

КОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДА PADAN 95SP (95% Cartap) ИЗ ВОДЫ¹

© 2020 г. Нгуен Тиен Хоанг^a, Рудольф Хольц^{a, b, c, *}

^aХемницкий технологический университет, Институт химии, Отделение электрохимии, Хемниц, D-09107 Германия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cГосударственная главная лаборатория материаловедческого химического машиностроения, Школа энергетических наук и технологии, Нанкинский технический университет,

Нанкин, провинция Цзянсу, 211816 Китай

*e-mail: rudolf.holz@chemie.tu-chemnitz.de

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 30.07.2019 г.

Принята к публикации 08.10.2019 г.

Комбинация электрохимических и адсорбционных методов показала эффективное снижение общего органического углерода (ТОС) и удаление Padan 95SP (95% Cartap) из воды благодаря его окислению и адсорбции на гранулированном активированном угле. Влияние вспомогательных электролитов, скорости потока, высоты слоя, количества повторных циклов адсорбции, а также начальной концентрации было изучено, чтобы определить их влияние на удаление ТОС и Cartap. Концентрацию Cartap определяли с помощью УФ и видимой спектроскопии в соответствии с процедурой для 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной кислоты). Эта комбинация методов обеспечивает более 90% удаления Cartap и приблизительно 75% снижения ТОС. Увеличение высоты слоя и повторная адсорбционная обработка раствора значительно не увеличивают удаление ТОС. Высокоэффективная жидкостная хроматография была использована для характеристики образования электрохимических побочных продуктов. Гранулированный активированный уголь, используемый на стадиях адсорбции, исследовали до и после использования с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

Ключевые слова: легированный бором алмаз, электрохимическое окисление, адсорбция, Cartap, Padan 95SP

DOI: 10.31857/S0424857020060080

ВВЕДЕНИЕ

Роль Cartap в сельском хозяйстве

Инсектицид Cartap является предшественником нерестиноксина, природного инсектицидного вещества, выделенного из морского кольчатого червя *Lumbrineris*. Инсектициды на основе гидрохлорида Cartap впервые были зарегистрированы в Японии в 1967 году и широко используются в Азии, Европе и Южной Америке. Гидрохлорид Cartap используется против широкого спектра насекомых, но особенно против рисового стебля, чешуекрылых вредителей овощей и колорадского жука. Коммерческие составы включают растворимые в воде порошки, пыль и гранулы. Пример-

но 70% мирового производства приходится на рис. В дельте реки Меконг (Вьетнам) около 20% использования инсектицидов на рисовых и рисовых рыбных фермах составляет Cartap [1]. В Китае, Японии и Корее он также является одним из наиболее часто используемых пестицидов для борьбы с насекомыми-вредителями [2, 3]. Гидрохлорид Cartap обычно используют из расчета 0.5–1.5 кг га⁻¹ с интервалом до сбора урожая от 7 до 21 суток [4].

Несколько методов были разработаны для определения остатков Cartap. Газохроматографический (ГХ) метод представляется подходящим для регуляторного анализа. Этот метод основан на преобразовании исходного соединения и метаболитов в нерестиноксин, который можно измерить с помощью пламенного фотометрического

¹Посвящается Валерию Малеву по случаю его 80-летия в знак признания его большого вклада в фундаментальную и прикладную электрохимию.

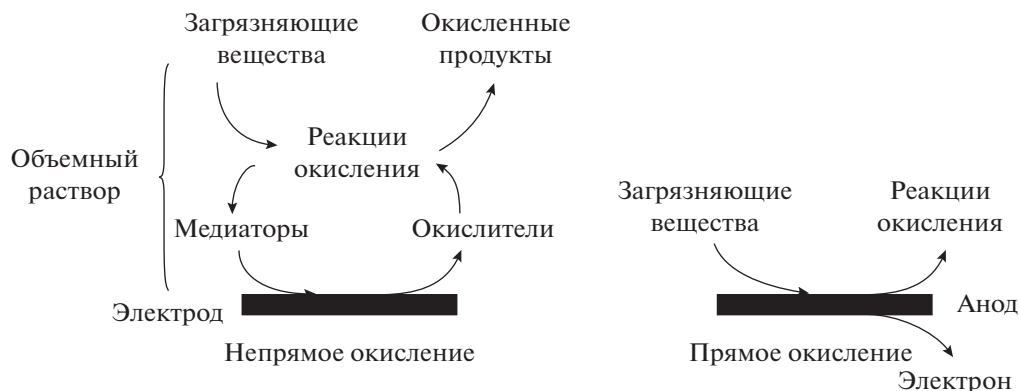


Рис. 1. Пути удаления загрязняющих веществ при электрохимическом окислении (косвенное и прямое окисление) [6].

детектора, оборудованного серным фильтром. Предел определения составляет 0.005 мг кг^{-1} [4].

Учитывая широкое применение Cartap в качестве основного соединения в пестицидах, очень вероятно, что оно вызовет загрязнение окружающей среды и опасные аварии во время использования. Таким образом, необходимо провести исследования деградации настоящего Cartap, например в Padan 95 SP (95% Cartap).

Электрохимический процесс

В электрохимическом процессе (см. своевременный обзор [5]) органические вещества разрушаются по прямому или косвенному механизму окисления [6] (рис. 1). В процессе прямого окисления загрязненные органические вещества сначала адсорбируются на поверхности анода, а затем разрушаются в результате реакции анодного переноса электрона. В процессе косвенного окисления загрязненные органические вещества разрушаются сильными окислителями (радикалами OH^\bullet) или более слабыми окислителями (гипохлорит/хлор, озон, персульфат), которые генерируются электрохимическим методом [7]. В результате органические соединения распадаются на более мелкие молекулярные промежуточные продукты и/или конечные продукты (CO_2 , H_2O и неорганические вещества).

Недавнее использование тонкопленочных электродов из легированного бором алмаза (BDD) в анодном окислении сильно повысило интерес к его применению для очистки воды. Этот электрохимический метод основан на окислении органических загрязнителей радикалами $\cdot\text{OH}$ (уравнение (1)).



Сочетание перспективных процессов окисления и адсорбции активированным углем

Один только метод может быть недостаточным для обработки бионеразлагаемых органических соединений. Следовательно, многие исследователи пытаются объединить два или более методов обработки для успешного удаления [7]. Например, Guzzella и др. [8] сравнили новые инновационные методы обработки питьевой воды (адсорбция в колонке со смолой и усовершенствованные процессы окисления АОР) со старым фильтром и с гранулированным активированным углем (GAC) с точки зрения их эффективности удаления токсичных/мутагенных органических микрозагрязнителей. Rajkumar и др. [7] изучали комбинацию электрохимического разложения и адсорбционной обработки активированным углем (AC) для сточных вод, содержащих смешанные фенольные соединения. Точно так же Santhanam и др. [9] объединили несколько технологий (электрохимическое, вызванное солнечным светом окисление и биологические процессы) для обработки хлоридсодержащих текстильных стоков.

Активированный уголь является очень распространенным адсорбентом для адсорбционной технологии благодаря множеству преимуществ: адсорбционная способность, селективность, регенерируемость, кинетика, совместимость и низкая стоимость [10–12]. AC выпускается в гранулированной форме с размерами частиц в диапазоне от 0.5 до 4 мм или в виде порошка с размерами частиц $<40 \text{ мкм}$. Этот метод эффективен при удалении нежелательного вкуса и запаха некоторых органических веществ, микроорганизмов, хлоридов, фторидов и радона из питьевой или сточной воды [13]. Однако он не эффективен для микробных загрязнений, ионов металлов, нитратов и других неорганических загрязнений [13]. Адсорбционная способность углеродных материалов не связана простым образом с их площадью поверх-

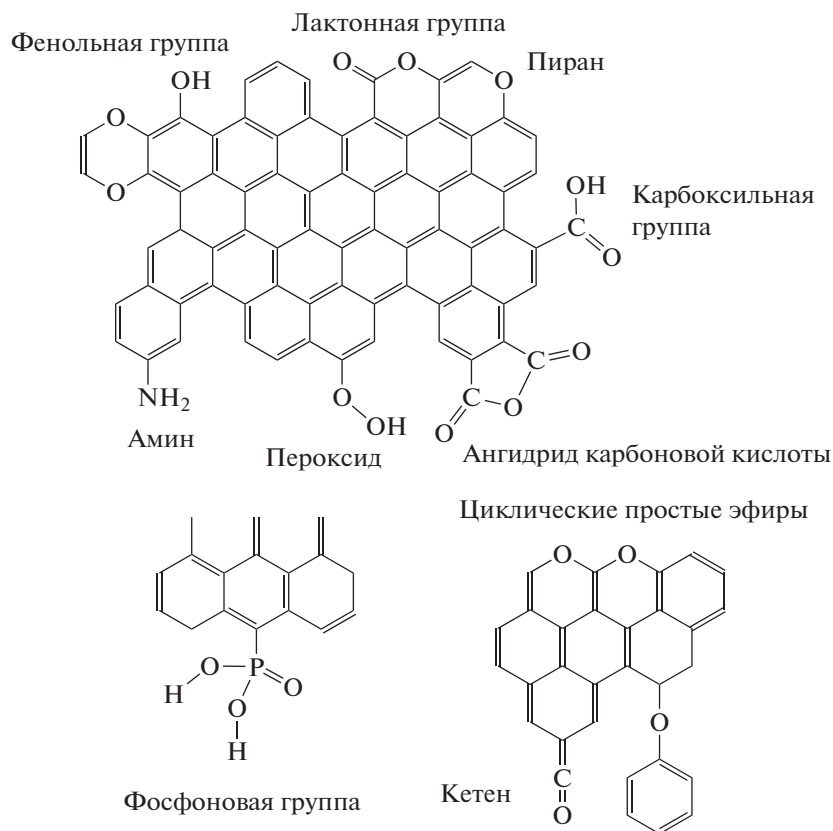


Рис. 2. Функциональные группы на краях базовой плоскости активированного угля [15, 16].

ности и пористостью. Адсорбционная емкость зависит от доступа органических молекул к внутренней поверхности адсорбента, который зависит от их размера и других рабочих параметров. Таким образом, при соответствующих условиях эксперимента небольшие молекулы, такие как фенол, могут получить доступ к микропорам, природные органические вещества могут получить доступ к мезопорам, а бактерии могут иметь доступ к макропорам. Полярное вещество (вещество, которое хорошо растворяется в воде) не может быть адсорбировано (если только оно плохо удаляется), в то время как неполярное вещество может эффективно адсорбироваться на АС.

АС (в том числе порошкообразный и гранулированный) изготавливается из различных видов углеродистого сырья: например углей (антрацит, битум, лигнит), древесины, торфа и скорлупы кокосовых орехов и т.д. Использованный АС можно регенерировать или утилизировать. Активированный уголь очень неоднороден как по морфологии, так и по поверхностным характеристикам. Типичный элементный анализ показал, что основными элементами в каркасе из активированного угля являются углерод (92 мас. %) и кислород (7 мас. %) [14]. Для коммерческих активиро-

ванных углей количество кислорода может варьироваться от <1 до 16%. Помимо углерода и кислорода в структуре могут присутствовать другие элементы – водород, азот, фосфор и сера. Структурированный АС построен из графеновых слоев, также называемых “базисными плоскостями” [15]. Различные функциональные группы, содержащие кислород, азот и серу, могут быть обнаружены на краях базисной плоскости, как показано на рис. 2 [14, 16].

Количество функциональных групп в АС, определяемое методом температурно-программируемой десорбции, может различаться в зависимости от сырья, из которого сделан АС. Краткое описание этого метода, а также содержание функциональных групп для некоторых типов GAC можно найти в литературе [14].

В этой статье мы сообщаем о подробном исследовании сочетания электрохимической обработки и адсорбционной технологии для удаления коммерческого пестицида Padan 95 SP при постоянной плотности тока 20 mA cm^{-2} с использованием однокамерной ячейки. Чтобы прояснить влияние окислителей, более слабых, чем радикалы $\cdot\text{OH}$, такие как гипохлорит, хлор или персульфат, образующиеся из вспомогательных электроли-

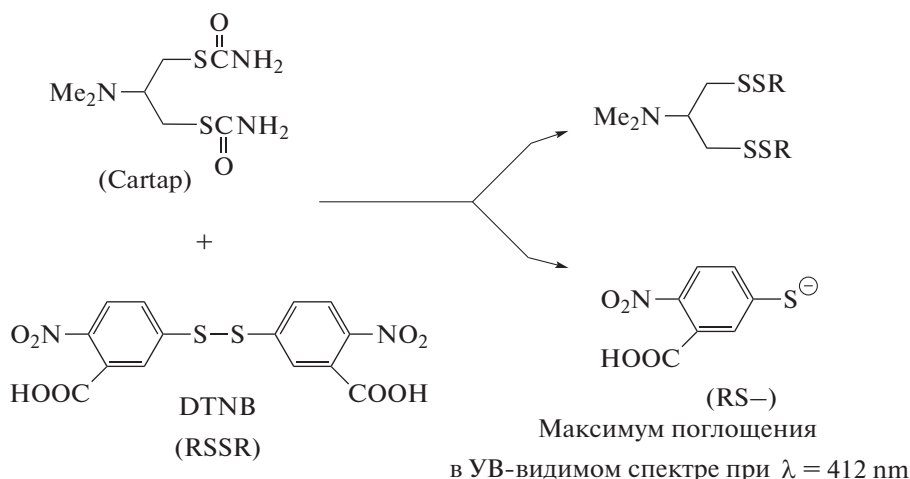


Рис. 3. Реакция Cartap с реагентом Элмана (DTNB).

тов, на удаление Cartap, были измерены их соответствующие концентрации. Изменение концентрации вспомогательного электролита при электрохимической обработке также прослеживается. В случае последующих исследований адсорбции исследовали высоту слоя, скорость потока обработанного раствора в колонну, влияние числа повторных циклов адсорбции и насыщения адсорбента GAC. Выделение побочных продуктов в различных поддерживающих электролитах сопровождалось высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реагенты

Товарный пестицид Padan 95SP (95% Cartap) был приобретен в филиале японской компании Sumitomo Chemical во Вьетнаме. Реагент Элмана (5,5'-дителиобис(2-нитробензойная кислота), DTNB), приобретенный у компании Sigma-Aldrich, использовали для определения содержания Cartap в Padan 95SP после интервалов времени 5, 15, 30, 60, 90 и 120 мин в электрохимическом и послеадсорбционных процессах. Другие химические вещества (AgCl , HCl , H_2SO_4 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CH_3OH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_3PO_4 , K_2CrO_4 , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, глицерин, борная кислота) были поставлены компаниями Sigma-Aldrich и Merck. Для процесса адсорбции гранулированный активированный уголь был получен от компании Sigma-Aldrich. Растворы готовили с использованием деионизованной сверхчистой воды (Seralpur Pro 90 C).

Определение содержания Cartap по методике для 5,5'-дителиобис(2-нитробензойной кислоты) (DTNB) [17–19]

Группа $-\text{SCO}(\text{NH}_2)$ Cartap реагирует с DTNB с образованием желтого аниона 3-карбокситиолатата [20] (рис. 3), который детектируется на длине волны 412 нм с помощью УФ и видимой спектроскопии. Нереистоксин (NTX) (рис. 4), в котором отсутствует свободная тиоловая группа, не реагирует с DTNB. 0.2 мл испытуемого раствора и 0.8 мл раствора DTNB (1 г л^{-1}) добавляли к 4 мл 0.1 М раствора фосфатного буфера (pH 9). После 1 ч времени реакции записывали УФ и видимый спектр. Калибровочная кривая для Cartap была построена в соответствии с процедурой, описанной выше [18].

Электролитическая система и адсорбционная установка

Объемный электролиз проводили при комнатной температуре (22°C) в стеклянной ячейке объемом 400 мл с одним отсеком. Электрод BDD, изготовленный из BDD-диска (Neocoat, Швейцария), использовали в качестве рабочего электрода с открытой круглой поверхностью 3.8 см^2 ; толщина алмазного слоя составляла 2.5–3 мкм в соответствии с информацией производителя. Платиновую фольгу и Ag/AgCl (3 М KCl) использовали в качестве противозлектрода и электрода сравнения соответственно. В течение всего процесса 250 мл раствора электролита перемешивали с помощью магнитной планки. Перед началом экспериментов электрод BDD подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин для удаления загрязнений, а затем промывали сверхчистой водой. Pt-электрод также промывали сверхчи-

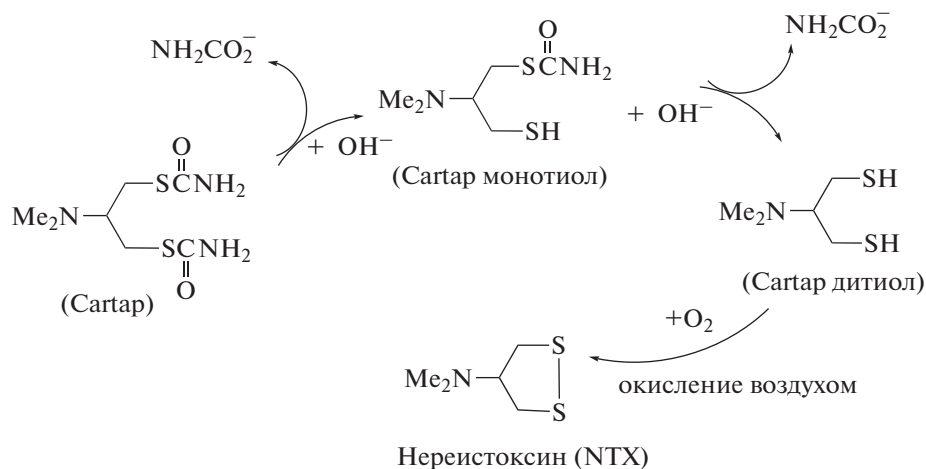


Рис. 4. Структуры Cartap, представляющие собой моно- и дитиолы, а также нерейстоксин.

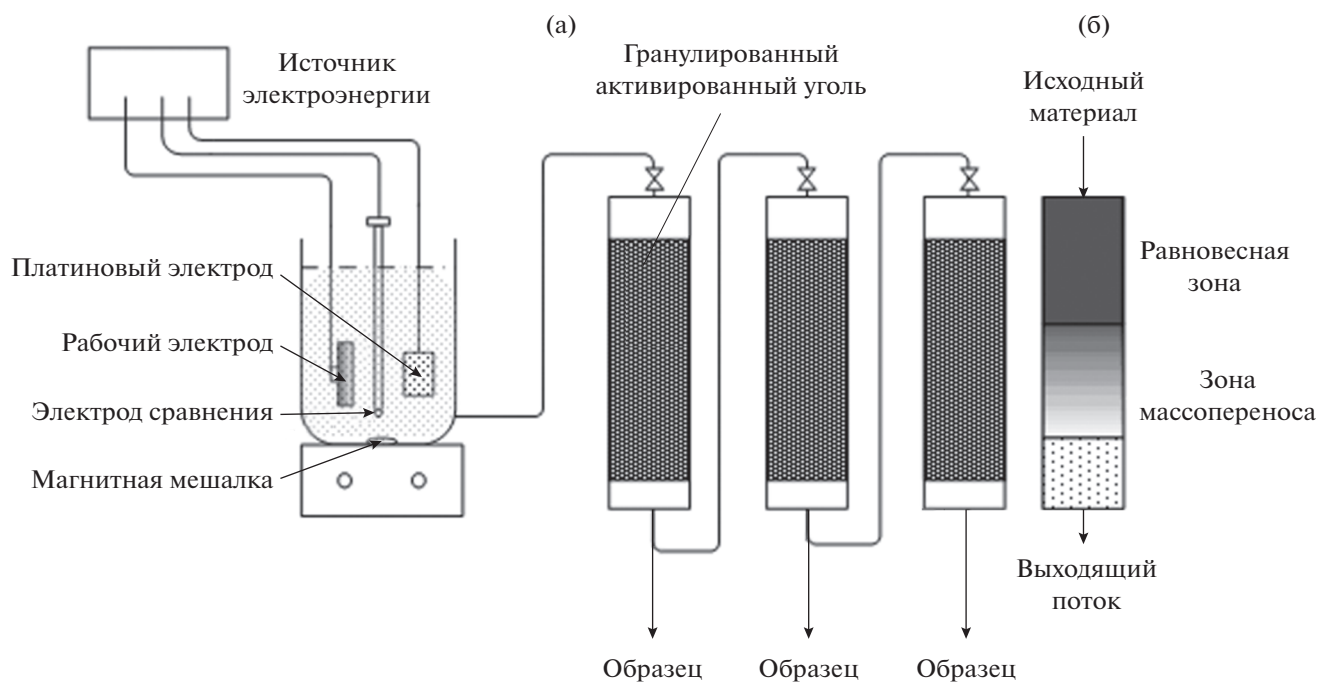


Рис. 5. а – Комбинация электрохимической и адсорбционной очистки воды, б – распределение рабочих зон в слое ГАС, согласно [12, 22, 23], зона равновесия также называется зоной насыщения.

стой водой. Использовали растворы, содержащие Padan 95SP, с концентрациями 100, 300, 500 и 700 мг л⁻¹. Значения pH раствора регулировали с помощью H₂SO₄ и NaOH, используя измеритель pH для контроля. Общее время процесса составило 120 мин. Приложенная плотность тока $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ была определена в других работах как наиболее подходящая [21]. Грубая оценка по-

казывает, что при этой плотности тока окисление Cartap ограничено массопереносом.

Активированный уголь упаковывали в стеклянные пробирки с внутренним диаметром 2.8 см. Затем раствор из электрохимической секции пропускали в колонку через клапан в верхней части для регулирования скорости потока притока. Вся установка изображена на рис. 5а (см. также [22, 23]).

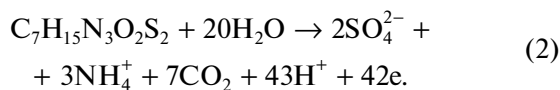
Аналитические методы

Образцы раствора отбирали и сразу определяли оставшееся содержание Cartar (согласно процедуре, описанной в 2.2) с помощью спектрометра Getspec-2048-SPU. Интенсивность поглощения в ультрафиолетовом и видимом спектре 3-карбоксит-4-нитрофенилтиолат-аниона при длине волны максимума 412 нм была пропорциональна содержанию Cartar. Общий органический углерод (ТОС) растворов определяли количественно в подкисленных растворах после продувки образцов кислородом стандартным методом NPOC (неотдуваемый органический углерод) с использованием анализатора ТОС multi N/C 3100 (Analytik Jena). Поскольку в образцах нет другого источника углерода, содержание углерода (за исключением карбонатсодержащего электролита в одном образце) можно назвать ТОС, как это делается в настоящей статье.

Продукты, образующиеся в процессе электрохимического окисления (объемного электролиза), анализировали с помощью ВЭЖХ (модель KNAUER Smartline). Хроматографическая колонка представляла собой колонку Eurospher 100 5 C8 (250 × 4.6 мм), а детектор представлял собой DAD 200–800 нм. Подвижная фаза состояла из 85 об. % воды и 15 об. % ацетонитрила со скоростью потока 1 мл мин⁻¹ при 25°C. Объем впрыска составлял 20 мкл, а длина волны для количественного анализа составляла 210 нм.

Концентрацию NO₃⁻ определяли спектрофотометрическим методом [24], CO₃²⁻ количественно определяли как щелочность [25]. Концентрацию Cl⁻ измеряли методом титрования осаждением [26, 27], концентрацию SO₄²⁻ измеряли методом мутности с использованием УФ-спектрофотометрии. Концентрации ClO⁻ [25, 28] и в растворах измеряли йодометрическими методами.

Теоретическая реакция минерализации Cartar предлагается в уравнении (2):



Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали на спектрофотометре Bruker Vector 22 с использованием порошка GAC с платиновым блоком ATR. Все спектры были собраны между 7000 и 400 см⁻¹, усредняя данные 64 последовательных сканирования.

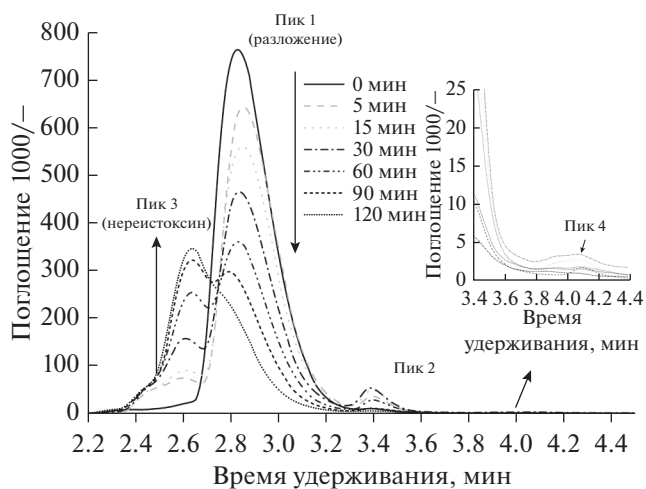


Рис. 6. Хроматограммы ВЭЖХ для Cartar и продуктов его разложения в электрохимическом процессе: [Padan 95SP]₀ = 300 мг л⁻¹, V_{обработ.} р-р = 250 мл, j = 20 мА см⁻², [NaCl] = 0.05 М, рН 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс электроокисления

Побочные продукты и их образование

Образование промежуточных продуктов во время разложения Cartar контролировали с помощью ВЭЖХ. Было отмечено, что большинство этих промежуточных продуктов являются начальными продуктами окисления, возникающими в результате первоначального окисления Cartar.

Чтобы получить общее представление о скорости высвобождения этих промежуточных соединений для различных поддерживающих электролитов (т.е. Na₂SO₄, NaCl, NaNO₃ и Na₂CO₃), применяется метод сравнения относительной площади (RAR). Четыре пика наблюдаются на хроматограммах ВЭЖХ, как показано на рис. 6–9, их относительные соотношения площадей пиков в различные интервалы времени электролиза изображены на рис. 10.

На хроматограммах ВЭЖХ, полученных с образцами, приготовленными с NaCl и Na₂SO₄ в качестве электролита, пики появлялись при одинаковом времени удерживания. Пик 1 относится к Cartar (t_r = 2.9 мин), а пик 3 к нереистоксину (t_r = 2.6 мин), причем они частично перекрывают друг друга.

Как видно на рис. 6 и 7, пик Cartar в случае NaCl в качестве электролита-носителя снижается быстрее, чем в случае Na₂SO₄, что приводит к более высокому RAR нереистоксина для NaCl, чем для Na₂SO₄. Пик 2 (t_r = 3.4 мин), по-видимому, достигает максимального значения через 30 мин,

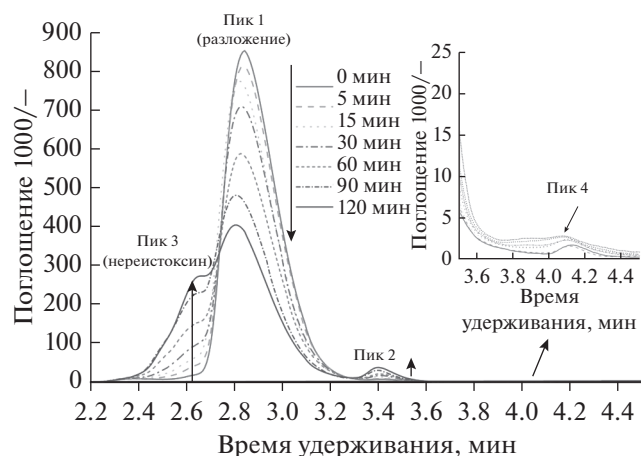


Рис. 7. Хроматограммы ВЭЖХ для Cartar и продуктов его разложения после электрохимической обработки: $[Padan\ 95SP]_0 = 300\ \text{мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р. п-р}} = 250\ \text{мл}$, $j = 20\ \text{мА см}^{-2}$, $[Na_2SO_4] = 0.05\ \text{М}$, pH 3.

а затем уменьшается через 120 мин в случае NaCl, в то время как в случае Na_2SO_4 он медленно увеличивается (см. рис. 10). Тем не менее, пиком 4 можно пренебречь из-за его низкой интенсивности. Этот пик может быть вызван добавками в Padan 95 SP.

Хроматограммы ВЭЖХ для случая $NaNO_3$ показывают выступ на главном пике (рис. 8), и больше нет никаких пиков, указывающих на промежуточные соединения. Возможно, присутствие

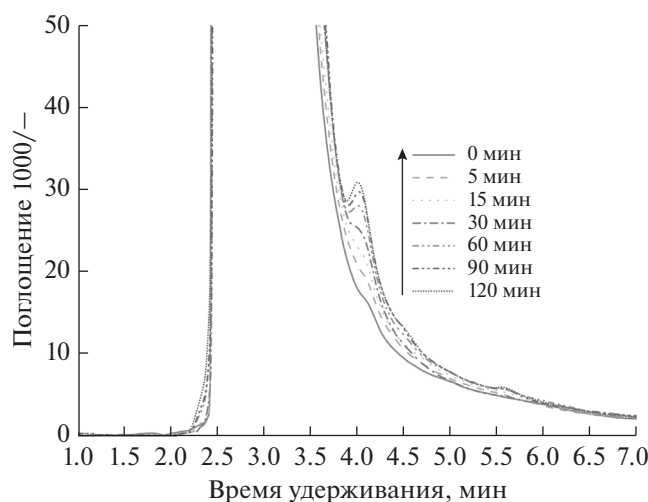
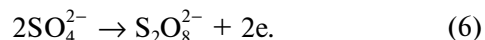
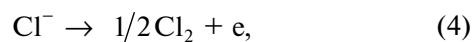


Рис. 8. Хроматограммы ВЭЖХ для Cartar и продуктов его разложения после электрохимической обработки: $[Padan\ 95SP]_0 = 300\ \text{мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р. п-р}} = 250\ \text{мл}$, $j = 20\ \text{мА см}^{-2}$, $[NaNO_3] = 0.05\ \text{М}$, pH 3.

NO_3^- в обработанных образцах вызывает некоторые помехи этому сигналу. Совсем другой результат можно увидеть и в случае Na_2CO_3 в качестве электролита: например, пик для Cartar сдвигается до $t_r = 3.4$ мин, что приводит к исчезновению пика 2 (см. рис. 9). Нерейстоксин постепенно накапливается во время процесса, что приводит к значительному увеличению его RAR.

Зависимость концентрации окисленных ионов от времени и влияние неорганических анионов фоновых электролитов

Во время электролиза на BDD-электроде при окислении Cl^- образуются такие частицы, как ClO^- , связанные с присутствием растворенного Cl_2 и $HClO$, как показано в уравнениях (3)–(5), а при окислении SO_4^{2-} образуются ионы $S_2O_8^{2-}$ (уравнение (6)):



Их накопление зарегистрировано на рис. 11. Непрерывное постепенное увеличение концентрации ClO^- еще раз демонстрирует более высокую эффективность NaCl для разложения Cartar, чем Na_2SO_4 . На рис. 11 накопление достигает 0.55 мМ через 120 мин, в то время как концентра-

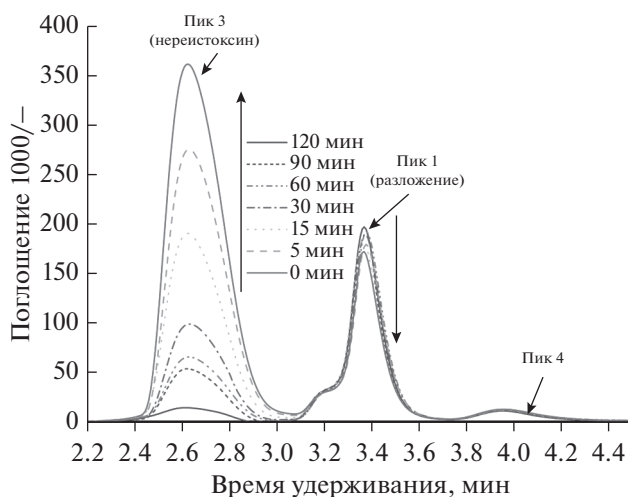


Рис. 9. Хроматограммы ВЭЖХ для Cartar и продуктов его разложения после электрохимической обработки: $[Padan\ 95SP]_0 = 300\ \text{мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р. п-р}} = 250\ \text{мл}$, $j = 20\ \text{мА см}^{-2}$, $[Na_2CO_3] = 0.05\ \text{М}$, pH 3.

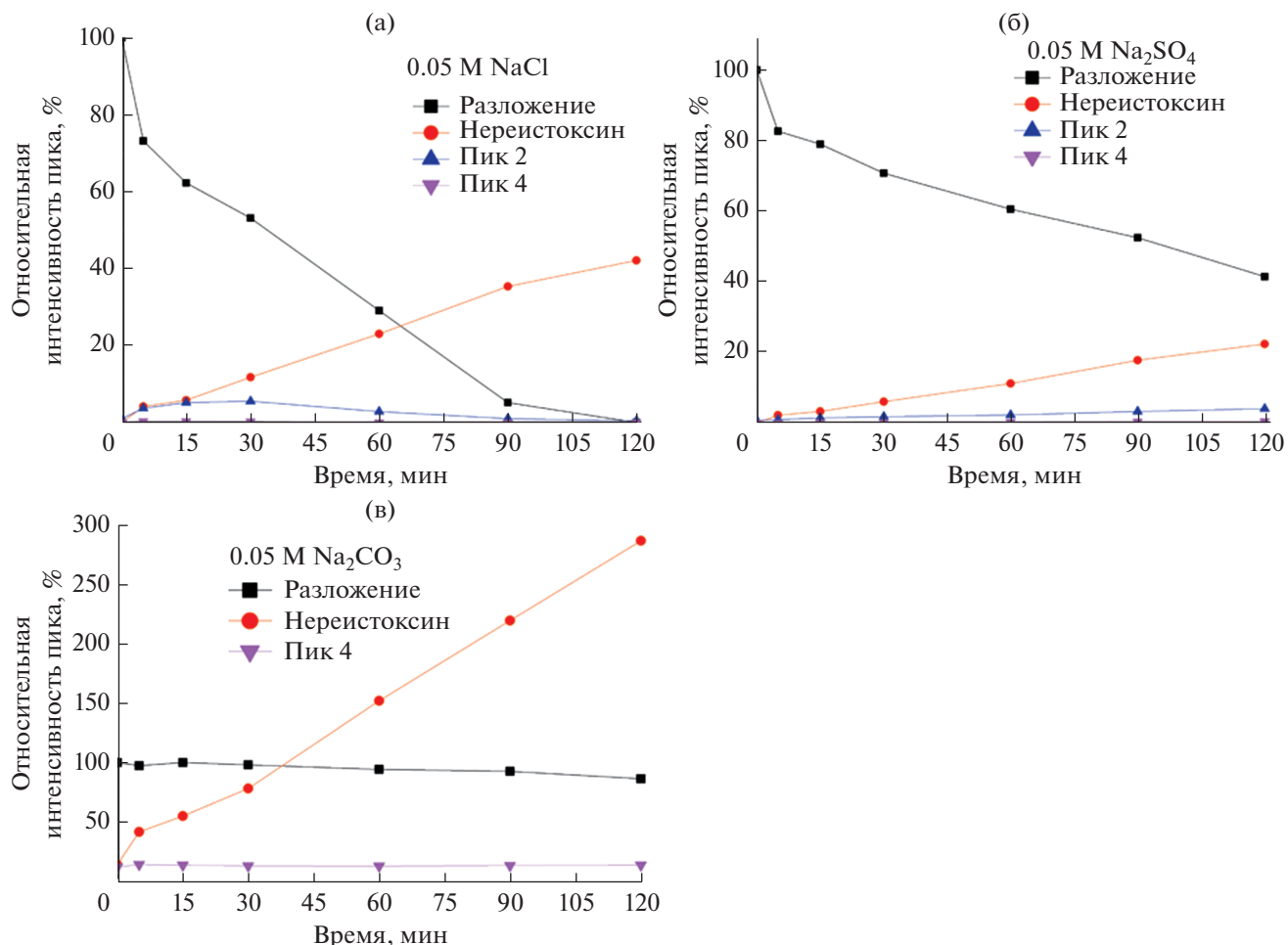


Рис. 10. Относительные величины пиков Cartar и продуктов его разложения в зависимости от времени с различными фоновыми электролитами на основе хроматограмм ВЭЖХ, $[\text{Padan 95SP}]_0 = 300 \text{ мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р. п-р}} = 250 \text{ мл}$, $j = 20 \text{ мА см}^{-2}$, pH 3 (кроме Na_2CO_3 , который был добавлен в электролитический раствор с начальным pH деионизованной воды).

ция остается $< 0.1 \text{ мМ}$. Многие предыдущие исследователи [7, 9, 29] также обнаружили образование активного хлора (т.е., ClO^-) в электрохимических процессах. Например, в исследовании Rajkumar и др. [7] в течение начального периода электролиза не было обнаружено хлора/гипохлорита, но после этого концентрация гипохлорита непрерывно увеличивалась. Santhanam и др. [9] обнаружили, что концентрация хлора и гипохлорита, соответственно, постепенно увеличивается после исчезновения окраски в растворе.

Чтобы оценить изменение концентрации анионов электролита, их концентрации показаны на рис. 12. Следует отметить, что деградация Cartar высвобождает неорганические ионы, такие как SO_4^{2-} и NO_3^- [2, 30], которые также могут способствовать изменению их концентрации. как вполне видно с нитрат-ионами. В случае карбонат-ионов наблюдаемое снижение может быть связано с выделением CO_2 из слабокислого раствора

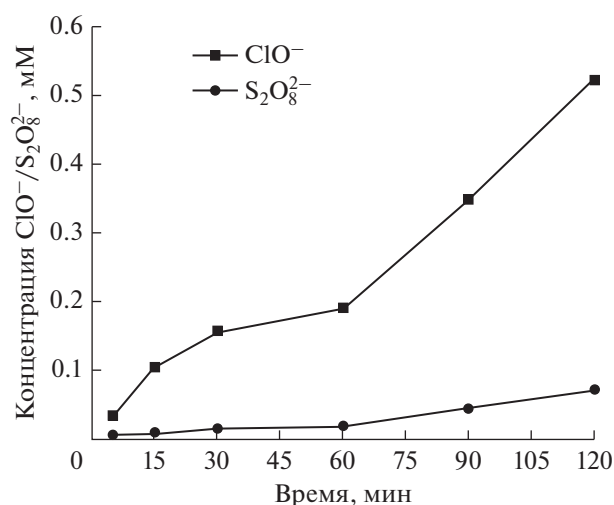


Рис. 11. Концентрации гипохлорита и персульфата в случае 0.05 М NaCl и $0.05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ во время электрохимического окисления, $[\text{Padan 95SP}]_0 = 300 \text{ мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р. п-р}} = 250 \text{ мл}$, $j = 20 \text{ мА см}^{-2}$, pH 3.

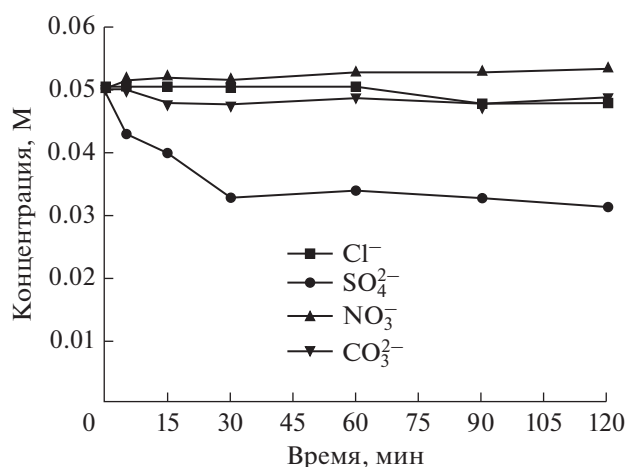


Рис. 12. Изменение концентрации поддерживающих электролитов при электрохимическом окислении при исходной концентрации электролитов 0.05 М, $[\text{Padan 95SP}]_0 = 300 \text{ мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р.р}} = 250 \text{ мл}$, $j = 20 \text{ мА см}^{-2}$, pH 3 (за исключением Na_2CO_3 , который был добавлен в электролитический раствор с типичным pH деионизованной воды около 6–6.5).

электролита. Несмотря на то, что при разложении Cartar высвобождается SO_4^{2-} , концентрация SO_4^{2-} значительно снижается в течение первых 30 мин и уменьшается в дальнейшем. Увеличение концентрации персульфата сравнительно невелико.

Напротив, концентрация NO_3^- увеличивается примерно до 0.055 М через 120 мин, это связано с высвобождением NO_3^- в результате разложения Cartar.

Сравнение затраченного количества электрического заряда и количества разложенного Cartar позволяет предположить очень низкий выход по току.

Удаление органических соединений в секции адсорбции после электрохимического процесса

Приток в секцию адсорбции представляет собой очищенный раствор от электрохимического (ЕС) процесса. Рабочие параметры в секции ЕС основаны на оптимизированных условиях (pH 3, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ М}$, плотность тока $j = 20 \text{ мА см}^{-2}$, время электролиза $t = 120 \text{ мин}$). Схема комбинации показана на рис. 5. Были изучены как удаление Cartar, так и восстановление ТОС путем адсорбции в GAC. Принимая во внимание, что измерения остающегося Cartar ограничены только одним соединением, исследование только в отношении ТОС дает лишь суммарный результат, ко-

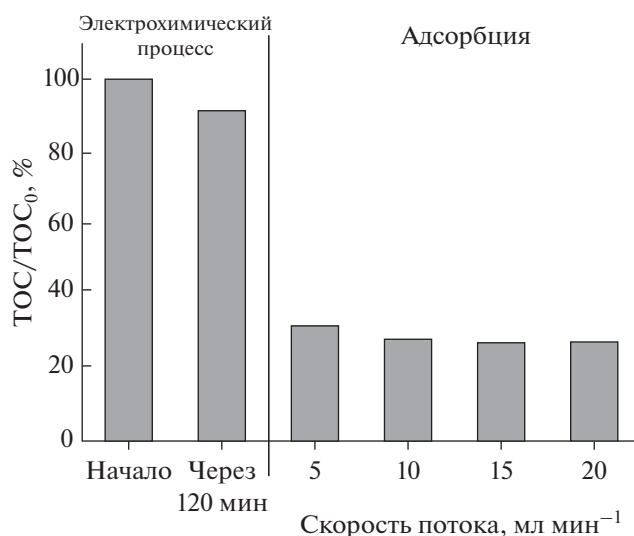


Рис. 13. Разложение ТОС в электрохимическом процессе ($[\text{Padan 95SP}]_0 = 300 \text{ мг л}^{-1}$, $V_{\text{об.р.р}} = 250 \text{ мл}$, $j = 20 \text{ мА см}^{-2}$, pH 3, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ М}$) и в процессе адсорбции (высота слоя: 10 см, внутренний диаметр колонки: 2.8 см, диаметр частиц: 2.5 мм, $V_{\text{об.р.р}} = 50 \text{ мл}$).

торый, возможно, содержит различные доли нескольких разлагающихся соединений, возможно даже изменяющихся как функция прогрессирующего процесса адсорбции.

Влияние скорости потока на удаление ТОС

Использование GAC является эффективным и экономичным способом удаления вкуса, запаха, цвета и нежелательных органических веществ, включая токсичные вещества, на постоянной основе без значительных капиталовложений [7]. Основываясь на этих преимуществах, GAC был выбран для дальнейшего сокращения ТОС в этом исследовании. Обработанный раствор из процесса ЕС был передан в секцию адсорбции. Влияние скорости потока на удаление ТОС было изучено. Как показано на рис. 13, содержание ТОС все еще присутствует после процесса ЕС на уровне 91.3% от его первоначального значения до электрохимической обработки, а затем снижается до 27–32% в секции адсорбции при различных скоростях потока притока. Как и ожидалось, электрохимическая обработка привела к довольно значительному разложению Cartar в продукты распада, но они, конечно, не были удалены из раствора электрохимическим процессом. Как правило, увеличение скорости потока приведет к уменьшению адсорбции органики на адсорбенте из-за уменьшения времени контакта между жидкостью и адсорбентом. Например, максимальное удале-

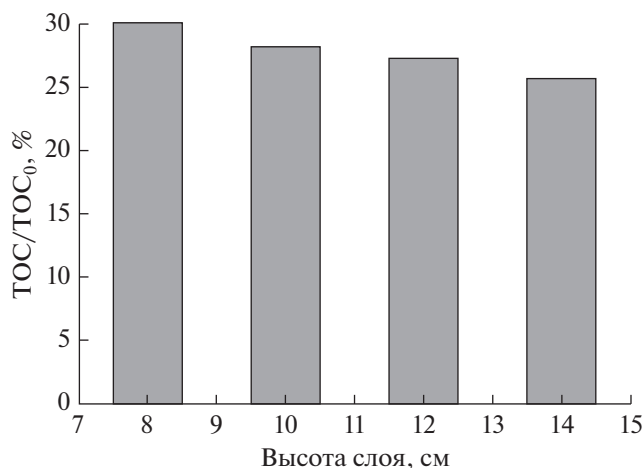


Рис. 14. Удаление ТОС в зависимости от высоты слоя в процессе адсорбции после ЕС (рабочие параметры в процессе ЕС можно увидеть в описании рис. 13), диаметр частиц: 2.5 мм, $V_{\text{об. р-р}} = 100$ мл, внутренний диаметр колонки: 2.8 см, скорость потока: 10 мл мин⁻¹).

ние адсорбируемых органических галогенов было достигнуто в другом месте, когда скорость потока поддерживалась на самом низком уровне (5 мл мин⁻¹) [7]. Удивительно, что в диапазоне от 5 до 20 мл мин⁻¹ самое высокое снижение ТОС может быть достигнуто при относительно более высокой скорости потока (15 мл мин⁻¹), тогда как обычно при более высокой скорости потока адсорбция ниже из-за сокращения времени контакта между адсорбатом и адсорбентом. Таким образом, управление скоростью потока является важным параметром для достижения высокой эффективности удаления, а также для сокращения рабочего времени процесса.

Влияние высоты слоя

Согласно конструкции установки колонны АС [31], оптимальное отношение высоты слоя АС к диаметру колонки составляет приблизительно 10 для практического применения. Однако в данной экспериментальной установке мы могли изменить высоту слоя с 8 до 14 см при внутреннем диаметре 2.8 см. Ясно, что увеличение высоты слоя приведет к более высокой адсорбционной способности из-за увеличенного количества частиц адсорбента и, следовательно, более доступных мест адсорбции. Однако отношение ТОС/ТОС₀ уменьшается только на 5% (с 30.1 до 25.7%) при увеличении высоты слоя до 175% (с 8 до 14 см, см. рис. 14). Около 69.9% ТОС удаляется при высоте слоя 8 см. Можно сделать вывод, что при заданных рабочих параметрах зона массообмена не

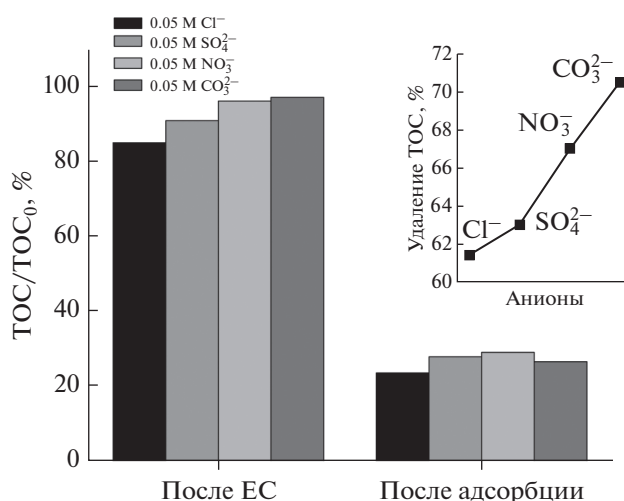


Рис. 15. Оставшийся ТОС с различными неорганическими анионами в электрохимической обработке ($[Padan\ 95SP]_0 = 300$ мг л⁻¹, $V_{\text{об. р-р}} = 250$ мл, $t = 120$ мин, $j = 20$ мА см⁻², pH 3, (за исключением электролита Na₂CO₃ с неотрегулированным значением pH) и процессы адсорбции ($V_{\text{об. р-р}} = 100$ мл, диаметр частиц: 2.5 мм, высота слоя: 10 см, скорость потока: 10 мл мин⁻¹). Вставка: удаление ТОС в адсорбционной колонке только после ЕС.

прошла через колонку, а некоторая активная зона осталась внизу (см. рис. 5б). Это также говорит о том, что прохождение элюента через дополнительные (свежие) колонки не приведет к дальнейшему снижению содержания ТОС. Из-за смешанного и по существу неизвестного состава растворенных продуктов разложения Cartap и их возможно различного адсорбционного поведения — это только предварительное заключение.

Влияние анионов электролитов из процесса ЕС на процесс адсорбции

Как правило, хлорид, сульфат, нитрат и карбонат не только используются в качестве вспомогательных электролитов, они также могут быть найдены в сточных водах. Присутствие их в притоке может отрицательно сказаться на адсорбционном поведении органических соединений [32]. Вспомогательные электролиты оказывают аналогичное влияние на удаление ТОС в процессе ЕС, как можно видеть на рис. 15 количество оставшегося ТОС в присутствии этих анионов электролита очень схоже (от 24 до 29.5%). Если смотреть только на стадию адсорбции (см. вставку на рис. 15), то различия во влиянии анионов становятся видными: адсорбция карбонатов наиболее сильна, хлоридов слабее. По-видимому, влияние анионов зависит от природы ионов (то есть: одновалентных и двухвалентных ионов) и энергии гидрата-

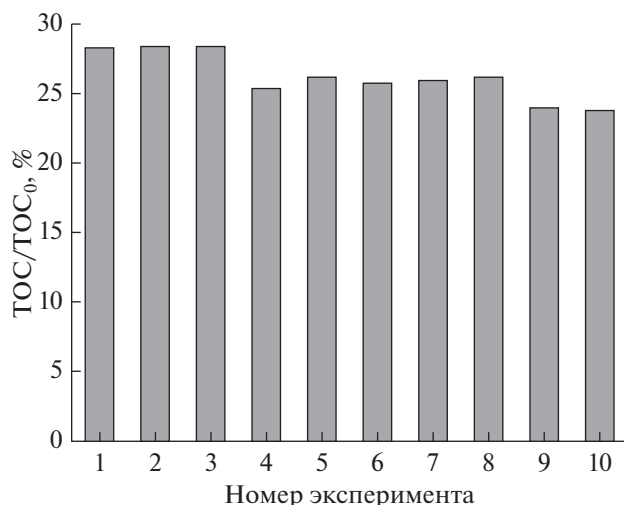


Рис. 16. Удаление ТОС в зависимости от количества экспериментов в процессе адсорбции после ЕС, ($[Padan\ 95SP]_0 = 300\text{ мг л}^{-1}$, $V_{\text{эксп}} = 50\text{ мл}$, диаметр частиц: 2.5 мм, высота слоя: 10 см, внутренний диаметр колонки: 2.8 см, скорость потока: 10 мл мин^{-1}).

ции целевых ионов. Значение энергии гидратации (молярные энтальпии) нитрата выше, чем у других анионов [33–36]. Таким образом, нитрат-ионы снижают адсорбционную способность по сравнению с другими анионами. Например, в исследовании Wilaimgam и др. [32] нитрат-ион оказал более сильное отрицательное влияние на адсорбционную способность перфторгексановой кислоты по GAC, чем хлорид. Об этом же явлении сообщили Galamos и др. [33] при использовании активированного угля для адсорбции пертехнетата.

Влияние обработанного объема

Чтобы оценить влияние обработанного объема на удаление ТОС, было выполнено 10 последующих экспериментов с 50 мл. Ясно, что насыщенность абсорбента зависит от количества сорбата на поверхности/внутри абсорбента. Следовательно, адсорбционная емкость будет снижаться после нескольких раз использования. Удивительно, что TOS/TOS_0 снижается лишь незначительно с 28.3 до 23.7% после 10 экспериментов в секции адсорбции (см. рис. 16), и, таким образом, среднее значение ТОС остается на уровне 25% после 500 мл загружаемого объема притока. Объем обработанного раствора в 500 мл может быть слишком мал, чтобы указывать на любую потерю адсорбционной способности, возможно, вызванную накоплением адсорбата на поверхности/внутри GAC. Следовательно, мы не рассчитываем срок службы

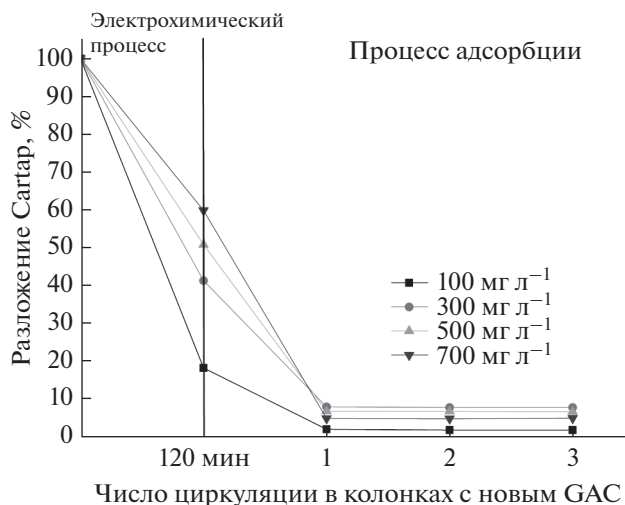


Рис. 17. Разложение Cartap в электрохимическом процессе ($V_{\text{обработ. р-р}} = 250\text{ мл}$, $j = 20\text{ mA см}^{-2}$, pH 3, $[Na_2SO_4] = 0.05\text{ M}$, $t = 120\text{ мин}$) и в процессе адсорбции после ЕС (высота слоя: 10 см, внутренний диаметр колонки: 2.8 см, диаметр частиц: 2.5 мм, $V_{\text{обработ. р-р}} = 100\text{ мл}$, скорость потока: 10 мл мин^{-1}).

слоя. Тем не менее, это исследование предлагает долгосрочное использование GAC для удаления пестицидов из-за стабильности и высокой эффективности удаления GAC.

Влияние начальной концентрации Padan 95 SP

Для исследования влияния начальной концентрации Cartap и удаления ТОС в обоих методах четыре разные начальные концентрации Padan 95SP (100, 300, 500 и 700 мг л⁻¹) были проверены. Разложение Cartap в процессе ЕС уменьшается при увеличении начальной концентрации Padan 95 SP (рис. 17). Например, 18% Cartap оставалось в случае 100 мг л⁻¹, где 60% оставалось в случае 700 мг л⁻¹. Следует отметить, что увеличение начальной концентрации соединения увеличивает его градиент концентрации и массообмен через диффузионный слой и, таким образом, увеличивает его деградацию на электроде [37], что приводит к увеличению количества разлагаемых органических молекул. Однако эффективность разложения снижалась при более высокой концентрации Cartap. Влияние начальных концентраций было также исследовано предыдущими исследователями [37, 38] с использованием электрохимических методов разложения органических загрязнителей. В большинстве случаев увеличение концентрации органических загрязнителей снижает процент их удаления.

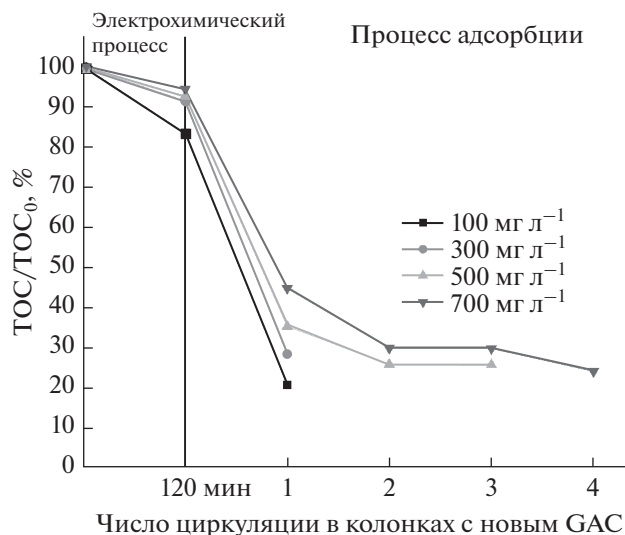


Рис. 18. Разложение ТОС в электрохимическом процессе ($V_{\text{обраб. р-р}} = 250 \text{ мл}$, $j = 20 \text{ мА см}^{-2}$, $\text{pH } 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ М}$) и в процессе адсорбции после ЕС (высота слоя: 10 см, внутренний диаметр колонки: 2.8 см, диаметр частиц: 2.5 мм, $V_{\text{обраб. р-р}} = 100 \text{ мл}$, скорость потока: 10 мл мин^{-1}).

Промежуточные продукты разложения Cartap все еще оставались в стоке первой адсорбционной колонны (рис. 17, 18). Хотя изучение степени удаления в зависимости от высоты слоя уже показало, что даже 8 см высоты слоя дали максимальное удаление ТОС (ожидаемое удаление Cartap будет еще выше), обработанные растворы впоследствии пропускали через дополнительные колонки. После последующих стадий адсорбции с различными концентрациями Cartap, остающимися от ЕС, результаты показывают: 1) удаление Cartap немного выше при более высокой начальной концентрации, за исключением самой низкой начальной концентрации Cartap, 2) Cartap

почти полностью удаляется в первой адсорбционной колонке с остаточным содержанием ниже 10% при небольших обработанных объемах и низких начальных концентрациях Cartap. Можно сделать вывод, что оставшийся Cartap (здесь ниже 10%) в стоках не зависит от начальной концентрации Padan 95 SP. После достижения максимального адсорбционного удаления уже в первой колонке оставшийся Cartap не может быть удален в последующих колонках.

На рис. 18 показано удаление ТОС в обоих процессах. После процесса ЕС от 95 до 82% ТОС все еще остаются в исходных концентрациях от

Таблица 1. Отнесение полос в ИК-Фурье-спектре [41]

Положение полосы, см^{-1}	Отнесение
1612, 1631, 1656, 1657, 1695, 1732	Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в кетоне
1559, 1570, 1585	Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в ароматическом соединении
1467	Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в метиленовой группе
1439	Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1418	Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в алкане
1161, 1206, 1218	Валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ в спирте
<900	Колебания $\text{C}-\text{H}$

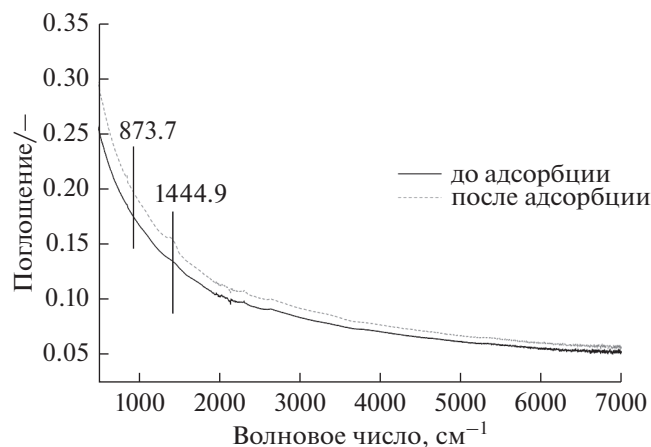


Рис. 19. ИК-Фурье спектры GAC до и после адсорбции.

700 до 100 мг л⁻¹, соответственно, потому что электрохимический процесс разрушает только Cartap, но не может удалять ТОС. Это очевидно из сравнения удаления ТОС (рис. 18) и удаления Cartap (рис. 17). Например, около 45, 35 и 20% ТОС остаются после первого эксперимента на стадии адсорбции для случаев 700, 500 и 100 мг л⁻¹ соответственно. Дальнейшее удаление Cartap во второй колонке не может быть достигнуто, тогда как содержание ТОС впоследствии снижается до достижения минимальных значений приблизительно 25% во 2-м и 4-м циклах для 500 и 700 мг л⁻¹ соответственно.

Анализ GAC методом ИК-Фурье-спектроскопии

Удаление органических соединений путем обработки GAC происходит из-за физического сродства между органическими молекулами и GAC (например, ван-дер-ваальсовыми и электростатическими силами), а также из-за химических адсорбционных сил [39]. Инфракрасная спектроскопия широко используется для характеристики поверхностных групп различных оксидов, а также применяется к различным типам углерода и углеродистых материалов [40]. Таким образом, ИК-Фурье-спектроскопия использовалась для проверки различий между GAC до и после адсорбции (как показано на рис. 19). GAC после адсорбции показывает полосу около 1445 см⁻¹, предварительно отнесенную к деформационным колебаниям C–H либо в $-(CH_3)_2$, либо в метиленовой группе $(-CH_2-)$. Кроме того, имеется слабый пик при 874 см⁻¹, что позволяет предположить, что C–H, возможно, вызван колебательной модой в центре молекулы Cartap.

Механизм адсорбции Cartap

Хорошо известно, что поверхностные группы адсорбента могут взаимодействовать с органическим адсорбатом и влиять на адсорбцию последнего [42]. Mohammad и др. [43] предположили, что адсорбция пестицида Oхamu1, который имеет структуру, подобную структуре Cartap, происходит в основном за счет дисперсионных сил между электронами в структуре пестицида и электронами на поверхности активированного угля из фекалий шелкопряда. Кроме того, могут быть эффективными водородные связи между функциональными группами, такими как $-COOH$, $-OH$ и $-NH_2$ Cartap, а также продуктами его разложения и гидрофильными группами (например, $-COOH$ -группами и $-OH$ -группами) GAC [44, 45]. Эти варианты схематично изображены на рис. 20.

Согласно [45], ковалентные связи могут образовываться между органическими химическими веществами и углеродными нанотрубками (УНТ), если как адсорбируемые химические вещества, так и УНТ имеют функциональные группы, такие как $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, подходящие для образования ковалентных связей. Таким образом, на основании структурных формул GAC и Cartap, приведенных выше, также могут образовываться ковалентные связи между ними. Помимо адсорбционного удаления Cartap и продуктов его разложения, GAC может действовать как катализатор, усиливающий окислительное разложение различными окисляющими веществами, образующимися в процессе (персульфат, гипохлорит), как это предлагается в литературе [46, 47]. У авторов нет доказательств, подтверждающих или исключающих этот вариант.

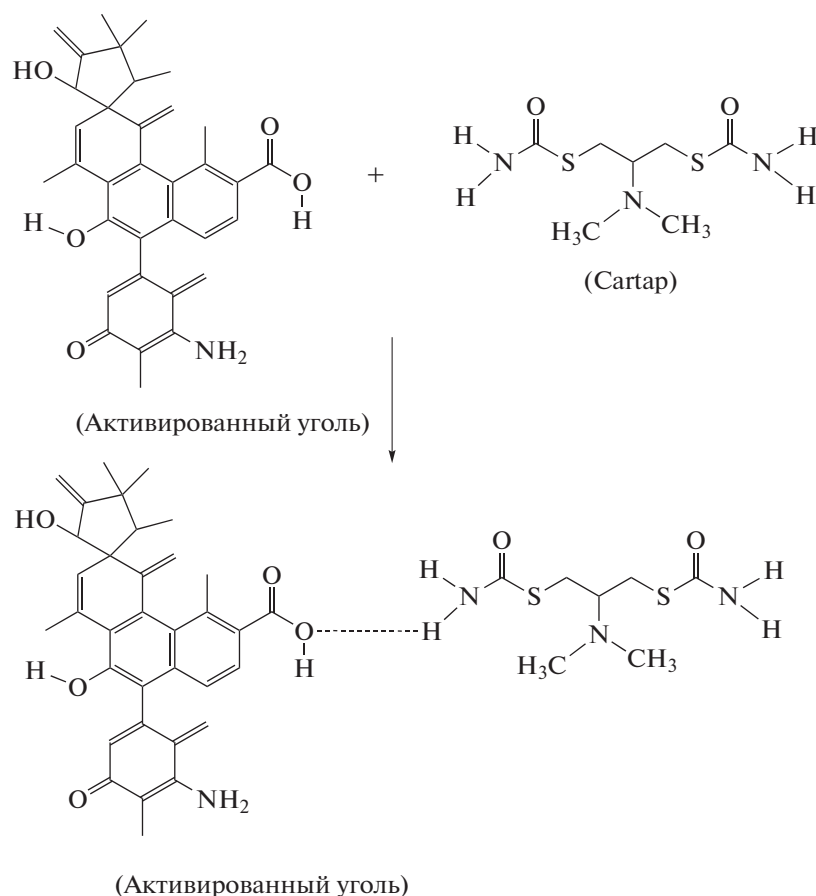


Рис. 20. Механизм взаимодействия активированного угля с Cartap через водородную связь.

ВЫВОДЫ

Отмечено влияние идентичности анионов вспомогательного электролита на электрохимическое образование продуктов распада Cartap. NaCl работает лучше, чем другие электролиты с точки зрения удаления ТОС. Это может быть связано с вкладом ClO^- в разложение органического вещества. Удивительно, что уменьшение скорости потока притока и увеличение высоты слоя колонны не улучшают удаление ТОС, как ожидалось. Авторы не обнаружили никаких потерь адсорбционной способности после 10 экспериментов. Стабильность с точки зрения удаления ТОС предполагает длительное использование гранулированного активированного угля в качестве адсорбента. При различных начальных концентрациях Cartap менее 1% его оставалось в сточных водах после 1-го цикла, последующие повторные адсорбционные эксперименты не способствуют дальнейшему удалению Cartap, в то время как ТОС постоянно снижается во время повторных адсорбционных экспериментов в случае более высоких начальных концентраций (500 и 700 мг л⁻¹ Padan 95SP).

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование поддержали Международный образовательный фонд Вьетнама и Хемницкий технологический университет (Германия). Д-р Э. Дитцш, М. Хофманн и проф. Д-р М. Меринг (Хемницкий технологический университет) оказали экспериментальную поддержку и провели полезные обсуждения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg, H., Pesticide use in rice and rice-fish farms in the Mekong Delta, Vietnam, *Crop Protection*, 2001, vol. 20, p. 897.
2. Tian, K., Ming, C., Dai, Y., and Ake, K.M.H., Fenton degradation of Cartap hydrochloride: identification of the main intermediates and the degradation pathway, *Water Sci. Technol.*, 2015, vol. 72, p. 1198.

3. Choi, E., Cho, I.H., and Park, J., The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Pesticide, *J. Environ. Sci. Health*, 2004, vol. 39, p. 53.
4. Cartap (Pesticides residues in food: 1978 evaluation), <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v076pr08.htm> (accessed October 2, 2018).
5. Simon, R.G., Stöckl, M., Becker, D., Steinkamp, A.-D., Abt, C., Jungfer, C., Weidlich, C., Track, T., and Mangold, K.-M., Current to Clean Water - Electrochemical Solutions for Groundwater, Water, and Wastewater Treatment, *Chem. Ing. Tech.*, 2018, vol. 90, p. 1832.
6. Chiang, L.C., Chang, J.E., and Wen, T.C., Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Res.*, 1995, vol. 29, p. 671.
7. Rajkumar, D., Palanivelu, K., and Balasubramanian, N., Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds, *J. Environ. Eng. Sci.*, 2005, vol. 4, p. 1.
8. Guzzella, L., Feretti, D., and Monarca, S., Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micro-pollutant removal from lake water used as drinking-water supply, *Water Res.*, 2002, vol. 36, p. 4307.
9. Santhanam, M., Selvaraj, R., Annamalai, S., and Sundaram, M., Combined electrochemical, sunlight-induced oxidation and biological process for the treatment of chloride containing textile effluent, *Chemosphere*, 2017, vol. 186, p. 1026.
10. Alafadehan, O.A., Junadu, O.W., Salami, L., and Popoola, O.T., Treatment of brewery wastewater effluent using activated carbon prepared from coconut shell, *J. Appl. Sci. Technol.*, 2012, vol. 2, p. 178.
11. *National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee, Washington DC, Drinking Water and Health, (Volume 2), National Academies Press (US), 1980.*
12. Ali, I., Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level, *Sep. Purif. Rev.*, 2014, vol. 43, p. 175.
13. Mazille, F. and Spuhler, D., Adsorption (Activated Carbon), <https://www.sswm.info/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and-preparedness/further-resources-0/adsorption-%28activated-carbon%29> (accessed August 19, 2018).
14. de Ridder, D.J., *Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites*, Delft: Water Management Academic Press, (Doctoral Thesis) 2002.
15. Brennan, J.K., Bandosz, T.J., Thomson, K.T., and Gubbins, K.E., Review: Water in porous carbons, *Physicochem. Eng. Aspects*, 2001, vols. 187–188 p. 539.
16. Holze, R., *Carbon as electrocatalyst in electrochemical energy conversion—An overview*, 4th Int. Carbon Conf. Baden-Baden, 1986.
17. Lee, S.J., Caboni, P., Tomizawa, M., and Casida, J.E., Cartap Hydrolysis Relative to Its Action at the Insect Nicotinic Channel, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, p. 95.
18. Determination of cartap hydrochloride content (spectrophotometric method), Bureau of Indian Standards, IS 14159:1994.
19. Ellman, G.L., Tissue sulfhydryl groups, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959, vol. 82, p. 70.
20. Riddles, P.W., Blakeley, R.L., and Zerner, B., Reassessment of Ellman's reagent, *Methods Enzymol.*, 1983, vol. 91, p. 49.
21. Hoang, N.T. and Holze, R., *J. Appl. Electrochem.*, submitted.
22. Patel, H., Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Appl. Water Sci.*, 2019, vol. 9, p. 45.
23. Hawkins G.B., *Fixed Bed Adsorber Design Guidelines*, GBHEnterprises, 2013.
24. Analytical Method: Nitrate (direct measurement in the UV range) as per APHA 4500-NO₃⁻ B, <https://www.sig-maaldrich.com/technical-documents/articles/analytical-applications/photometry/nitrate-direct-measurement-in-the-uv-range-as-per-apha-4500-no3-b.html> (accessed March 7, 2019).
25. Rice E.W., *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Washington, DC: Amer. Public Health Association, 2012.
26. Strähle, J. and Schweda, E., *Jander Blasius Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum 15. edition*, Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 2005.
27. Kraemer, E.O. and Stamm, A.J., Mohr's Method for the Determination of Silver and Halogens in other than Neutral Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, vol. 46, p. 2707.
28. Machado, C.M.L., Brait, A.H., Brait, G.R., Rodrigues, E.A., and da Silveira Bueno C.E., Analysis of active chlorine releasing and pH of sodium hypochlorite solutions used in Endodontics, *Revista Sul-Brasileira de Odontologia RSBO*, 2014, vol. 11, p. 252.
29. Panizza, M. and Cerisola, G., Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 6541.
30. Choi, E., Cho, I.H., and Park, J., The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Pesticide, *J. Environ. Sci. Health B*, 2004, vol. 39, p. 53.
31. for some suggestions see: Anonymous, Chapter 3: activated carbon column plant design, <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20087/fichero/CHAPTER+3.pdf> (accessed 19.09.2018).
32. Wilaingam, K., Tanaka, S., Chularueanksorn, P., Suzuki, Y., Ono, R., and Fujii, S., Effect of Anions on Perfluorohexanoic Acid adsorption onto Anion Exchange Polymers, Non-ion Exchange Polymers and Granular Activated Carbon, *J. Jap. Soc. Civil Eng. G (Environ. Research)*, 2014, vol. 70, p. 65.
33. Galamos, M., Dano, M., Viglasova, E., Krivosudsky, L., Rosskopfova, O., Novak, I., Berek, D., and Rajec, P., Effect of competing anions on pertechnetate adsorption by activated carbon, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2015, vol. 304, p. 1219.
34. Ohtaki, H. and Radnai, T., Structure and dynamics of hydrated ions, *Chem. Rev.*, 1993, vol. 93, p. 1157.
35. Barret, J., *Inorganic chemistry in aqueous solution*, Royal Society of Chemistry, Cambridge: *Education*, 2003.

36. Kieland, J., Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, vol. 59, p. 1675.
37. Chen, T.S., Tsai, R.W., Chen, Y.S., and Huang, K.L., Electrochemical Degradation of Tetracycline on BDD in Aqueous solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, vol. 9, p. 8422.
38. Zhang, C., Liu, L., Wang, J., Rong, F., and Fu, D., Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, vol. 107, p. 91.
39. Gur-Reznik, S., Katz, I., and Dosoretz, C.G., Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents, *Water Res.*, 2008, vol. 42, p. 1595.
40. Lee, D., Hong, S.H., Paek, K.-H., and Ju, W.-T., Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment, *Surf. Coat. Tech.*, 2005, vol. 200, p. 2277.
41. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd ed.*, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2001.
42. Liu, G., Li, X., and Campos, L.C., Role of the functional groups in the adsorption of bisphenol A onto activated carbon: thermal modification and mechanism, *J. Water Supply Res. T.*, 2017, vol. 66, p. 105.
43. Mohammad, S.G. and Ahmed, S.M., Preparation of environmentally friendly activated carbon for removal of pesticide from aqueous media, *Inter. J. Indust. Chem.*, 2017, vol. 8, p. 121.
44. Al-Qodah, Z. and Shawabkah, R., Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge, *Braz. J. Chem. Eng.*, 2009, vol. 26, p. 127.
45. Yang, K. and Xing, B., Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application, *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 5989.
46. Domínguez, C.M., Ocón, P., Quintanilla, A., Casas, J.A., and Rodríguez, J.J., Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation, *Appl. Catal. B: Environm.*, 2013, vols. 140–141. p. 663.
47. Georgi, A. and Kopinke, F.-D., Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes: Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, vol. 58, p. 9.