

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО/(ЖЕЛЕЗО, ОКСИД ЖЕЛЕЗА)**А.П. Артемьянов, Л.А. Земскова, В.В. Иванов**

Андрей Павлович Артемьянов *

Кафедра физической и аналитической химии, Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8, Владивосток, Российская Федерация, 690000
E-mail: artemyanov.ap@dvfu.ru*

Лариса Алексеевна Земскова

Лаборатория сорбционных процессов, Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
просп. 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток, 690022
E-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Владимир Викторович Иванов

Лаборатория микро- и наноисследований, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
просп. 100-летия Владивостоку, 159, Владивосток, 690022
E-mail: d159327@yandex.ru

Рассмотрены возможности применения композитного катализатора на основе углеродного волокна с железом/оксидом железа для гетерогенного жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода. Обсуждаются вопросы каталитического разложения пероксида водорода до реакционно активных радикалов в присутствии гетерогенных катализаторов – активированного угля и композитов на его основе, содержащих металл/оксид металла. Деградация и удаление фенола происходит за счет реакции с гидроксил-радикалами, которые образуются из пероксида водорода в присутствии ионов Fe^{2+} на поверхности катализатора и в растворе. Исследовано влияние на эффективность удаления фенола таких факторов, как величина pH и соотношение фенол:пероксид водорода при исходной концентрации фенола, равной $0,182 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Во всех опытах проводился анализ раствора на УФ-спектрофотометре через определенные интервалы времени при контролируемых значениях параметров. Степень деградации фенола (%) определялась как отношение изменения концентраций в момент определения к исходной величине. Показана эффективность деградации фенола в присутствии гетерогенного катализатора углеродное волокно/(железо/оксид железа), и обнаружено, что существует оптимальное сочетание pH и мольного соотношения фенол:пероксид водорода, при которых происходит более полное удаление фенола из воды. Так, при pH 4 и соотношении фенол:пероксид водорода 1:6 степень деградации органического загрязнителя достигает 88%. В этих условиях композит УВ/(Fe, оксид железа) является эффективным гетерогенным катализатором деградации и удаления фенола из воды.

Ключевые слова: фенол, деградация, гетерогенный катализ, Фентон-процессы, углеродное волокно, оксиды железа, композит

CATALYTIC LIQUID-PHASE OXIDATION OF PHENOL IN WATER MEDIA USING CARBON FIBER/(IRON, IRON OXIDE) CATALYST

A.P. Artemyanov, L.A. Zemskova, V.V. Ivanov

Andrey P. Artemyanov*

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

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

Larisa A. Zemskova

Laboratory of Sorption Processes, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Vladimir V. Ivanov

Laboratory of Micro- and Nanoscale Researches, Far East Geological Institute (FEGI FEB RAS), 100-letiya Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: d159327@yandex.ru

Application of composite catalyst carbon fiber modified with iron/iron oxides for heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of phenol is considered. Aspects of catalytic degradation of hydrogen peroxide resulting in formation of active species for CWPO in the presence of heterogeneous catalysts such as activated carbon and activated carbon with the phase of metal/metal oxides are overviewed. Phenol was degraded mostly by the attack of hydroxyl radicals formed from hydrogen peroxide in presence of iron(II) ions on the catalyst surface and in the bulk solution due to iron leaching. The efficiency of application of heterogeneous catalysts carbon fiber and composite carbon fiber/(iron, iron oxide) is determined by few factors such as pH and ratio of phenol : hydrogen peroxide at initial concentration of phenol of $0.182 \cdot 10^{-3}$ mol/L. In all experimental runs other parameters were kept constant and samples of solution were being withdrawn at regular intervals of time for the analysis on UV-spectrometer. The removal efficiency of phenol (%) was calculated as ratio of the change in the phenol concentration at reaction time to initial concentration of phenol. It was shown that optimal ratio of phenol: hydrogen peroxide and value of pH exists, at which high efficiency of degradation of organic pollutant is achieved. A solution pH 4 and ratio of phenol:hydrogen peroxide 1:6 appeared as the most favorable reaction conditions for achieving 88 % removal efficiency of phenol. At these conditions composite carbon fiber/(iron, iron oxide) acting as a heterogeneous catalyst in the Fenton-like process, demonstrates the high efficiency of degradation and removing organic pollutant from the water.

Key words: degradation, phenol, heterogenic catalysts, Fenton-like process, activated carbon fiber, iron oxides, composite

Для цитирования:

Артемьянов 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.

For citation:

Artemyanov A.P., Zemskova L.A., Ivanov V.V. Catalytic liquid-phase oxidation of phenol in water media using carbon fiber/(iron, iron oxide) catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 88–95.

Фенол и его производные относятся к самым распространенным загрязнителям. Источниками поступления фенолов в окружающую среду являются различные отрасли промышленности:

производства лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, ПАВ и дубильных веществ, фармацевтические и нефтехимические предприятия. Вследствие низкой биодegradируемости, фенол и

его производные могут быть токсичны даже при низких концентрациях и оказывают нежелательные воздействия на живые организмы и здоровье человека [1, 2]. ПДК фенола в воде составляет 0,001 мг/л. Фенол и его производные имеют достаточно низкий порог вкуса и запаха в воде, поэтому по органолептическим требованиям в питьевой воде отдельные хлорфенолы и фенол не должны присутствовать в концентрациях выше 0,1 мкг/л [1].

Среди различных методов удаления фенолов, включающих окислительные процессы, мембранную фильтрацию, биологическую деградацию, электрохимическое окисление, фотокаталитическое разложение, адсорбция с использованием активированных углеродных материалов остается одним из наиболее эффективных методов, особенно в области низких концентраций [3, 4]. Адсорбция органических соединений на активированных углеродных материалах, включая фенолы, зависит от многих факторов. К ним относят физическую природу адсорбента (пористая текстура, химия поверхности, содержание золы), характеристику адсорбата (размер молекул, растворимость, рКа, полярность, молекулярную массу) и условия извлечения (рН, температура, ионная сила раствора, концентрация адсорбата) [4-8]. Однако адсорбция обеспечивает неполное решение проблемы – загрязнитель перемещается на адсорбент, и использованный сорбент может быть рассмотрен как токсичный материал, который требует регенерации или сжигания [2].

В связи с этим использование дополнительно к адсорбции окислительных процессов, связанных с каталитическим разложением пероксида водорода (catalytic wet peroxide oxidation – CWPO), является более прогрессивным. Эти процессы относятся к так называемым Advanced Oxidation Processes (AOPs) и связаны с применением пероксида водорода как источника окисления и подходящего катализатора, содействующего его разложению с образованием гидроксил-радикалов, являющихся мощными окислителями (редокс-потенциал между +2,8 В и +2,0 В при рН 0 и 14 соответственно), способными эффективно разрушать большинство органических загрязнений, присутствующих в сточных водах [9]. Углеродные материалы (без каких-либо нанесенных металлсодержащих фаз) сами по себе рассматриваются как активные и эффективные катализаторы для процессов каталитического гетерогенного окисления [9-14]. Деградация пероксида водорода зависит от природы поверхности активированного углеродного материала [9, 12-14].

Однако углеродные материалы, испытанные как катализаторы в CWPO, показывают меньшую активность, чем катализаторы с нанесенными на углеродный материал металлами. Синтез высокостабильных наноструктурированных катализаторов, содержащих металлические наночастицы (железа, кобальта, никеля, меди и/или ферритов) – следующий шаг в эволюции катализа для CWPO. В последнее время наиболее распространенными считаются композитные катализаторы на основе углеродного материала, имеющие в составе железо или его оксиды, для разрушения различных органических веществ [15-19], в том числе фенола [20-22].

Особую группу среди углеродных сорбентов представляют собой активированные углеродные ткани или волокна, которые используются как носители для частиц металлов или их оксидов с целью их применения в жидкофазном окислении в гетерогенном каталитическом процессе Фентона или в качестве катода в электро-Фентон (E-Fenton) системах. В настоящей работе модифицированные оксидами железа углеродные волокна были использованы в гетерогенном CWPO-процессе.

Цель работы – выявление физико-химических закономерностей окисления фенола пероксидом водорода в водных растворах в присутствии гетерогенного катализатора на основе углеродного волокна (УВ) и Fe/оксидов железа, импрегнированных в матрицу из УВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиты углеродное волокно/(Fe, оксиды железа) были получены импрегнированием углеродного волокна марки Актилен Б (удельная поверхность 700 м²/г) водной суспензией оксалата железа (II) с последующей термической деструкцией при 500 °С в атмосфере аргона. Структуру и элементный анализ поверхности композиционных сорбентов исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss CrossBeam 1540XB (Германия), оснащенном энергодисперсионным детектором (EDX) Oxford Instruments INCA Energy.

Исследование процессов деструкции фенола проводили в ячейке, в которую помещали 0,1 г волокна, 100 мл раствора фенола с заданной концентрацией ($0,182 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и пероксид водорода. Мольное соотношение загрязнителя фенола и H₂O₂ в экспериментах варьировали в пределах 1:4, 1:6 и 1:10. Для создания необходимых значений рН (в интервале 2-8) добавляли серную кислоту. Процесс проводили при непрерывном перемешивании

и пероксида водорода по уменьшению оптической плотности D при длине волны поглощения фенола 270 нм с течением времени (рис. 2). На УФ спектре в диапазоне длин волн 240-300 нм присутствует одна заметная полоса поглощения фенола при 270 нм, поэтому по уменьшению оптической плотности D при данной длине волны можно судить об уменьшении содержания фенола в растворе в результате его деструкции (рис. 2). Дополнительных полос поглощения, которые могли бы соответствовать возможным промежуточным продуктам деструкции фенола, таким как пирокатехин, гидрохинон, хинон [26], на спектре обнаружено не было. Поэтому можно предположить, что деструкция фенола в исследуемой системе проходит до карбоновых кислот, диоксида углерода и воды. Как видно из рис. 2, оптическая плотность раствора при выдержке 3 ч заметно снижается по сравнению с исходным раствором.

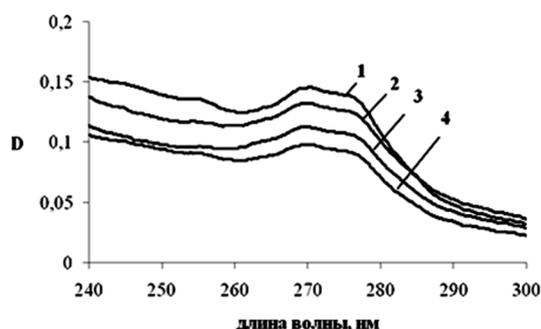


Рис. 2. УФ-спектры растворов фенола при различном времени контакта с композитом УВ/ (Fe, оксиды железа), мин: 1 – 0, 2 – 30, 3 – 90, 4 – 150 (фенол: H_2O_2 = 1: 4; pH =4)
Fig. 2. UV-spectra of phenol solutions in presence of heterogeneous catalyst CF/(Fe, Fe oxides) under different residence time, min: 1 – 0; 2 – 30, 3 – 90, 4 – 150. Experimental conditions: molar ratio of phenol: H_2O_2 = 1: 4, pH =4

Исследование влияния pH раствора на степень деструкции фенола

Деструкция большинства органических соединений в гомогенном Фентон процессе наиболее эффективно протекает при значениях pH 2,0-4,0, что объясняется влиянием кислотности среды на состояние ионов железа в растворе и механизм Фентон-процесса. Степени деструкции фенола в присутствии полученного катализатора при разных значениях pH представлены на рис. 3. Требуемое значение pH создавалось добавлением серной кислоты, при этом соотношение катализатор:раствор было достаточно большим (1:1000) и в многократном избытке по отношению к фенолу, поэтому в ходе опыта значение pH практически не изменялось относительно заданного значения.

Как видно из рисунка, при pH 2 и выдержке 2,5 ч степень деструкции фенола составляет 23% и

увеличивается при переходе к менее кислым растворам с pH 3 и pH 4 до 47% и 56%, соответственно. Высокая кислотность среды уменьшает эффективность деструкции фенола, что можно объяснить уменьшением скорости генерирования окислительных радикалов на стадиях (5) и (6).

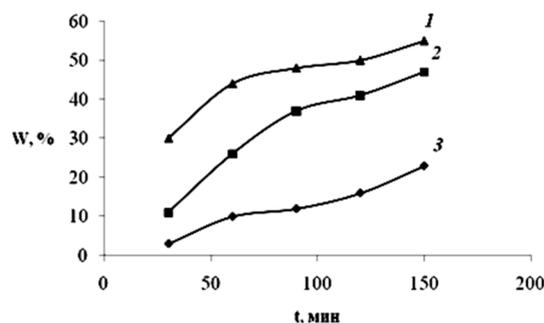


Рис. 3. Зависимость степени деструкции $W(\%)$ фенола от времени контакта с композитом УВ/ (Fe, оксиды железа) при различных pH раствора: 1 – 4, 2 – 3, 3 – 2 (фенол: H_2O_2 =1:4)
Fig. 3. The dependence of phenol destruction degree, $W(\%)$, on the residence time with composite (Fe, Fe-oxides) at different solution pH: 1 – 4, 2 – 3, 3 – 2. Experimental conditions: ratio of phenol/ H_2O_2 = 1: 4

Исследование влияния мольного соотношения фенол:пероксид водорода на эффективность деструкции

Авторы статьи [27] указывают, что соотношение фенола и пероксида водорода оказывает заметное влияние на степень деструкции фенола в системах с реактивом Фентона и большинство водорастворимых органических соединений, которые присутствуют в сточных и подземных водах, окисляются реагентом Фентона при стехиометрическом соотношении органического загрязнителя и пероксида водорода от 2 до 10. Нами были проведены испытания по разложению фенола в присутствии гетерогенного катализатора при различных мольных соотношениях фенол: H_2O_2 , указанных в таблице.

Таблица
Зависимость степени деструкции (%) фенола от времени контакта с гетерогенным катализатором при различных мольных соотношениях фенол: H_2O_2 , pH =4
Table. The dependence of phenol destruction degree, $W(\%)$, on the residence time with composite (Fe, Fe-oxides) at different ratio of phenol: H_2O_2 , pH=4

Время, мин	Композит УВ/ (Fe, оксиды железа)			Исходное УВ		
	Фенол: H_2O_2			Фенол: H_2O_2		
	1:4	1:6	1:10	1:4	1:6	1:10
30	30	37	33	40	42	39
60	44	43	39	52	56	51
180	74	88	76	54	62	52

При всех исследованных соотношениях фенола и пероксида водорода происходит заметное уменьшение содержания фенола в растворе с течением времени. Рассчитанные степени деструкции показывают, что при увеличении соотношения фенол:H₂O₂ от 1:4 до 1:6 наблюдается возрастание степени деструкции фенола от 74% до 88% (на не модифицированном волокне максимальная степень удаления фенола составляет 62%). Увеличение соотношения фенол:H₂O₂ до 1:10 не ведет к дальнейшему росту степени деструкции, а, наоборот, уменьшает ее с 88 до 76%, то есть при высокой концентрации пероксида водорода наблюдается подавление деградации фенола.

Таким образом, в исследуемой системе фенол/пероксид водорода/катализатор существует оптимальное сочетание pH и соотношения фенол:пероксид водорода, которое обеспечивает наиболее полное удаление фенола из раствора. В этих условиях композит УВ/(Fe, оксид железа) является эффективным гетерогенным катализатором деградации фенола.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-55-53122 ГФЕН_а.»

ЛИТЕРАТУРА

1. **Майстренко В.Н., Клюев Н.А.** Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004. 323 с.
2. **Benhamed I., Barthe L., Kessas R., Julcour C., Delmas H.** Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 187. P. 228-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.016>.
3. **Khan M.A., Hamed B.H., Lawler J., Kumar M., Jeon B.H.** Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review. *Desalination and Water Treatment*. 2014. P. 1-28. DOI: 10.1080/19443994.2014.885397.
4. **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.
5. **Li B., Lei Z., Zhang X., Huang Z.** Adsorption of simple aromatics from aqueous solutions on modified activated carbon fibers. *Catalysis Today*. 2010. V. 158. P. 515-520. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.08.014.
6. **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.
7. **Podkościelny P., Nieszporek K.** Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. *J. Colloid and Interface Sci.* 2011. V. 345. P. 282-291. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.034.
8. **Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A.** Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel*. 2013. V. 114. P. 235-243. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.056.
9. **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: Environmental*. 2016. V. 187. P. 428-460. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.033.
10. **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 Research*. 1998. V. 32. N 9. P. 2607-2614. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00016-5.

REFERENCES

1. **Maiystrenko V.N., Klyuev N.A.** Ecological-analytical monitoring of organic pollutants. M.: BINOM. Laboratorya znaniy. 2004. 323 p. (in Russian).
2. **Benhamed I., Barthe L., Kessas R., Julcour C., Delmas H.** Effect of transition metal impregnation on oxidative regeneration of activated carbon by catalytic wet air oxidation. *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 187. P. 228-237. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.016>.
3. **Khan M.A., Hamed B.H., Lawler J., Kumar M., Jeon B.H.** Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review. *Desalination and Water Treatment*. 2014. P. 1-28. DOI: 10.1080/19443994.2014.885397.
4. **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.
5. **Li B., Lei Z., Zhang X., Huang Z.** Adsorption of simple aromatics from aqueous solutions on modified activated carbon fibers. *Catalysis Today*. 2010. V. 158. P. 515-520. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.08.014.
6. **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.
7. **Podkościelny P., Nieszporek K.** Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. *J. Colloid and Interface Sci.* 2011. V. 345. P. 282-291. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.034.
8. **Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A.** Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel*. 2013. V. 114. P. 235-243. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.056.
9. **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: Environmental*. 2016. V. 187. P. 428-460. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.033.
10. **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 Research*. 1998. V. 32. N 9. P. 2607-2614. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00016-5.

11. **Chand R., Molina R., Johnson I., Hans A., Bremner D.H.** Activated carbon cloth: a potential adsorbing/oxidizing catalyst for phenolic wastewater. *Water Sci. and Technol.* 2010. V. 61. P. 2817-2823. DOI: 10.2166/wst.2010.091.
12. **Martinez F., Pariente I., Brebou C., Molina R., Melero J.A., Bremner D., Mantzavinos D.** Chemical surface modified-activated carbon cloth for catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. V. 89. P. 1182-1188. DOI: 10.1002/jctb.4368.
13. **Ribeiro R.S., Silva A.M.T., Figueiredo J.L., Faria J.L., Comes H.T.** The influence of structure and surface chemistry of carbon materials on the decomposition of hydrogen peroxide. *Carbon.* 2013. V. 62. P. 97-108. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.001.
14. **Kuśmierk 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.
15. **Nguyen T.D., Phan N.H., Do M.H., Ngo K.T.** Magnetic Fe₂MO₄ (M: Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J. Haz. Mat.* 2011. V. 185. P. 653-661. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.068.
16. **Yeddou A.R., Chergui S., Chergui A., Halet F., Hamza A., Nadjemi B., Ould-Dris A., Belkouch J.** Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. *Mineral Eng.* 2011. V. 24. 8. P. 788-793.
17. **Chung J., Rim M., Chae S.-R. Kim J.-O.** Treatment and reuse of electronic wastewater using activated carbon based solid-phase advanced oxidation process. *Desalination and Water Treatment.* 2015. V. 54. P. 1038-1043. DOI 10.1080/19443994.2014.895783.
18. **Jaafarzadeh N., Kakavandi B., Takdastan A., Kalantary R.R., Azizi M., Jorfi S.** Powder activated carbon/Fe₃O₄ hybrid composite as a highly efficient heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 84718-84728. DOI: 10.1039/C5RA17953J.
19. **Kakavandi B., Babaei A.A.** Heterogeneous Fenton-like oxidation of petrochemical wastewater using a magnetically separable catalyst (MNPs@C): process optimization, reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 84999-85011. DOI: 10.1039/C6RA17624K.
20. **Rey A., Faraldos J.A., Casas J.A., Zazo J.A., Bahamonde A., Rodriguez J.J.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Appl. Cat. B; Environmental.* 2009. V. 86. P. 69-77. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.07.023.
21. **Bach A., Semiat R.** The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process. *Desalination.* 2011. V. 273. P. 57-63. DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.020.
22. **Zazo J.A., Pliego G., García-Munos P. Casas J.A., Rodriguez J.J.** UV-LED assisted catalytic wet peroxide oxidation with a Fe(II)-Fe(III) /activated carbon catalyst. *Appl. Cat. B; Environmental.* 2016. V. 192. P. 350-356. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.04.010.
23. **Nidheesh P.V.** Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 40552-40557.
24. **Macklen E.D.** Influence of atmosphere on the thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. *J. Inorg. Nuclear Chem.* 1967. V. 29. N 5. P. 1229-1234. DOI: 10.1016/0022-1902(67)80362-2.

25. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б., Мезенцева А.А. Исследование процесса механохимического синтеза и термического разложения оксалата железа (II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 80-84.
26. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. М.: ИКЦ «Академкнига». 2005. 204 с.
27. Желовицкая А.В., Ермолаева Е.А., Дресвянников А.Ф. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами. *Вестн. Казан. технологич. ун-та*. 2008. № 6. С. 211-229.
25. Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Ilyin A.P., Zhukov A.B., Mezentseva A.A. Study of process of mechano-chemical synthesis and thermal decomposition of iron (II) oxalate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 7. P. 80-84 (in Russian).
26. Chanturiya V.A., Solozhenkin P.M. Galvanochemical methods of wastewaters purification. Theory and practice. M.: IKC «Akademkniga». 2005. 204 p (in Russian).
27. Zhelovitskaya A.V., Ermolaeva E.A., Dresvyannikov A.F. Oxidation of organic compounds by hydroxyle-radical forming into solutions with chemical and electrochemical methods. *Vestn. Kazan. Tehhnological. Un-ta*. 2008. N 6. P. 211-229 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.02.2017
Принята к опубликованию 23.06.2017*

*Received 21.02.2017
Accepted 23.06.2017*