



MOŽNOSTI VYUŽITIA TRISOXALATOŽELEZITANU DRASELNÉHO V AOP PROCESAOH

Juraj MICHÁLEK¹ – Maroš SIROTIK² – Veronika KVORKOVÁ³

POSSIBILITIES OF USING POTASSIUM TRISOXALATE FERRATE IN AOP PROCESSES

INTEGRATED SAFETY OF THE ENVIRONS

INTEGRATED SAFETY OF ENVIRONS '2022

¹ Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave, Ústav integrovanej bezpečnosti, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská republika

@ Email: juraj.michalek@stuba.sk

ORCID iD: 0000-0002-4775-1210

² Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave, Ústav integrovanej bezpečnosti, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská republika

@ Email: maros.sirotiak@stuba.sk

ORCID iD: 0000-0003-1487-801X

³ Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave, Ústav integrovanej bezpečnosti, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská republika

@ Email: veronika.kvorkova@stuba.sk

ORCID iD: 0000-0003-4539-5635

Competing interests : The author declare no competing interests.

Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

ABSTRAKT

Príspevok sa zaoberá posúdením možnosti využitia trisoxalatoželezitanu draselného (TOŽ), ako alternatívu za železnaté (Fe^{2+}), resp. železité (Fe^{3+}) ióny vo foto-Fentonovom procese pre čistenie / úpravu vody. Ako modelový kontaminant bol zvolený fenol, pretože sa spolu s jeho ďalšími zlúčeninami často vyskytuje v odpadových vodách. Sledovala sa účinnosť jeho odstránenia a účinnosť odstránenia celkového organického uhlíka (parameter TOC) modelového roztoku vybraných progresívnych oxidačných metód, konkrétne UV fotolýza, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 , UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 a UV/TOŽ/ H_2O_2 . S využitím TOŽ sa dosiahla účinnosť odstránenia 98 % po 8 minútach a účinnosť odstránenia TOC vyše 45 % po 32 minútach.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: fenol, foto-Fenton, trisoxalatoželezitan



ABSTRACT

The paper deals with the assessment of the possibility of using potassium trisoxalatoferate (FOX) as an alternative to ferrous (Fe^{2+}), or ferric (Fe^{3+}) ions in the photo-Fenton process for water purification/treatment. Phenol was chosen as a model contaminant because it is often found in wastewater together with its other compounds. The removal efficiency and total organic carbon removal efficiency (TOC parameter) of the model solution of selected progressive oxidation methods were monitored, namely UV photolysis, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 , UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 a UV/FOX/ H_2O_2 . With the use of FOX, a removal efficiency of 98% was achieved after 8 minutes and a TOC removal efficiency of over 45 % after 32 minutes.

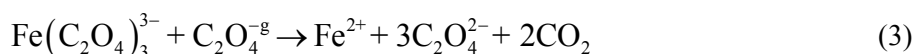
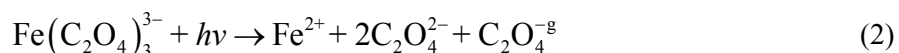
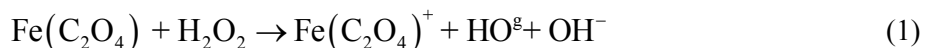
KEY WORDS: phenol, photo-Fenton, ferrioxalate

ÚVOD

S rozvojom chemického priemyslu sa vo veľkej miere produkujú toxické organické zlúčeniny, ktoré spôsobujú znečistenie vodných zdrojov a prinášajú vážne problémy pre ľudí životné prostredie [1]. Výskumu odstraňovaniu fenolových zlúčenín sa venuje zvýšená pozornosť, pretože sa vo veľkom množstve vyskytujú v rôznych odpadových vodách. Pochádzajú najmä z odvetví ako výroba papiera a celulózy, výroba živice, výroba plynu a koksu, garbiarstvo, textilný, gumársky, farmaceutický a ropný priemysel [2]. Ročne sa do životného prostredia uvoľní viac ako 10 miliónov ton fenolov. Americká agentúra pre ochranu životného prostredia (EPA) zaradila fenoly medzi prioritné znečisťujúce látky a Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) obmedzila ich koncentráciu v pitnej vode na menej ako $1 \mu g l^{-1}$ [3]. V závislosti od trvania expozície môže fenol aj pri nízkych koncentráciách spôsobiť množstvo chorôb, je o ňom známe, že ovplyvňuje centrálny nervový systém a spôsobuje poškodenie rôznych orgánov, ako sú obličky, pečeň, slezina, srdce a pľúca [4, 5].

Pokročilé oxidačné metódy (AOPs) sú užitočným postupom na degradáciu ťažko rozložiteľných organických kontaminantov. Využitie foto-Fentonovho procesu (UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 , resp. UV/ Fe^{3+}/H_2O_2) môžeme považovať za efektívny spôsob odstraňovania fenolu. Na druhej strane, použitie UV lúčov pri tomto procese znamená relatívne vysokú spotrebu elektrickej energie, čo má za následok vysoké prevádzkové náklady. Z tohto dôvodu je veľmi dôležitá minimalizácia potrebného času ožarovania kontaminovanej vody [6]. Ako alternatíva k tradičnému foto-Fentonovmu procesu bol vyvinutý proces trisoxalatoželezitanového typu. Komplexné zlúčeniny obsahujúce železo v trojmocnom stave spolu so šľaveľanovým ligandom vykazujú silnú absorpciu UV žiarenia a spolu s peroxidom vodíka (H_2O_2) je rýchlostná konštanta ($k = 3,1 \cdot 10^4 M^{-1} s^{-1}$) týchto komplexov oveľa väčšia ako rýchlostná konštanta pri reakcii tradičného Fentonového procesu ($k = 63 M^{-1} s^{-1}$).

Ako vidno z nasledovných rovníc, okrem hydroxylových radikálov (HO^\bullet) s redoxným potenciálom $E^0 = 1,9 - 2,7 V$, vzniká aj radikál oxidu uhličitého s redoxným potenciálom $E^0 = 1,9 V$ [7]:



Tento príspevok sa zaoberá odstraňovaním modelového roztoku fenolu, pričom sa porovnáva tradičný foto-Fentonov proces s využitím Fe^{2+} , resp. Fe^{3+} iónov s procesom trisoxalatoželezitanového typu, kde sa využije ako zdroj železa laboratórne pripravený trisoxalatoželezitan draselný (TOŽ).



Tento proces prebieha spolu s roztokom peroxidu vodíka v komore, ktorej zdrojom žiarenia sú UV-C lampy.

MATERÁL A METÓDY

Chemikálie

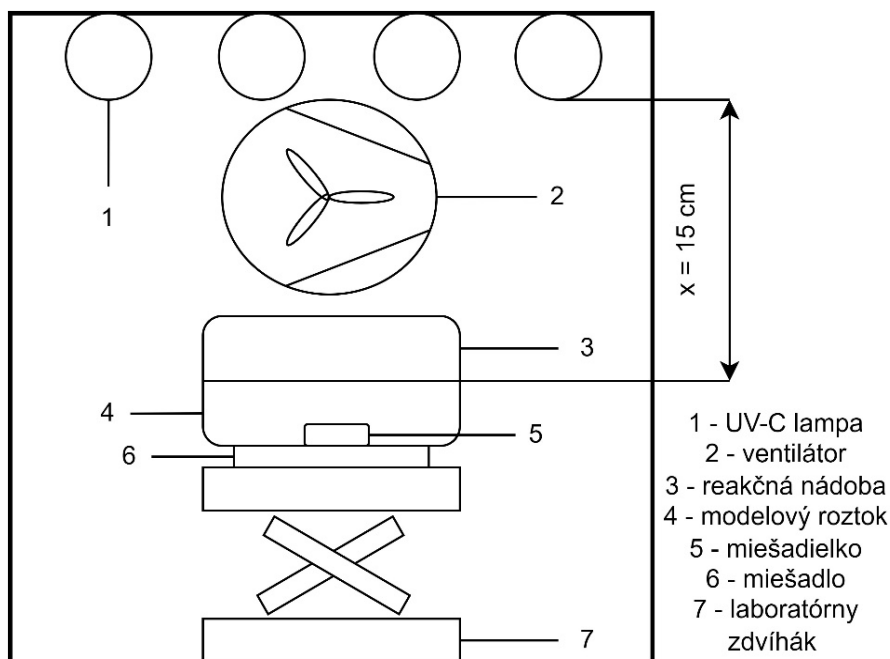
Pre experimenty a prípravu TOŽ sa použili heptahydrátsíranu železnatého, nonahydrátdusičnanu železitého, dihydrátkyseliny šťaveľovej (LACHEMA, Česká republika), hexahydrátchloridu železitého (CENTRALCHEM, Slovensko), fenol, hydroxid draselný a peroxid vodíka (MIKROCHEM, Slovensko).

Príprava trisoxalatoželezitanu draselného

TŽO sa pripravil zmiešaním čerstvo pripravených roztokov chloridu železitého a hydroxidu draselného, pričom vznikol hydroxid železitý a chlorid draselný. Vzniknutá suspenzia sa potom pomaly pri stálom miešaní pridávala k roztoku kyseliny šťaveľovej, pričom vznikol zeleno zafarbený roztok trisoxalatoželezitanu draselného. Filtráciou sa odstránili nezreagované nečistoty a roztok sa nechal voľne kryštalizovať [8]. Výsledný produkt, trihydrátrisoxalatoželezitanu ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$) sa využil pre odstraňovanie modelového roztoku fenolu.

Použité zariadenia

Pre stanovenie účinnosti odstránenia fenolu sa použil UV/Vis spektrofotometer Onda model UV-20 pričom sa merala absorbancia pri maximálnej vlnovej dĺžke 500 nm (metóda s 4-aminoantipyrínom). Parameter celkového organického uhlíka (TOC) sa merala na zariadení TOC-V_{CPN} od spoločnosti Shimadzu. UV-C komora (obr. 1), v ktorej prebiehali experimenty pre odstraňovanie modelového roztoku fenolu, má rozmery 450 × 450 × 570 mm (š × v × h). Nachádzajú sa v nej štyri paralelne zapojené UV-C lampy (Phillips TUV-TLD 15W T8), pričom každá z nich vyžaruje UV-C žiarenie s výkonom 4,9 W, pri vlnovej dĺžke najmä 250 nm [9]. Kolmá vzdialenosť medzi dolnými okrajmi UV-C lúčov a hladiny modelového roztoku je približne 15 cm. Chladenie zabezpečujú dva ventilátory, ktoré sú nainštalované pod sebou na zadnej stene komory a počas celej doby experimentov udržiavajú teplotu modelového roztoku približne 24 °C.



Obr. 1 – Schéma UV-C komory (zdroj: autor)



Postup odstraňovania fenolu

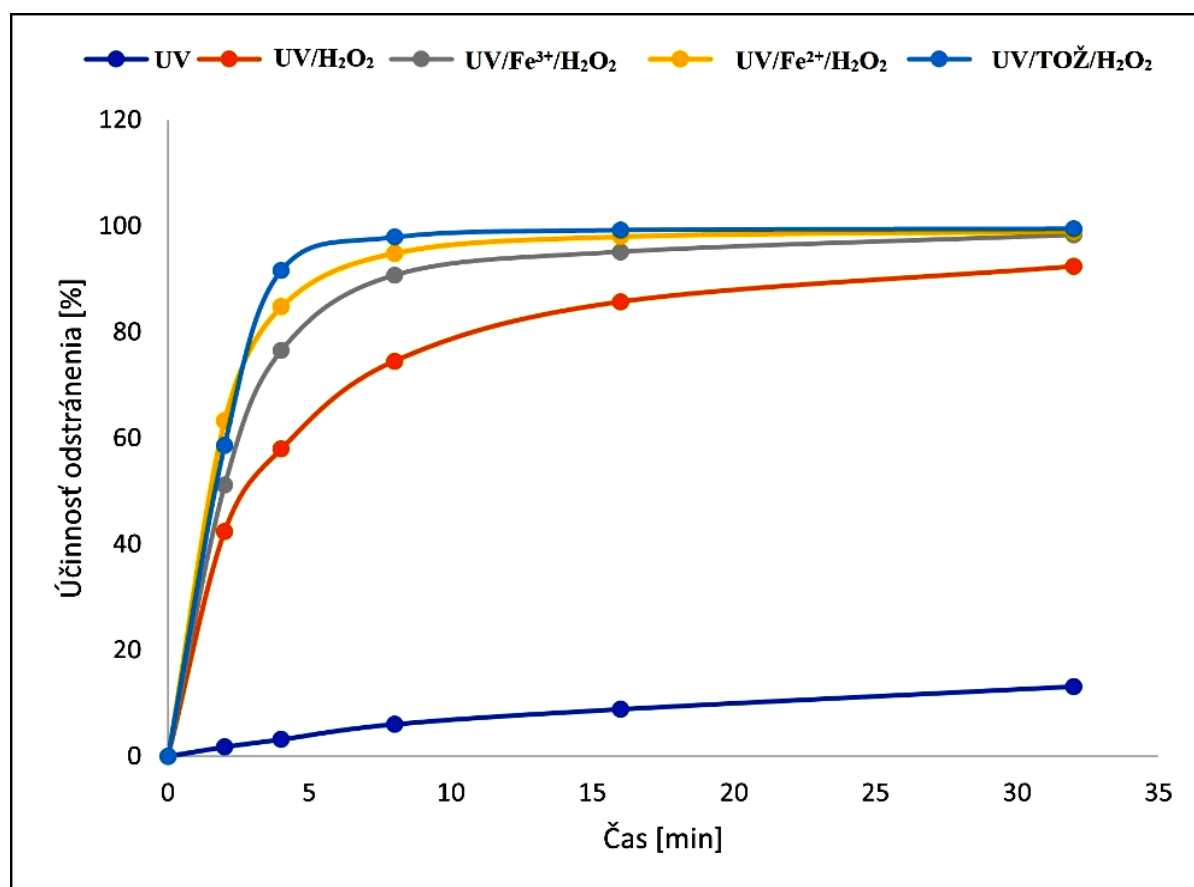
Zo zásobného roztoku fenolu (s koncentráciou 2 g l^{-1}) sa pripravil modelový roztok fenolu s koncentráciou 50 mg l^{-1} . Do reakčnej nádoby (kryštalizačná miska s objemom 1000 ml) sa pridalo 500 ml modelového roztoku, ktorý obsahoval $0,01 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$, resp. Fe^{3+} iónov a 10 mmol dm^{-3} peroxidu vodíka. Roztoku sa ponechalo prirodzené pH, ktoré pri danej koncentrácii predstavuje hodnotu 5,3. Po pridaní jednotlivých Fentonových činidiel (zdroj Fe^{2+} resp Fe^{3+} iónov a H_2O_2) sa reakčná nádoba s modelovým roztokom umiestnila do UV-C komory, pričom sa simultánne zapli UV-C lampy, ventilátory a magnetické miešadlo.

Následne sa hodnotila účinnosť odstránenia fenolu jednotlivých procesov: UV fotolýza, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a UV/ $\text{TOŽ}/\text{H}_2\text{O}_2$ po 2, 4, 8, 16 a 32 minútach a účinnosť odstránenia TOC po 4, 8, 16 a 32 minútach. Všetky experimenty sa realizovali v triplikátoch.

VÝSLEDKY

Porovnanie účinnosti odstránenia fenolu

Z nasledujúceho obrázka je zrejmé, že samotná UV fotolýza nedokáže dostatočne rýchlo odstrániť fenolový roztok a po 32 minútach bola účinnosť odstránenia 13 %. V prípade procesu UV/ H_2O_2 došlo k účinnosti odstránenia vyše 92 % po 32 minútach. Foto-Fentonove procesy dosahovali takmer podobnú účinnosť odstránenia. Už po 8 minútach došlo pri všetkých troch procesoch k viac ako 90 % odstráneniu modelového roztoku, konkrétne 90,5 % pre UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, 95 % pre UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, a 98 % pre UV/ $\text{TOŽ}/\text{H}_2\text{O}_2$.



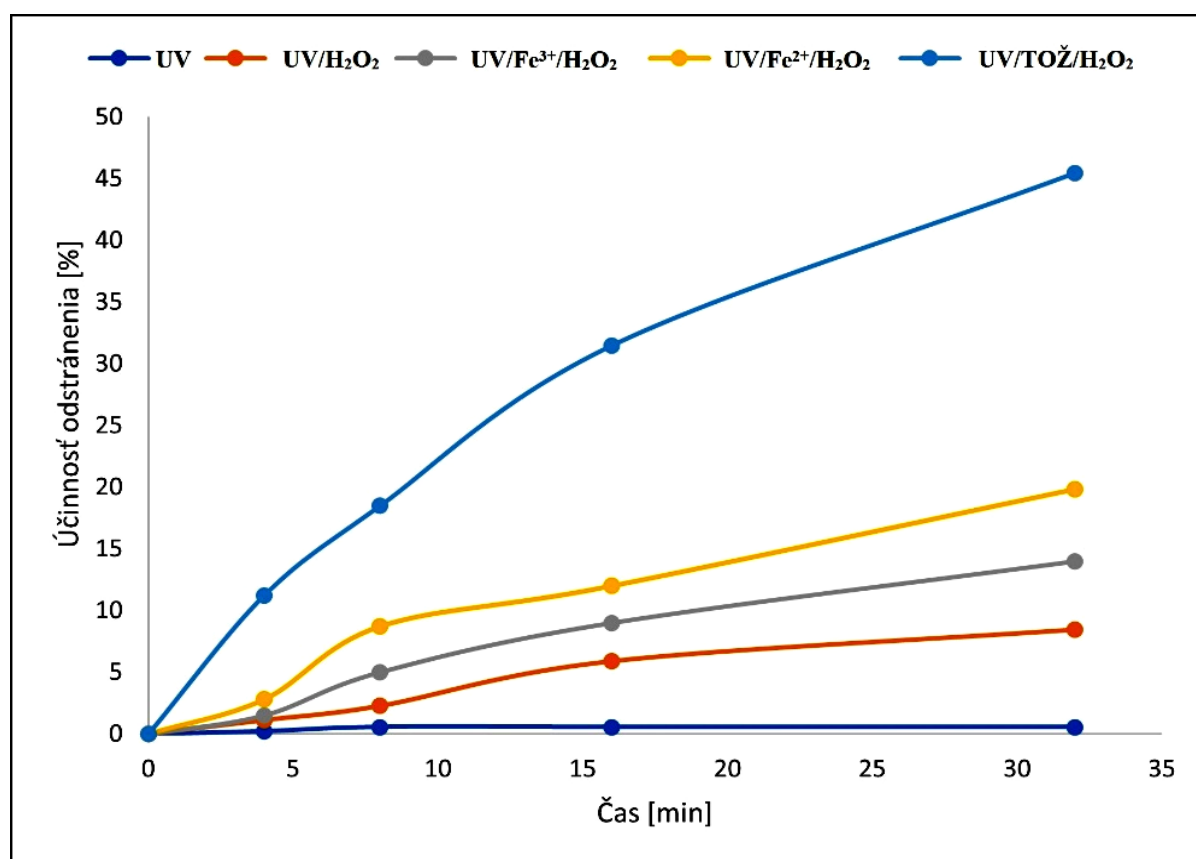
Obr. 2 – Porovnanie účinnosti odstránenia fenolu jednotlivými procesmi



Z uvedeného vyplýva, že kinetika odstraňovania modelového roztoku fenolu je pomocou zvolených činidiel s obsahom železa vofoto-Fentonových procesov veľmi rýchla a takmer totožná.

Porovnanie účinnosti mineralizácie fenolu

Na obrázku č. 3 možno pozorovať kinetiku odstraňovania celkového organického uhlíka pomocou jednotlivých procesov. Samotná UV fotolýza nie je takmer schopná mineralizovať modelový kontaminant. Proces UV/H₂O₂ dosiahol mineralizáciu vyše 8 % po 32 minútach. Procesy foto-Fentonového typu dosiahli účinnosti mineralizácie 14 %, necelých 19 % a vyše 45 % pre UV/Fe³⁺/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ a UV/TOŽ/H₂O₂ v uvedenom poradí po 32 minútach.



Obr. 3 – Porovnanie účinnosti odstránenia celkového organického uhlíka (TOC) jednotlivými procesmi

Na základe účinnosti odstránenia parametru TOC, možno konštatovať, že odstránenie modelového roztoku fenolu je s využitím trisoxalatoželezitanu draselného v procese foto-Fentonu účinnejšie ako v prípade použitia tradične používaných solí s obsahom Fe²⁺, resp. Fe³⁺ iónov.

ZÁVER

Progresívne oxidačné metódy súčasnosti vo veľkej miere využívajú pre odstraňovanie rôznych organických kontaminantov. V tomto príspevku sa posudzovala možnosť využitia TŽO spolu s peroxidom vodíka a UV-C žiarenia pre odstraňovanie modelového roztoku fenolu. Výsledky poukázali na to, že využitie TŽO sa javí ako účinná alternatíva oproti tradičnému foto-Fentonovému procesu.



ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Jinsheng Wei, Xue Feng, Xuefeng Hu, Junhan Yang, Chen Yang, Baiyu Liu, Cu(II) doped FeOCl as an efficient photo-Fenton catalyst for phenol degradation at mild pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 631, 2021, 127754, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127754>.
- [2] Shailesh S. Sable, Anett Georgi, Sandra Contreras, Francesc Medina, Fenton-like oxidation of phenol with in-situ generated hydrogen peroxide and Pd/Fe-zeolite catalysts, *Water-Energy Nexus*, Volume 4, 2021, Pages 95-102, ISSN 2588-9125, <https://doi.org/10.1016/j.wen.2021.06.001>.
- [3] Weihua Qin, Mingye Ren, Yuwei Lu, Shaoxia Yang, High effective degradation of phenol with Cu/Bi-Ce/Al₂O₃ heterogeneous Fenton-like catalyst in a two-stage fixed-bed reactor, *Separation and Purification Technology*, Volume 299, 2022, 121733, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121733>.
- [4] Ashanendu Mandal, Akanksha Majumder, Ihita Banik, Koushik Ghosh, Nirjhar Bar, Sudip Kumar Das, Fixed-bed column study for removal of phenol by neem leaves – Experiment, mlR and ANN analysis, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Volume 23, 2021, 100514, ISSN 2352-5541, <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100514>.
- [5] Megha Tyagi, Nisha Kumari, Sheeja Jagadevan, A holistic Fenton oxidation-biodegradation system for treatment of phenol from coke oven wastewater: Optimization, toxicity analysis and phylogenetic analysis, *Journal of Water Process Engineering*, Volume 37, 2020, 101475, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101475>.
- [6] Ulusoy Bali, Ebru Ç. Çatalkaya, Füsün Şengül, Photochemical Degradation and Mineralization of Phenol: A Comparative Study, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Volume 38, Issue 10, 2003, 2259-2275, <http://dx.doi.org/10.1081/ESE-120023373>.
- [7] Dorian Prato-Garcia, Rubén Vasquez-Medrano, Margarita Hernandez-Esparza, Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes, *Solar Energy*, Volume 83, Issue 3, 2009, Pages 306-315, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.08.005>.
- [8] Preparation of Potassium Ferric Oxalate. [online]. [cit 2023-03-20]. Dostupné na internete: <<https://www.vedantu.com/chemistry/preparation-of-potassium-ferric-oxalate>>.
- [9] Esvit. Product Leaflet: TUV T8. [online]. [cit 2023-03-20]. Dostupné na internete: <<https://www.esvit.sk/upload/files/000007d533/871150072617940.pdf>>.