

УДАЛЕНИЕ ХЛОРФЕНОЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ АДсорбцией И ОКИСЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА**А.П. Артемьянов, Л.А. Земскова**

Андрей Павлович Артемьянов *

Кафедра физической и аналитической химии, Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, Российская Федерация, 690000

E-mail: apa111@mail.ru, artemyanov.ap@dvfu.ru *

Земскова Лариса Алексеевна

Лаборатория сорбционных процессов, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Изучены адсорбция и жидкофазное каталитическое разложение в присутствии пероксида водорода 3- и 4-хлорфенолов для оценки эффективности адсорбционного и каталитического методов очистки растворов от хлорфенолов, относящихся к особой группе приоритетных токсичных загрязнителей воды. В качестве адсорбентов и гетерогенного катализатора использовали активированное углеродное волокно и волокно, модифицированное железом/оксидом железа, обладающих высокоразвитой поверхностью и пористой структурой. Показано, что величина предельной адсорбции хлорпроизводных фенола выше на исходном углеродном волокне в сравнении с модифицированным и составляет 309 для 3-хлорфенола и 301 для 4-хлорфенола мг/г, соответственно. Изотерма адсорбции 4-хлорфенола исходным волокном описывается уравнением Ленгмюра с константой (0,065 л/г), для композитного сорбента константа адсорбции составляет (0,037 л/мг). Установлено, что удаление хлорфенолов из водных растворов в процессе каталитического окисления в присутствии гетерогенного катализатора является более эффективным, чем в процессе адсорбции. Получены экспериментальные данные по зависимости концентрации 3- и 4-хлорфенолов от времени деструкции при заданных величинах pH и соотношениях загрязнителя и пероксида водорода. При увеличении соотношения 4-хлорфенол: H₂O₂ от 1:1 до 1:6 наблюдается возрастание степени деструкции хлорфенола от 75% до 88% (pH 3), при изменении pH от 1 до 9 наибольшая степень деструкции 70%(3-ХФ) и 87%(4-ХФ) достигнута при pH 3 (хлорфенол: H₂O₂ 1:4). Показано, что в исследуемой системе хлорфенол/H₂O₂/катализатор существуют оптимальные параметры (pH 3 и соотношение хлорфенол: H₂O₂ 1:6), которые обеспечивают наиболее полное удаление хлорфенола из раствора. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа показывают, что в ходе контакта с модифицированным волокном заметно уменьшается содержание 4-ХФ и образуются продукты деструкции (например, малеиновая кислота), что согласуется с известными схемами окислительной деструкции хлорфенолов.

Ключевые слова: адсорбция, гетерогенные Фентон-процессы, углеродное волокно, модификация, хлорфенолы, изотерма, очистка воды

CHLOROPHENOLS REMOVAL FROM SOLUTION USING ADSORPTION AND OXIDATION IN PRESENCE OF ACTIVATED CARBON FIBER**A.P. Artemyanov, L.A. Zemskova**

Andrey P. Artemyanov*

Department of Physical and Analytical Chemistry, Far Eastern Federal University, Sukhanova st., 8, Vladivostok, 690000, Russia

E-mail: apa111@mail.ru, artemyanov.ap@dvfu.ru*

Larisa A. Zemskova

Laboratory of Sorption Processes, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, RAS, Stoletiya Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Adsorption and catalytic decomposition of 3- and 4-chlorophenols in the presence of hydrogen peroxide were studied for estimation of efficiency of the adsorption and catalytic methods for purification of solutions from chlorophenols related to special group of the priority toxic water pollutants. Activated carbon fiber and fiber modified with iron/iron oxide having highly developed surface and porous structure were used as the adsorbents. It was shown that adsorption of chlorophenols on the initial carbon fiber was higher as compared to the modified one and equaled to 309 mg/g for 3-chlorophenol and 301 mg/g for 4-chlorophenol. The sorption isotherm of 4-chlorophenol on the initial fiber is described by Langmuir equation with constant equals to 0.065 L/mg, while for composite sorbent constant equals to 0.037 L/mg. It was discovered that removal of chlorophenols from aqueous solutions in the processes of catalytic oxidation in the presence of a heterogeneous catalyst was more efficient than that in the adsorption process. Experimental data have been obtained on the dependence of the concentration of 3- and 4-chlorophenols on the time of destruction at specified pH values and the ratios of the pollutant and hydrogen peroxide. With an increase in the 4-chlorophenol: H₂O₂ ratio from 1:1 to 1:6, the degree of chlorophenol destruction increases from 75% to 88% (pH 3); when the pH changes from 1 to 9, the greatest degree of destruction is 70% (3-CP) and 87% (4-CP) was achieved at pH 3 (chlorophenol: H₂O₂ 1:4). It was shown that in the system chlorophenol / H₂O₂ / catalyst there are optimal parameters (pH is 3 and chlorophenol : H₂O₂ ratio is 1:6), which provide the most complete removal of chlorophenol from solution. The results of chromatography-mass spectrometry analysis show that during contact with the modified fiber, the content of 4-CP decreases dramatically and degradation products are formed (for example, maleic acid), which is consistent with the known schemes for the oxidative destruction of chlorophenols.

Key words: adsorption, heterogeneous Fenton-process, activated carbon fibers, modification, chlorophenols, waste-water purification, isotherms

Для цитирования:

Артемьянов А.П., Земскова Л.А. Удаление хлорфенолов из растворов адсорбцией и окислением в присутствии модифицированного активированного углеродного волокна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 138–144

For citation:

Artemyanov A.P., Zemskova L.A. Chlorophenols removal from solution using adsorption and oxidation in presence of activated carbon fiber. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 138–144

ВВЕДЕНИЕ

Фенольные соединения рассматриваются как один из главных и наиболее нежелательных загрязнителей промышленных и других вод. Источниками поступления хлорфенолов (ХФ) являются производства смол, лаков и связующих, коксохимические заводы и заводы по переработке каменного угля. Хлорфенолы могут образовываться в процессе хлорирования воды из фенолов, в том числе природного происхождения, выделяющихся из древесины и/или продуцируемых водорослями [1, 2]. Хлорфенолы включены в список приоритетных токсичных загрязнителей в США и в странах Европы из-за их токсичности, низкой биодegradуемости и трудности удаления из окружающей среды [2].

Среди различных методов удаления хлорфенолов адсорбция активированными углеродными материалами является наиболее часто ис-

пользуемой [3-5]. Однако адсорбция – не эффективный метод, поскольку токсичный загрязнитель перемещается из раствора на адсорбент, который затем нуждается в регенерации или сжигании. Наиболее эффективными являются окислительные методики, например, окисление воздухом (Wet air oxidation), протекающее при высоких температурах и давлениях, или каталитическое окисление воздухом (Catalytic wet air oxidation), протекающее в более мягких условиях в присутствии катализаторов, например, углеродных материалов или оксидов металлов [6-9].

Альтернативными методами являются так называемые advanced oxidation processes (AOPs), которые успешно используются для удаления из воды органических соединений. Особенностью AOPs процессов является генерирование высокоэнергетических свободных радикалов, например гидроксил-радикалов (HO[•]), образующихся в резуль-

тате химических, фотохимических или фотокаталитических процессов, успешно применяемых для разложения фенольных соединений в промышленных стоках [2, 10-13]. В Фентон-процессе и подобных ему процессах используют в качестве катализаторов соединения элементов, имеющих несколько степеней окисления (Fe, Cr, Ce, Cu, Co, Mn, Ru), способных разлагать пероксид водорода до HO[•]. Поскольку в гомогенном Фентон-процессе образуется большое количество шламов, создающих проблемы для окружающей среды, предпочтение отдают гетерогенным Фентон-процессам [14]. Гетерогенными катализаторами могут являться оксиды железа, например, минералы железа, благодаря их низкой стоимости, доступности и совместимости с окружающей средой; соединения железа на различных подложках [14-18]. Много внимания в процессах очистки воды уделяется нульвалентному железу, в том числе в составе биметаллических частиц [14, 19]. Углеродные материалы находят применение в AOPs процессах в качестве собственно катализаторов [10, 11, 15] и носителей для получения гетерогенных гибридных катализаторов разложения пероксида водорода [14, 15].

В последние годы для очистки воды от фенолов и производных развиваются электрохимические AOPs процессы [20-23]. В случае электро-Фентон-процесса (E-Fenton), как вариант, пероксид водорода может генерироваться *in situ* при восстановлении кислорода на катоде, а поступление Fe²⁺ обеспечивается из расходуемого железного анода. Электро-Фентон имеет преимущества: процесс просто контролировать, и отсутствует необходимость хранения и транспортировки H₂O₂ [22]. Эффективность электро-Фентон системы зависит от эффективности катода из различных материалов. Наиболее часто упоминаемыми в литературе являются углеродные войлоки [22, 23]. В качестве электродов могут быть использованы композитные материалы на основе углеродного волокна в составе с железом/оксидом железа, нанесенным на его поверхность [24].

Интерес к активированным углеродным волокнам (АУВ) (тканям и войлокам) объясняется рядом преимуществ по сравнению с гранулированными активированными углями (ГАУ). Замена отработанных гранулированных катализаторов требует фильтрации. Кроме того, использование АУВ обеспечивает более высокие скорости адсорбции по сравнению с гранулированными катализаторами, благодаря высокоразвитой поверхности и выходу микропор на внешнюю поверхность волокна [3].

Целью работы является выявление физико-химических закономерностей удаления хлорпроизводных фенола из водных растворов путем адсорбции или окисления пероксидом водорода в присутствии углеродородного волокна (УВ) и УВ, модифицированного железом и его оксидами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Модифицированное углеродное волокно Fe, FeO_x/УВ, используемое как катализатор для деструкции хлорфенолов, было получено термическим разложением аммоний-железа (III) дигидроцитрата, нанесенного на волокно Актилен-Б (удельная поверхность 700 м²/г), при температуре 330 °С в среде аргона в течение 1,5 ч. В результате на поверхности волокна образуется каталитически активная фаза, содержащая железо и оксиды железа различной степени окисления. Более подробно состав полученного катализатора рассмотрен нами в работе [25]. Адсорбцию хлорфенолов на модифицированном УВ исследовали в статических условиях (соотношение адсорбент : раствор 1 : 2000) в интервале концентраций 10-150 мг/л и определяли по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m \cdot 1000},$$

где C₀ и C_p – исходная и равновесная концентрации адсорбата, мг/л; m – масса навески углеродного волокна, г; V – объем раствора, мл; q – адсорбция, мг/г.

Исследование деструкции хлорфенола и влияния различных факторов (рН, соотношение загрязнитель : H₂O₂) проводили в ячейке, в которую помещали 0,1 г волокна, 100 мл раствора хлорфенола с заданной концентрацией (250 мг/л) и пероксид водорода, при непрерывном перемешивании в течение 15, 30, 60 и 160 мин, контролируя содержание хлорфенола с помощью УФ-спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (Япония) при длине волны λ = 280 нм [26]. Для создания необходимых значений рН добавляли серную кислоту. Степень деструкции оценивалась по изменению концентрации хлорфенола:

$$W = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

где C₀ – начальная концентрация; C_t – концентрация после деструкции.

При проведении хромато-масс-спектрометрического анализа хлорфенол и продукты деструкции экстрагировали бутилацетатом и определяли на газовом хроматографе Agilent 6890 Plus с масс-селективным детектором 5973N (Agilent Technologies, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование адсорбции хлорфенолов. Изотермы адсорбции 4-хлорфенола и 3-хлорфенола на исходном и модифицированном УВ представлены на рис. 1.

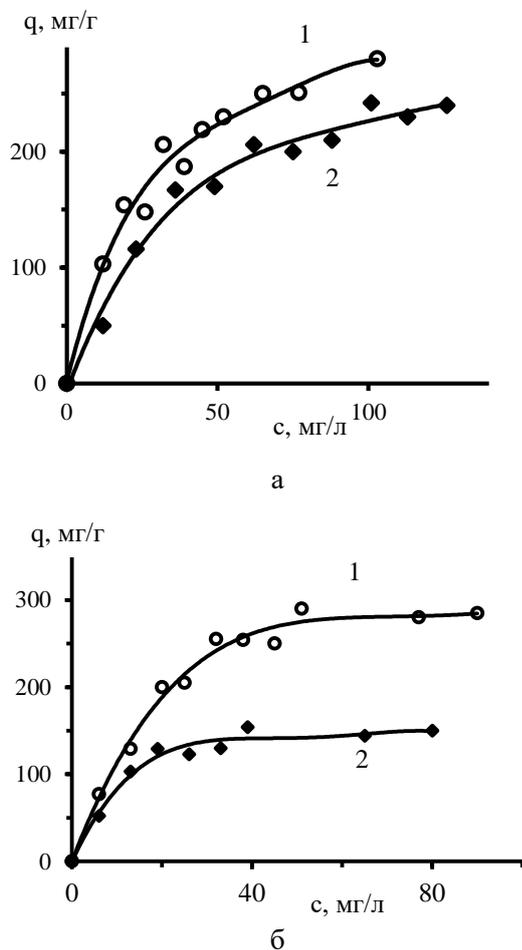


Рис. 1. Изотермы адсорбции 4-хлорфенола (а) и 3-хлорфенола (б) на исходном (1) и модифицированном волокне (2)
 Fig. 1. Adsorption isotherms of 4-chlorophenol (a) and 3-chlorophenol (б) on pristine (1) and modified (2) carbon fibers

Как видно, величина адсорбции хлорфенолов на модифицированном УВ ниже по сравнению с исходным УВ. Это можно объяснить наложением на неспецифические взаимодействия с углеродной матрицей сил отталкивания неполярных ароматических ядер хлорфенолов от полярной поверхности фазы оксидов железа. Для определения типа изотермы адсорбционные данные были представлены в линейных координатах модельных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радужкевича. По соответствующим коэффициентам корреляции 0,9853; 0,9695; 0,9661 (исходное волокно) и 0,9923; 0,9465; 0,9736 (модифицированное волокно), можно сделать вывод о том, что адсорбция в исследуемых

системах наиболее адекватно описывается изотермой Ленгмюра. Расчет параметров адсорбции (констант адсорбционного равновесия B , л/мг и предельной адсорбции q_m , мг/г) показывает, что исходное волокно характеризуется значениями B для 3-хлорфенола (0,107 л/мг) и 4-хлорфенола (0,065 л/мг), и q_m для 3-хлорфенола (309 мг/г) и 4-хлорфенола (301 мг/г). Для модифицированного волокна параметры адсорбции имеют меньшие значения: B – 0,072 и 0,037 для 3-хлорфенола и 4-хлорфенола и q_m – 168 и 280 для 3-хлорфенола и 4-хлорфенола, соответственно. Это свидетельствует о большей адсорбируемости хлорфенолов на исходном волокне и его более высокой адсорбционной емкости.

Деструкция хлорфенолов в гетерогенном Фентон-процессе. Результаты исследования влияния pH и соотношения разлагаемого хлорфенола и H_2O_2 на степень деструкции 3- и 4-ХФ представлены в таблице.

Наибольшая степень деструкции достигнута для 3-ХФ при следующих условиях, а именно – pH 3 (70%) и соотношениях 3-хлорфенол : H_2O_2 1:1 и 1:6 (89 и 82%), тогда как для 4-ХФ максимальная степень деструкции достигается при pH 3 (87%) и соотношении хлорфенол : H_2O_2 1:6 (88%).

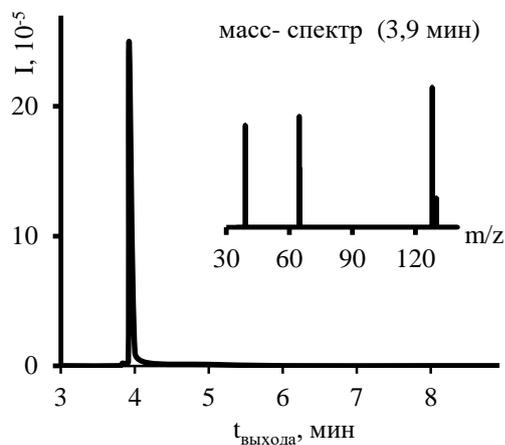
Таблица
 Степени деструкции 3- и 4-хлорфенола на модифицированном волокне
 Table. Removal degrees of 3-and 4-chlorophenols by modified carbon fiber

pH	Хлорфенол : $H_2O_2 = 1:4$		pH = 3		
	3-ХФ	4-ХФ	ХФ : H_2O_2	3-ХФ	4-ХФ
	Степень деструкции, %			Степень деструкции, %	
1	40	74	1:1	89	75
3	70	87	1:2	76	80
4	60	82	1:4	70	85
9	25	-	1:6	82	88

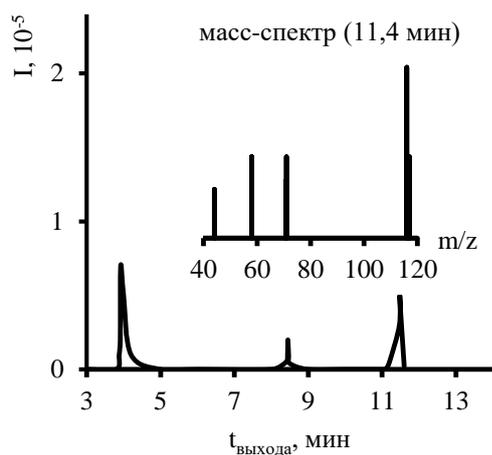
Высокая кислотность среды (pH 1), в целом, уменьшает эффективность деструкции хлорфенолов, что можно объяснить уменьшением скорости генерирования окислительных радикалов в процессе Фентона.

Соотношение хлорфенола и пероксида водорода оказывает заметное влияние на степень деструкции хлорфенола, при увеличении соотношения 4-хлорфенол : H_2O_2 от 1:1 до 1:6 наблюдается возрастание степени деструкции хлорфенола от 75% до 88%, на не модифицированном волокне максимальная степень удаления хлорфенола по результатам адсорбции составляет 55%. Таким образом, в исследуемой системе хлорфенол / H_2O_2 / катализатор существуют оптимальные параметры –

pH 3, соотношение хлорфенол : H₂O₂ 1:6, которые обеспечивают наиболее полное удаление хлорфенола из раствора. В этих условиях композит Fe, FeO_x / УВ является эффективным гетерогенным катализатором деградации хлорфенолов.



а



б

Рис. 2. Хромато-масс-спектрометрический анализ растворов 4-хлорфенола (а - исходный раствор pH 3, 4-ХФ : H₂O₂ 1:6; б - раствор после контакта с модифицированным УВ в течение 160 мин)
 Fig. 2. Chromato-mass spectrometric analysis of solutions of 4-chlorophenol (а - initial solution pH is 3, 4-Cph : H₂O₂ is 1:6, б - solution after contact with modified carbon fiber for 160 min)

Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа растворов (рис. 2) до и после деструкции 4-ХФ показывают, что в ходе контакта с модифицированным волокном содержание 4-ХФ в растворе резко уменьшается.

Хроматографический пик 4-ХФ (время выхода 3,89-3,93 мин, сигнал молекулярного иона M/z = 128) (рис. 2а) практически исчезает по истечении 160 мин контакта с модифицированным волокном (рис. 2б), появляются новые пики низкой интенсивности, соответствующие продуктам деструкции в незначительной концентрации. Масс-спектр для одного из продуктов (время выхода 11,47 мин) (рис.2б) позволяет предположить наличие малеиновой кислоты – пик M/z = 116 соответствует молекулярной массе малеиновой кислоты, присутствуют пики фрагментов 71 (-СНСНCOOH), 58 (- СHCOOH), 45 (-COOH). Это согласуется с известными схемами окислительной деструкции хлорфенолов, где конечными продуктами их минерализации являются малеиновая, фумаровая, щавелевая и уксусная кислоты [26, 27].

ВЫВОДЫ

Показано, что параметры адсорбции (константа адсорбции и адсорбционная емкость) не модифицированного углеродного волокна по отношению к 3-хлорфенолу и 4-хлорфенолу выше по сравнению с модифицированным волокном.

Для исследуемых систем хлорфенол / H₂O₂ / катализатор определены оптимальные параметры процесса – pH 3 и соотношение хлорфенол : H₂O₂ 1:6, которые обеспечивают наибольшую эффективность гетерогенного катализатора для деградации хлорфенолов и позволяют достичь большей степени извлечения хлорфенола по сравнению с не модифицированным волокном.

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа подтверждают эффективность каталитической деструкции хлорфенолов в присутствии модифицированного углеродного волокна. Одним из продуктов является малеиновая кислота, что согласуется с известными схемами окислительной деструкции хлорфенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004. 323 с.
2. Pera-Titus M., Garía-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esolugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Cat. B: Envir.* 2004. V. 47. P. 219-256. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010.

REFERENCES

1. Maiystrenko V.N., Klyuev N.A. Environmental-analytical monitoring of persistent organic pollutants. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2004. 323 p. (in Russian).
2. Pera-Titus M., Garía-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esolugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Cat. B: Envir.* 2004. V. 47. P. 219-256. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.09.010.

3. **Dąbrowski A., Podkościelny P., Hubinski Z., Barczak M.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*. 2005. V. 58. P. 1049-1070. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.067.
4. **Ayranci E., Conway B.E.** Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-water by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2001. V. 513. P. 100-110. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00529-0.
5. **Liu Q.-S., Zheng T., Wang P., Jiang J.-P., Li N.** Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Eng. J.* 2010. V. 157. P. 348-356. DOI: 10.1016/j.cej.2009.11.013.
6. **Stüber F., Polaert I., Delmas H., Font J., Fortuny A., Fabregat A.** Catalytic wet air oxidation of phenol using activated carbon performance of discontinuous and continuous reactor. *J. Chem. Techn. Biotechnol.* 2001. V. 76. P. 743-751. DOI: 10.1002/jctb.441.
7. **Suárez-Ojeda M.E., Fabregat A., Stüber F., Fortuny A., Carrera J., Font J.** Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: Temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement. *Chem. Eng. J.* 2007. V. 132. P. 105-115. DOI: 10.1016/j.cej.2007.01.025.
8. **Wang J., Fu W., He X., Yang S., Zhu W.** Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway. *J. Envir. Sci.* 2014. V. 26. N 8. P. 1741-1749. DOI: 10.1016/j.jes.2014.06.015.
9. **Lin S.S., Chang D.J., Wang C.-H., Chen C.C.** Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst—effect of reaction conditions. *Water Res.* 2003. V. 37. N 4. P. 793-800.
10. **Kuśmirek K.** The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H₂O₂ oxidation. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016. V. 119. P. 19-34. DOI: 10.1007/s11144-016-1039-0.
11. **Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A.** Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Res.* 1998. V. 32. N 9. P. 2607-2614. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00016-5.
12. **Hurtado L., Amado-Piña D., Roa-Morales G., Peralta-Reyes E., del Campo E.M., Natividad R.** Comparison of AOPs efficiencies on phenolic compounds degradation. Hindawi Publishing corporation *J. Chem.* 2016. V. 2016. Article ID 4108587. DOI: 10.1155/2016/4108587.
13. **Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y.** Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *J. Haz. Mater.* 2007. V. 149. P. 609-614. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.111.
14. **Nidheesh P.V.** Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 40552-40577. DOI: 10.1039/c5ra02023a.
15. **Ribeiro R.S., Silva A.M.T., Figueiredo J.L., Faria J.L., Comes H.T.** Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. *Appl. Cat. B: Envir.* 2016. V. 187. P. 428-460. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.033.
16. **Huang H.-H., Lu M.-C., Chen J.-N.** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxide. *Water Res.* 2001. V. 35. N 9. P. 2291-2299.

17. **Wang C., Liu H., Sun Z.** Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. *Internat. J. Photoenergy*. 2012. V. 2012. Article ID 801694. DOI: 10.1155/2012/801694.
18. **Hassani G., Takdastan A., Ghaedi M., Goudarzi G., Neisi A., Babaei A.A.** Optimization of 4-chlorophenol oxidation de manganese ferrite nanocatalyst with response surface methodology. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 8471-8485. DOI: 10.20964/2016.10.36.
19. **Li R., Gao Y., Jin X., Chen Z., Megharaj M., Naidu R.** Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 438. P. 87-93. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.09.082.
20. **Song-Hu Y., Xiao-Hua L.** Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation. *J. Haz. Mater. B.* 2005. V. 118. P. 85-92. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.025.
21. **Oturan N., Panizza M., Oturan M.A.** Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process Electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 10988-10993. DOI: 10.1021/jp9069674.
22. **Nidheesh P.V., Gandhimathi R.** Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 2012. V. 299. P. 1-15. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.011.
23. **Pimentel M., Oturan N., Desotti M., Oturan M.A.** Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using carbon felt cathode. *Appl. Cat. B: Envir.* 2008. V. 83. P. 140-149. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.011.
24. **Li J., Ai Z., Zang L.** Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF cathode for wastewater treatment. *J. Haz. Mat.* 2009. V. 164. P. 18-25. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.109.
25. **Артемяннов А.П., Земскова Л.А., Иванов В.В.** Каталитическое жидкофазное окисление фенола в водных средах с использованием катализатора углеродное волокно/ (железо, оксид железа). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 88-95.
26. **Bustos-Ramírez K., Barrera-Díaz C., Icaza-Herrera M., Martínez-Hernández A., Natividad R., Velasco-Santos C.** 4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts. *J. Envir. Health Sci. Eng.* 2015. V. 13. P. 33-43. DOI: 10.1186/s40201-015-0184-0.
27. **Brillas E., Sauleda R., Casado J.** Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton, and peroxicoagulation processes. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 759-765. DOI: 10.1149/1.1838342.
17. **Wang C., Liu H., Sun Z.** Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. *Internat. J. Photoenergy*. 2012. V. 2012. Article ID 801694. DOI: 10.1155/2012/801694.
18. **Hassani G., Takdastan A., Ghaedi M., Goudarzi G., Neisi A., Babaei A.A.** Optimization of 4-chlorophenol oxidation de manganese ferrite nanocatalyst with response surface methodology. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 8471-8485. DOI: 10.20964/2016.10.36.
19. **Li R., Gao Y., Jin X., Chen Z., Megharaj M., Naidu R.** Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 438. P. 87-93. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.09.082.
20. **Song-Hu Y., Xiao-Hua L.** Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation. *J. Haz. Mater. B.* 2005. V. 118. P. 85-92. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.025.
21. **Oturan N., Panizza M., Oturan M.A.** Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process Electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 10988-10993. DOI: 10.1021/jp9069674.
22. **Nidheesh P.V., Gandhimathi R.** Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 2012. V. 299. P. 1-15. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.011.
23. **Pimentel M., Oturan N., Desotti M., Oturan M.A.** Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using carbon felt cathode. *Appl. Cat. B: Envir.* 2008. V. 83. P. 140-149. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.011.
24. **Li J., Ai Z., Zang L.** Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF cathode for wastewater treatment. *J. Haz. Mat.* 2009. V. 164. P. 18-25. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.109.
25. **Artemyanov A.P., Zemskova L.A., Ivanov V.V.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over catalyst carbon fiber/(iron, iron oxide). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 88-95.
26. **Bustos-Ramírez K., Barrera-Díaz C., Icaza-Herrera M., Martínez-Hernández A., Natividad R., Velasco-Santos C.** 4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts. *J. Envir. Health Sci. Eng.* 2015. V. 13. P. 33-43. DOI: 10.1186/s40201-015-0184-0.
27. **Brillas E., Sauleda R., Casado J.** Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton, and peroxicoagulation processes. *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 759-765. DOI: 10.1149/1.1838342.

Поступила в редакцию 07.05.2018
Принята к опубликованию 27.02.2019

Received 07.05.2018
Accepted 27.02.2019