

УДК 54

**РАДИОЛИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ФЕНОЛА
В ПРИСУТСТВИИ НАНО- γ - Al_2O_3**

Курбанов М.А., Кулиева У.А., Абдуллаев Е.Т., Махмудов О.М., Искендерова З.И.

Институт Радиационных Проблем НАНА, Баку, e-mail ulviyegulieva13@gmail.com

Изучен радиолиз системы фенол-вода-нано- γ - Al_2O_3 . Измеряли ХПК и рН показатель раствора и образование CO_2 при радиолизе в интервале поглощенной дозы 0-400 кГр. Проведено дериватографические исследование адсорбированной фазы на нано- γ - Al_2O_3 . Из термических кривых определялись площади эндо и экзотермических эффектов.

Ключевые слова: Нано частицы, радиолиз, теплота образования, экзотермический эффект, дериватограмма

**RADIOLYSIS OF PHENOL IN WATER SOLUTIONS
IN THE PRESENCE OF NANO- γ - Al_2O_3**

Gurbanov M.A., Gulieva U.A., Abdullayev E.T., Mahmudov H.M., Iskenderova Z.I.

ANAS, Institute of Radiation Problems, Baku, e-mail: ulviyegulieva13@gmail.com

Phenol-water-nano- γ - Al_2O_3 system has been studied. Change of pH indicator, chemical oxygen demand (COD) and formation of CO_2 at the radiolysis of water solution of phenol at the 0-400 kGy dose range were measured. The derivotography study of adsorbed phase on γ - Al_2O_3 was conducted. From the thermic curves were identified square of endo and exothermic effects.

Keywords: Nano-particles, radiolysis, heat of formation, exothermic effect, derivotogramma

Несмотря на интенсивное исследование радиолитического разложения фенола в водных растворах [1-8], гетерогенный радиолиз этой системы изучен недостаточно. Особенно слабо изучено влияние нано частиц на радиолитическое разложение фенола в водных растворах [7-8].

В данной работе изучено изменение рН показателя, Химическое Потребления Кислорода (ХПК) и образование CO_2 при радиолизе водного раствора фенола ($10^{-2}M$) в присутствии нано- γ Al_2O_3 в интервале поглощенной дозы 0-400 кГр. Кроме того, изучена кинетика образования экзотермических эффектов при радиолизе водного раствора фенола ($10^{-2}M$) в присутствии нано- γ Al_2O_3 под действием γ -излучения Co^{60} .

Подготовлены образцы с концентрацией фенола $10^{-2} M$. В раствор добавлены 0,2 г нано- γ Al_2O_3 , которая имела следующие характеристики.

Чистота	99.99%
Состав	Нано-порошок, белый
Размеры частицы D_{50}	20нм
Удельная поверхностная площадь	262.09 м ² /г
Содержание гамма фазы	99.32%
Содержание воды	0.317%
Примеси	Ca: 8.25 ppm Fe: 7.967 ppm K: 6.3 ppm Na: 4.707 ppm Si: 9.71 ppm

Облучение проводилось в стеклянных ампулах, в статических условиях, при комнатной температуре под действием γ излучения от Co^{60} . Мощность поглощенной дозы составляла 0,21 Гр/с. рН измеряли с прибором «PHS-25 рН МЕТЕР», а Химическое Потребление Кислорода (ХПК) с титриметрическим методом.

После облучения подготовлены двух видов образцов. В первом случае анализирован жидкие фазы облученных образцов на ХПК и рН показателя. Во втором случае образцы помещали в центрифуге и отделяли нано частиц от жидкой фазы. Для выделения Al_2O_3 использована центрифуга «Centrifuge 5804R» фирмы «Eppendorf». Образцы (1 мл) поместили в цилиндрическую ячейку центрифуга объемом 50 мл, скорость вращения составляла 5000 оборот/мин. Время вращения 5 мин.

Жидкая фаза анализированы на ХПК и рН показателя. CO_2 анализировали хроматографически. Al_2O_3 собранная на дне ячейки после окончания вращения удаляли механически, осушили в воздухе в течение 1 суток и анализировали на Дериватографе «Perlin Elmer» STA 6000.

В программе «Pyris Manger» из окно «PyrisSeries-STA6000 COM-1» создается рабочие связи с компьютерным прибором. При повышении температуры во время горения для создания гомогенности и выделения для создания гомогенности и выделения продуктов горения из система, обеспечивается подача азота со скоростью 20 мл/минут.

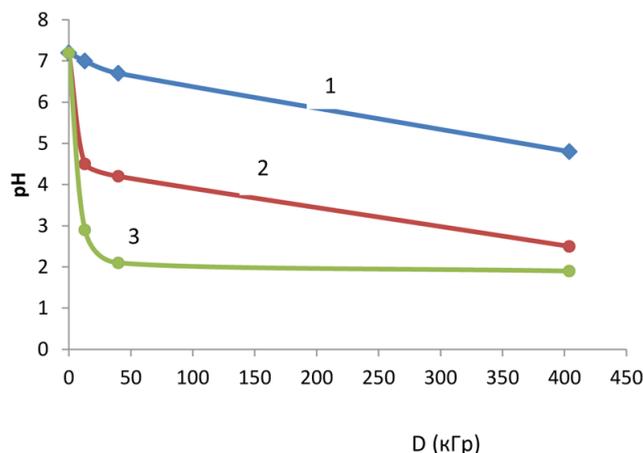


Рис. 1. Зависимости pH показателя от поглощенной дозы, 1 – после вращения, 2 – до вращения, 3 – без Al₂O₃ (гомогенная смесь)

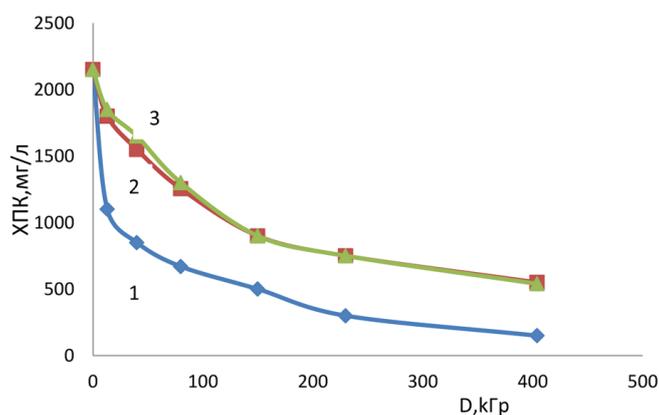


Рис. 2. Зависимости ХПК показателя от поглощенной дозы, 1 – после вращения, 2 – до вращения, 3 – без Al₂O₃ (гомогенная смесь)

Площади эндо и экзотермических эффектов, вычисленные из термических кривых определяется как энтальпия, реакции горения.

На рис. 1. представлены кинетические кривые изменения pH облученных систем, включающие радиолит гомогенной системы фенол-вода системы нано- γ -Al₂O₃ с вращением образцов и без вращения.

Как видно, pH сильно уменьшается в случае гомогенной системы. При облучении системы в присутствии нано- γ Al₂O₃ pH изменяется относительно слабо. По видимому, часть жидких продуктов кислотного характера адсорбируется на поверхности нано- γ Al₂O₃. Неожиданное изменение pH наблюдается в случае вращения образцов. В этом случае уменьшение pH меньше, чем упомянутых выше двух случаях. Полученные результаты

показывают о дополнительной адсорбции кислот на поверхности нано- γ Al₂O₃ при вращении на центрифуге.

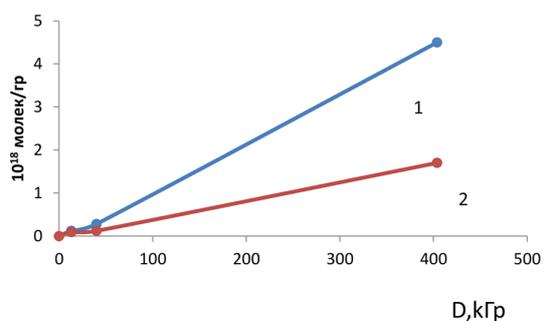


Рис. 3. Кинетика образования CO₂ при радиолитзе, 1 – гомогенной системы Ph + вода, 2 – системы Ph + Al₂O₃ + H₂O

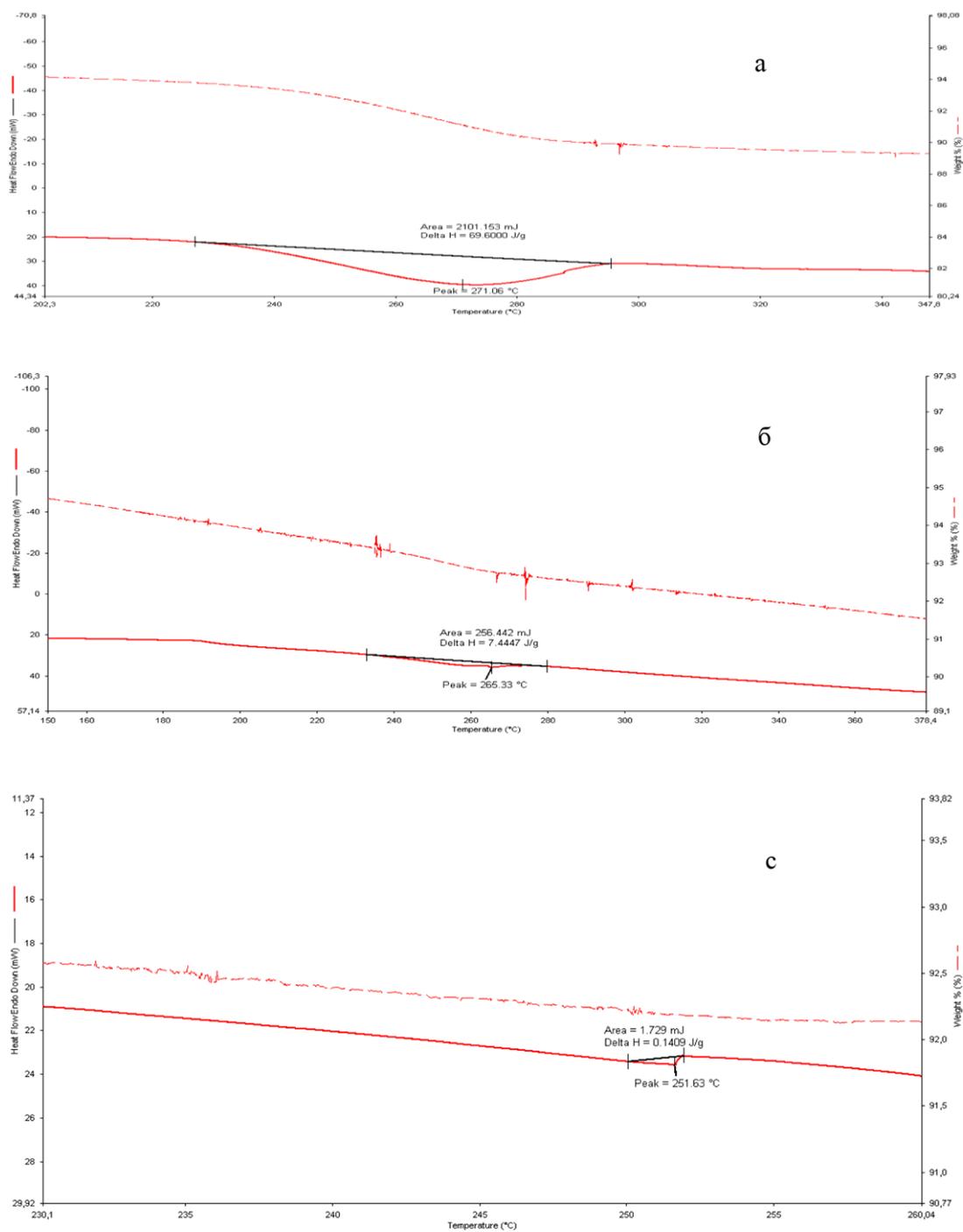


Рис. 4. Дериватогаммы образцов при а – $D = 0$, б – $D = 13$ кГр, с – $D = 38$ кГр

На рис. 2 показаны кинетические кривые изменения ХПК облученных систем, включающие радиолит гомогенной системы фенол-вода, системы $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с вращением образцов и без вращения.

Как видно, наличие $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ существенно не влияет на уменьшение ХПК с ростом дозы. Отличие наблюдается в случае вра-

щения образцов на центрифуге. В этом случае происходит более сильное уменьшение ХПК с ростом дозы. Такая закономерность также подтверждает адсорбции жидких продуктов кислотного характера на поверхности $\text{nano-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при вращении на центрифуге.

На рис. 3 показаны кинетика изменения концентрация углекислого газа при

радиолизе гомогенной и гетерогенной системы.

Как видно, наличие нано- γ - Al_2O_3 приводит к уменьшению концентрации образовавшийся углекислого газа. Полученные результаты показывают на подавление окисление органических кислот – продуктов глубокого окисления фенола. Наблюдаемая тенденция в кинетике образования CO_2 была наблюдаена также в работе [7], где проводилось исследование влияние нано- γ Al_2O_3 на радиолитическое разложение фенола в водных растворах.

На рис. 4 представлены кривые изменения веса, ΔH и площадь экзотермического эффекта.

Как видно, уменьшение веса образца наблюдается при $t = 228\text{--}295^\circ\text{C}$. Экзотермический эффект происходит с максимумом, зависящего от поглощенной дозы. Результаты представлены в таблице.

Характеристики экзотермического эффекта

D	S, мДж	ΔH , Дж/г	T_{max} , $^\circ\text{C}$
0	2101.153	69.600	275.06
13 кГр	256.442	256.442	265.33
38 кГр	1.729	0.1409	251.63
380кГр	~ 0	~ 0	Не наблюдается

Как видно, с ростом дозы теплота образования и площадь экзотермического эффекта сильно падает, что связано с разложением фенола и продуктов его превращения при больших дозах. Наблюдается также

смещение T_{max} в сторону низких температур при больших дозах.

На DTA привой, снятой для не облученной нано- γ - Al_2O_3 наблюдается эффект при 470°C .

Наблюдаемые закономерности показывают на эффективное участие активных частиц, образующихся на поверхности нано- γ Al_2O_3 в процессах разложения фенола и органической части продуктов его превращения при радиолизе системы вода – нано- γ - Al_2O_3 – фенол.

Список литературы

1. Hashimoto A., Miyata T., Washino M., Kawakami W. A liquid chromatographic study on the radiolysis of phenol in aqueous solution// *Environ. Sci. Technol.* 13, 979. – С. 71–75.
2. Hashimoto S., Miyata T., Kawakami W. Radiation-induced decomposition of phenol in flow system// *Radiat. Phys. Chem.* 16, 1980. – С. 59–65.
3. Kazuo S. Kazuto T., Satoru T. Degradation of aqueous phenol solution by gamma irradiation. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1978. – С. 1043–1046.
4. Quint R.M., Park H.R., Krajnik P., Solar, Getoff N. and Sehested K.//*Radiat. Phys. Chem.* 47. – 1996. – С. 835.
5. Подзорова Е.А. Комбинированные радиационные методы очистки воды и сточных вод// автореферат докторской диссертации. – М., 2001.
6. Пискарев И.М. Окисление фенола частицами ОН, Н, О и О образующимися в электрическом разряде// *Кинетика и катализ.* – 1999. – том 40, № 4. – С. 505–511.
7. Seino S., Yamamoto T.A., Hashimoto K., Okudo S., Chitose N., Ueta S. and Okitsu K. Gamma-ray irradiation effect on aqueous phenol solutions dispersing TiO_2 or Al_2O_3 nanoparticles // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2003. – № 4. – С. 70–74.
8. Norihia Chitose, Shinzo Ueta, Satoshi Seino, Takao A. Yamamoto. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO_2 induced by UV, γ -ray and electron beams// *Chemosphere.* 2003. – № 50. – С. 1007–1013.