 6 – зона горения плазмы; 7 – выход газа; 8 – вход газа; 9 – резистор 100 Ом; 10 – цифровой двухканальный осциллограф; 11 – блок питания; 12 – слой катализатора.

Таблица 1. Параметры эксперимента

Параметр	Значение	Единица измерения
Концентрация красителя (родамин Б)	40	мг/л
Частота	800	Гц
Мощность, вкладываемая в разряд	8.6	Вт/см ³
Сила тока	13	мА
Напряжение	16.5	кВ
Расход плазмообразующего газа (O ₂)	0.5	л/мин
Масса катализатора	1000	мг
Время контакта	0.39–5.90	с

концентрации углерода в модельном растворе до и после обработки. Для этого оценивали показатель химического потребления кислорода — количество кислорода в воде, необходимое для полного окисления органических веществ, содержащихся в образце, до CO_2 . Измерение основано на обработке пробы воды серной кислотой и дихроматом калия при температуре 150°C в присутствии катализатора окисления (сульфата серебра с добавлением сульфата ртути (II)) и измерении оптической плотности раствора (флуориметр Флюорат-02М, Люмэкс, Россия) [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции RhV гранулами NaX/TiO_2 и D/TiO_2 в “темновой” период и фотокаталитической деструкции красителя. В отличие от NaX/TiO_2 в случае D/TiO_2 сорбция достигает равновесных значений существенно быстрее, при этом NaX/TiO_2 демонстрирует более высокую сорбционную способность, хотя следует принять во внимание, что оцениваемая суммарная площадь внешней поверхности гранул NaX/TiO_2 в реакторе примерно в 2.4 раза больше площади гранул D/TiO_2 за счет их размера при одинаковой весовой дозировке.

Наблюдается и существенное различие в фотоактивности гранул. В случае D/TiO_2 полное обесцвечивание раствора красителя происходит

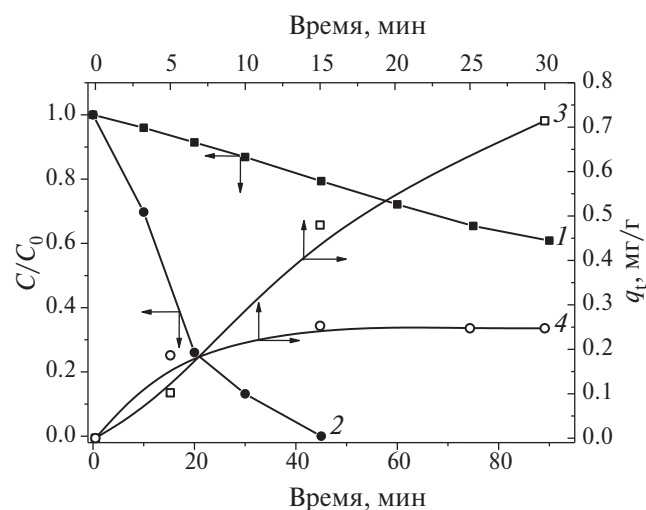


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции и фотокаталитической деструкции под действием УФ-излучения RhV в присутствии гранулированных композитов: NaX/TiO_2 (1 – деструкция, 3 – сорбция), D/TiO_2 (2 – деструкция, 4 – сорбция).

в течение 45 мин обработки, а при использовании NaX/TiO_2 максимальная эффективность деструкции составляет лишь 40% даже при увеличении времени обработки до 90 мин. Этот факт, с одной стороны, может быть объяснен отличием фазового состава активной фазы катализатора — для модельных порошковых композитов NaX/TiO_2 и D/TiO_2 соотношение фаз анатаз/рутил составляет соответственно 97:3 и 62:38 (см. рис. 4). Известно, что благоприятным для высокой фотоактивности материалов на основе диоксида титана, получаемого по методике гидротермальной пропитки, является достаточно высокая доля рутила по отношению к анатазу (30–40%), что способствует эффективному разделению индуцируемых УФ-квантами электрон-дырочных пар на границе раздела образованных гетероструктур анатаза и рутила [10].

С другой стороны, важным фактором при формировании слоя TiO_2 на поверхности гранул при их пропитке в растворе положительно заряженных гидроксокомплексов титана является ζ -потенциал минеральных матриц. Авторами работ [33] и [34] для цеолита NaX и диатомита соответственно детально изучено влияние параметра pH среды на их ζ -потенциал. Из результатов этих работ вытекает, что диатомит в отличие от цеолита NaX даже в сильно кислой среде,

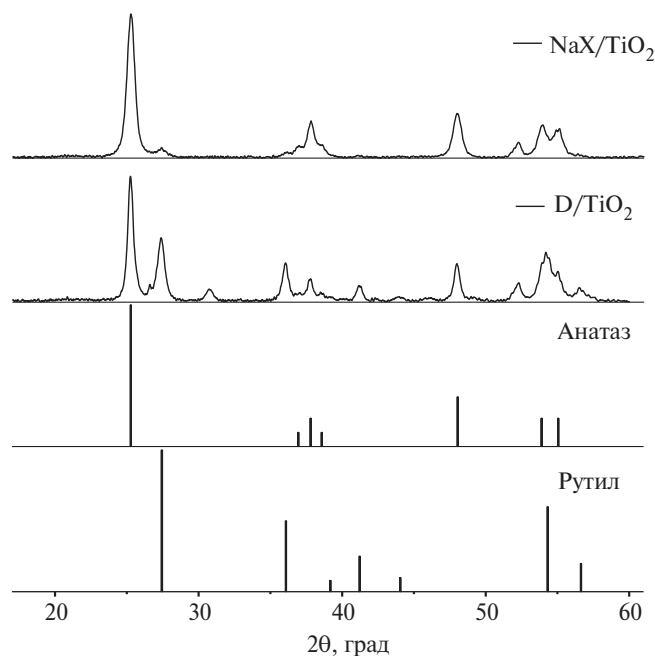


Рис. 4. Дифрактограммы порошковых композитов NaX/TiO_2 и D/TiO_2 ; для анатаза и рутила приведены данные из работы [32].

которая необходима как условие устойчивого существования гидроксокомплексов титана, сохраняет отрицательные значения ζ -потенциала. Это свойство диатомита позволяет обеспечить более эффективную пропитку гранул диатомита по сравнению с NaX и сформировать поверхностный слой TiO_2 с более высокой фотоактивностью.

UV-Vis спектры поглощения растворов RhB в процессе их обработки в разряде показаны на рис. 5 для четырех различных вариантов проведения эксперимента: без катализатора, с катализатором D/TiO_2 (1 г в объеме реактора) и с катализатором NaX/TiO_2 (1 и 2 г в объеме реактора). Их анализ показывает, что в диапазоне длин волн 340–370 нм появляются дополнительные полосы, интенсивность которых незначительно

увеличивается с ростом времени обработки раствора красителя в плазме. Эти полосы могут быть характерны для продуктов деструкции с меньшей молекулярной массой [35], что указывает на протекание деструктивных окислительных процессов, приводящих к разрыву ароматических колец красителя и образованию более простых органических соединений, например карбоновых кислот, что подтверждается изменением величины pH растворов после обработки (см. рис. 6).

Вместе с тем наличие катализатора в разрядной зоне приводит к более значительному снижению pH растворов (см. рис. 6), вероятно, это связано с тем, что катализатор позволяет задерживать на его поверхности молекулы RhB, что увеличивает вероятность их взаимодействия

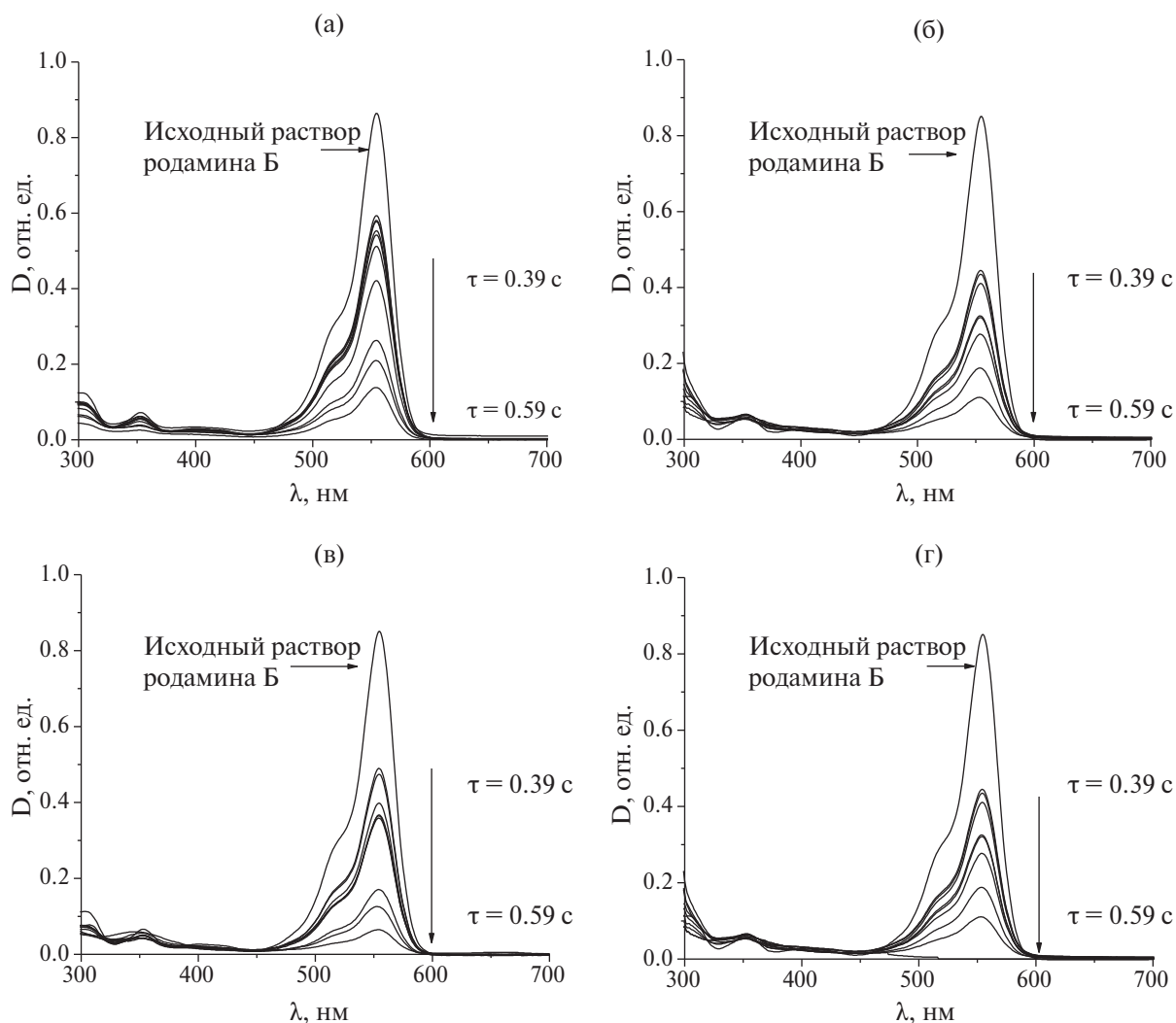


Рис. 5. Изменение UV-Vis-спектров в процессе обработки растворов, содержащих родамин Б, от времени контакта с зоной разряда: а – без катализатора, б – в присутствии D/TiO_2 (1 г), в – в присутствии NaX/TiO_2 (1 г), г – NaX/TiO_2 (2 г).

с активными частицами и способствует образованию карбоновых кислот.

Кинетические кривые деструкции RhB и эффективность обесцвечивания раствора представлены на рис. 7 и 8 соответственно. Из рис. 8 следует, что введение катализатора в разрядный объем существенно увеличивает эффективность обесцвечивания раствора красителя; при этом увеличение массы используемого катализатора в случае NaX/TiO₂, который

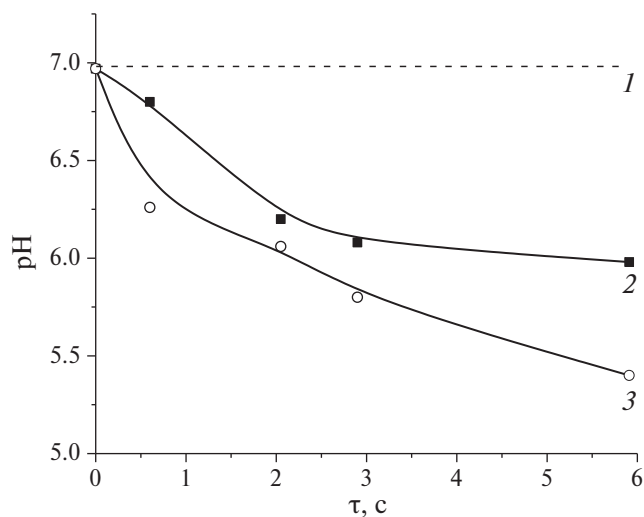


Рис. 6. Зависимость pH-обработанных растворов RhB от времени контакта с зоной разряда: 1 – до обработки, 2 – после обработки без катализатора, 3 – после обработки в присутствии катализатора D/TiO₂.

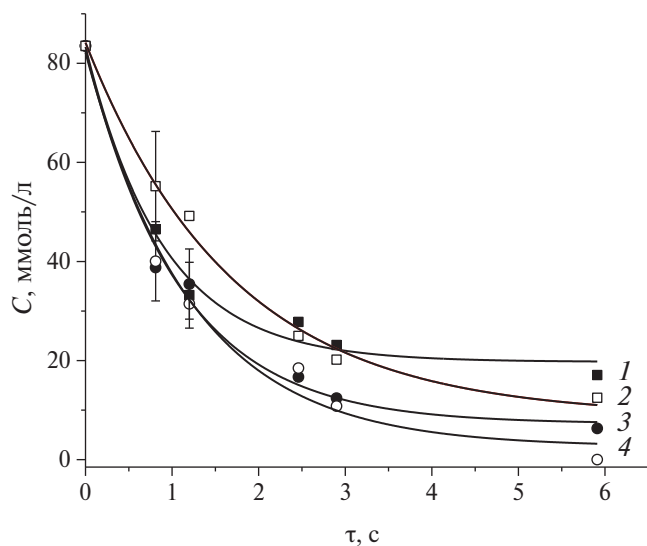


Рис. 7. Зависимость концентрации RhB от времени контакта с зоной разряда: без катализатора (1), 1 г D/TiO₂ (2), 1 г NaX/TiO₂ (3), 2 г NaX/TiO₂ (4).

демонстрирует несколько большую эффективность по сравнению с D/TiO₂, приводит к увеличению эффективности обесцвечивания раствора с 92.4 до 100%.

Эффективные константы скорости деструкции K получены с использованием модели псевдо-первого порядка (рис. 7)

$$C = C_0 \cdot \exp(-K \cdot \tau) \quad (3)$$

и представлены в табл. 2.

Сравнение величин K свидетельствует о росте скорости деструкции при внесении исследуемых катализаторов в плазму; при этом наибольшая константа скорости деструкции соответствует плазменно-каталитической системе с D/TiO₂ и составляет $0.55 \pm 0.04 \text{ с}^{-1}$.

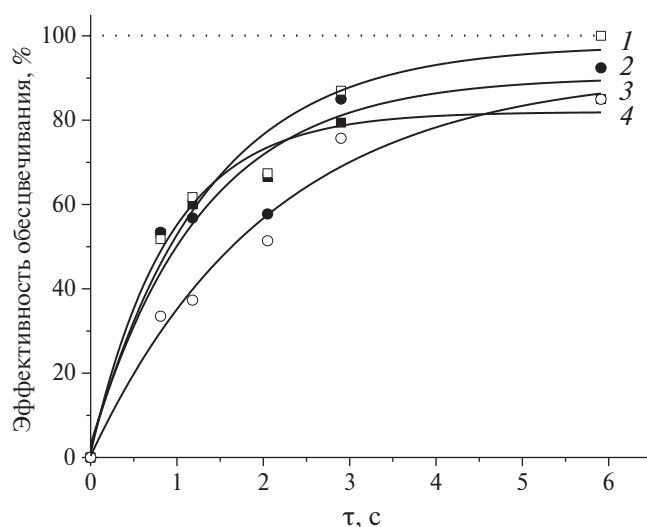


Рис. 8. Зависимость эффективности обесцвечивания RhB от времени контакта с зоной разряда: без катализатора (4), 1 г D/TiO₂ (3), 1 г NaX/TiO₂ (2), 2 г NaX/TiO₂ (1).

Таблица 2. Эффективные константы скорости K и энергетическая эффективность $Y_{50\%}$ процесса разложения RhB

Метод очистки	$K, \text{с}^{-1}$	$Y_{50\%}, \text{г/}(\text{кВт} \cdot \text{ч})$
ДБР	0.33 ± 0.05	0.91
ДБР в присутствии NaX/ TiO ₂ (1 г)	0.40 ± 0.05	1.11
ДБР в присутствии D/TiO ₂ (1 г)	0.55 ± 0.04	1.04
ДБР в присутствии NaX/ TiO ₂ (2 г)	0.44 ± 0.06	1.22

Такой результат коррелирует с более высокой фотоактивностью D/TiO₂ по сравнению с NaX/TiO₂ (см. рис. 3). При этом меньшая эффективность удаления красителя в случае D/TiO₂, вероятно, связана с более низкой сорбционной способностью данного катализатора по сравнению с NaX/TiO₂. Эти результаты, по нашему предположению, свидетельствуют о конкуренции вкладов сорбционного и фотокаталитического процессов в брутто-плазмохимическом процессе с участием катализатора.

В табл. 2 также представлены значения энергетической эффективности $Y_{50\%}$ (г/(кВт·ч)) процесса деструкции RhB, рассчитанные по уравнению [36]

$$Y_{50\%} = \frac{C_0 \cdot V \cdot \alpha}{P \cdot t \cdot 100}, \quad (4)$$

где C_0 — начальная концентрация красителя в растворе, г/л; V — объем обрабатываемого раствора, л; α — эффективность деструкции RhB, %; P — мощность, затрачиваемая на процесс деструкции, кВт; t — время обработки, ч.

Как видно из табл. 2, величина $Y_{50\%}$ повышается при введении катализатора в плазму; причем увеличение вдвое массы катализатора в случае NaX/TiO₂ приводит к увеличению как $Y_{50\%}$ (с 1.11 до 1.22 г/(кВт·ч)^{−1}), так и эффективности обесцвечивания раствора (с 92.4 до 100%).

Выборочно для системы “плазма–катализатор NaX/TiO₂”, продемонстрировавшей при одинаковой загрузке (1 г) более высокую степень разложения красителя по сравнению с D/TiO₂, нами определена степень минерализации, которая достигает величины 80%. Такой результат подтверждает спектральные данные (см. рис. 5), что процесс разложения исходного соединения протекает с образованием органических соединений с меньшей молекулярной массой (таких как спирты, альдегиды и карбоновые кислоты), однако вклад данных соединений в общий баланс по углероду незначителен, а основными соединениями, образующимися в ходе окислительных реакций, являются диоксид углерода и вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты исследований комбинированного процесса плазменно-сорбционно-фотокаталитической деструкции водных растворов родамина Б с высокими концентрациями (до 40 мг л^{−1}) с использованием двух типов каталитических систем, состоящих из диоксида

титана, закрепленного на гранулах цеолита NaX, и диатомита показали, что наличие и того, и другого гранулированного катализатора в плазме повышает скорость деструкции.

Показано, что присутствие катализатора приводит к росту скорости деструкции родамина Б в плазме более чем на 20%. Высокая эффективность деструкции красителя (до 100%) за малое время нахождения в плазме с катализатором и существенная степень минерализации (более 80%) свидетельствуют о высокой скорости протекания окислительных процессов в комбинированной системе.

Таким образом, применение гранул с фотоактивным покрытием в реакторе ДБР можно считать перспективным методическим подходом для комбинированной плазменно-сорбционно-фотокаталитической деструкции красителей в водных растворах. Материаловедческие вопросы в данной методологии выходят на первый план и заключаются в варьировании фотоактивных и сорбционных свойств покрытий на гранулах, совершенствовании способов нанесения покрытий, а также изучении эффективности генерации активных частиц и их типов на границе раздела твердое тело–плазма.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Y., Wang Y., Chen Y. et al. // Arab. J. Chem. 2023. V. 16. № 4. 104571.
2. Kim S.H., Seo J., Hong Y. et al. // J. Water Process Eng. 2023. V. 52. 103519.
3. Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. № 4. P. 359.
4. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. P. 123.
5. Assadi A.A., Bouzaza A., Vallet C., Wolbert D. // Chem. Eng. J. 2014. V. 254. P. 124.
6. Abdel-Fattah E., Alotibi S. // Applied Sciences. 2023. V. 13. № 18. 10045.
7. Attri P., Tochikubo F., Park J.H. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. 2926.
8. Lu N., Hui Y., Shang K. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2018. V. 38. P. 1239–1258.
9. Neyts E.C. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. P. 185.
10. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 364.

11. Xu H., Liu Y. // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 5. 840.
12. Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Gordina N.E. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. P. 570.
13. Jarullah A.T., Ahmed A.N., Altabbakh B.A. et al. // *Tikrit J. Eng. Sci.* 2023. V. 30. № 2. P. 46.
14. Van X., Zhu T., Sun Y. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 196. P. 380.
15. Ogata A., Saito K., Kim H.-H. et al. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2010. V. 30. № 1. P. 33.
16. Jia Z., Vega-Gonzalez A., Amar M.B. et al. // *Catal. Today*. 2013. V. 208. P. 82.
17. Roland U., Holzer F., Kopinke F.D. // *Catal. Today*. 2002. V. 73. № 3. P. 315.
18. Wallis A.E., Whitehead J.C., Zhang K. // *Catal. Lett.* 2007. V. 113. № 1. P. 29.
19. Mzimela N., Tichapondwa S., Chirwa E. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 53. P. 34652.
20. Mandlimath T.R., Moliya A., Sathiyarayanan K.I. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 519. P. 34.
21. Al-Shamiri H.A., Abou Kana M.T. // *Appl. Phys. B.* 2010. V. 101. № 1–2. P. 129.
22. Asano M., Doi M., Baba K. et al. // *J. Biosci. Bioeng.* 2014. V. 118. № 1. P. 98.
23. Gong Y.-J., Zhang X.-B., Mao G.-J. et al. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 3. P. 2275.
24. Li J., Li S., Wei X. et al. // *Anal. Chem.* 2012. V. 84. № 22. P. 9951.
25. Baviskar P., Zhang J., Gupta V. et al. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 510. № 1. P. 33.
26. Dire D.J., Wilkinson J.A. // *J. Toxicol.: Clin. Toxicol.* 1987. V. 25. № 7. P. 603.
27. Adegoke K.A., Adegoke O.R., Araoye A.O. et al. // *Bioresour. Technol. Rep.* 2022. V. 18. 101082.
28. Bernier A., Admaiai L.F., Grange P. // *Appl. Catal.* 1991. V. 77. P. 269.
29. Chen X., Xue Z., Yao Y. et al. // *Int. J. Photoenergy*. 2012. V. 2012. 754691.
30. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I. et al. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. № 7. P. 88.
31. ПНД Ф 14.1:2.4.190–2003. Методика измерения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с использованием анализатора жидкости Флюорат-02. ООО “Люмекс”. 2003.
32. JCPDS: Powder Diffraction File (PDF-2): Sets 1–45 JCPDS-ICDD, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 19073 USA.
33. Ezzeddine Z., Batonneau-Gener I., Pouilloux Y. et al. // *Colloids Interfaces*. 2018. V. 2. 22.
34. Li G., Feng Y., Zhu W., Zhang X. // *Korean J Chem. Eng.* 2015. V. 32. № 10. P. 2109.
35. Silverstein R.M., Bassler G.C. // *J. Chem. Educ.* 1962. V. 39. № 11. 546.
36. Wang J., Sun Y., Jiang H. et al. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2017. V. 21. № 5. P. 545.