

## КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РАДИОЛИЗА БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ НАНО- $\gamma$ - $Al_2O_3$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Курбанов М.А., Мамедова Н.Т., Кулиева У.А.

*Институт радиационных проблем НАНА, Баку, e-mail: m\_gurbanov@mail.ru*

В данной работе исследована кинетика изменения концентрации токсичных компонентов радиолиза бытовых сточных вод нефтеперерабатывающего завода имени Г. Алиева в присутствии нано- $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Следили за образованием фенолов, синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), химическим потреблением кислорода (ХПК) и общим содержанием нефтепродуктов. В изученном интервале поглощенной дозы степени превращения параметров находятся в пределах 73–95%, причем более сильному изменению подвергаются фенолы и синтетические поверхностно-активные вещества. Кроме того, более сильное уменьшение параметров наблюдается в области ~7,8 кГр дозы. Для получения дополнительной информации проводилось также УФ-спектрометрическое исследование облученных образцов в диапазоне 200–400 нм. УФ-спектрометрические исследования показали, что повышение поглощенной дозы приводит к уменьшению УФ-поглощения (Abs) в области 200–210 нм. Обсужден механизм наблюдаемых закономерностей, включающий радиационно-химические процессы, протекающие в жидкой фазе, и участие электронно-донорных центров в разложении адсорбированных молекул и адсорбции продуктов радиолиза на поверхности нано- $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Роль нано- $\gamma$ - $Al_2O_3$  при радиолизе бытовых сточных вод заключается в участии электронно-донорных центров и адсорбции продуктов превращения компонентов сточных вод под действием  $\gamma$ -излучения.

**Ключевые слова:** бытовая сточная вода, радиолиз, нано- $\gamma$ - $Al_2O_3$ , СПАВ, фенолы, нефть и нефтепродукты

## KINETICS OF CHANGES IN THE CONCENTRATION OF RADIOLYSIS PRODUCTS OF DOMESTIC WASTEWATER IN THE PRESENCE OF NANO- $\gamma$ - $Al_2O_3$ BY THE $\gamma$ -RADIATION

Kurbanov M.A., Mamedova N.T., Gulieva U.A.

*Institute of Radiation Problems of ANAS, Baku, e-mail: m\_gurbanov@mail.ru*

The kinetics of the concentration changes of toxic components of the domestic wastewater radiolysis from an oil refinery named after H. Aliyev in the presence of nano- $\gamma$ - $Al_2O_3$  was studied in this work. Followed the formation of phenols, surfactants, COD and the total content of oil products. In the studied range of the absorbed dose, the transformation degree of the parameters is in the range of 73–95%, and phenols and surfactants undergo a stronger change. In addition, a stronger decrease in parameters is observed in the ~7.8 kGy dose region. To obtain additional information, UV-spectrometric studies of irradiated samples were also carried out in the range of 200–400 nm. UV spectrometric studies have shown that increasing the absorbed dose leads to a decrease in UV absorption (Abs) in the region of 200–210 nm. The mechanism of the observed patterns, including radiation-chemical processes occurring in the liquid phase, the participation of electron-donor centers in the decay of adsorbed molecules and adsorption of radiolysis products on the surface of nano- $\gamma$ - $Al_2O_3$  was discussed. The role of nano- $\gamma$ - $Al_2O_3$  in the radiolysis of domestic wastewater is the participation of electron-donor centers and the adsorption of transformation products of wastewater components under the  $\gamma$ -irradiation.

**Keywords:** domestic wastewater, radiolysis, nano- $\gamma$ - $Al_2O_3$ , surfactants, phenols, oil and oil products

Состав бытовых сточных вод очень сложен, так как они содержат в себе ~99% воды вместе с органическими и неорганическими веществами. Эти вещества или примеси включают в себя взвешенные, коллоидные и растворенные компоненты.

Радиационная очистка и биодеструкция, как методы «зеленой химии», использовались для очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Для полной очистки воды от нефтепродуктов с исходной концентрацией 150 мг/л необходимая доза составляет  $\geq 25$  кГр [1].

Поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных вод от химических загрязнителей является актуальной задачей. Преимущество радиационного метода для очистки воды по сравнению с другими методами заключается, прежде

всего, в комплексном воздействии излучения. Одновременно с разложением основного загрязнения происходит радиолиз всех сопутствующих соединений, ускоряются коагуляция и седиментация, устраняются цветность и запах, снижаются величины химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК), происходит дезинфекция воды [2–4].

Повышение выходов разложения адсорбированных молекул на наноокислы и селективной адсорбции процессов в отношении продуктов радиационного разложения изучено во многих работах [5–7]. Было установлено, что гетерогенный радиолиз воды в присутствии нано- $\gamma$ - $Al_2O_3$  приводит к значительному выходу водорода, причем эффект зависит от размеров наночастиц и отношения воды и нано- $\gamma$ - $Al_2O_3$  [5].

Наблюдаемые закономерности объяснены каталитическим эффектом с участием неравновесных носителей (электронов и дырок) и селективной адсорбцией продуктов превращения, например, фенола, как двухатомных фенолов – пирокатехин, гидрохинон и резорцин. Эксперименты проводились с модельными системами, представляющими собой гетерогенную систему  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+фенол}$  [7].

В работе [7] установлено, что двухатомные фенолы хорошо адсорбируются на поверхности как  $\text{нано-TiO}_2$ , так и  $\text{нано-Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что адсорбция гидрохинона на  $\text{TiO}_2$  составляет 14%, пирокатехина 61%, гидроксигидрохинона 95%. Аналогичные величины наблюдаются также для  $\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые составляют 12, 41, 94% соответственно для гидрохинона, пирокатехина и гидроксигидрохинона.

Представляет интерес излучение радиолиза реальных многокомпонентных систем, таких как бытовые сточные воды, в присутствии  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В данной работе исследованы закономерности расходования исходных компонентов путем изучения кинетики изменения концентрации продуктов радиолиза бытовых сточных вод в присутствии  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и УФ-спектров образцов облученных при разных поглощенных дозах.

Целью данной работы является изучение кинетики изменения концентрации продуктов радиолиза бытовых сточных вод в присутствии  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при разных поглощенных дозах.

### Материалы и методы исследования

В опытах использованы  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером наночастиц 50 нм с удельной поверхности  $S = 262,09 \text{ м}^2/\text{г}$ , производства фирмы «USA Skyspring Nanomaterials». Используются образцы бытовых сточных вод НПЗ имени Г. Алиева. В 70 мл бытовых сточных вод добавили 0,1 г  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Подготовленные образцы облучали на  $\gamma$  установке  $\text{Co}^{60}$  мощностью дозы 0,1–0,2 Гр/с, в интервале поглощенной дозы 0,3–55 кГр в статических условиях в стеклянных ампулах объемом 110 мл.

Образцы жидкой фазы анализировали в УФ-спектрофотометре VARIAN SCAN-50 (UV-Visible Spectrophotometer) в кювете объемом 4 мл, толщиной 1 см.

Концентрации органических компонентов (СПАВ [8], фенолы [9], общее содержание нефти [10] и нефтяных продуктов [11], общая концентрация органических веществ) анализировали по стандартным методикам.

### Результаты исследования и их обсуждение

Продукты радиолиза гетерогенных систем «бытовая сточная вода +  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » анализировали по стандартным методикам и следили за изменением концентрации СПАВ, фенолов, общего содержания органических продуктов (ХПК) и фенолов. Состав компонентов в исходных образцах приведен в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация органических компонентов в исходных образцах бытовых вод

Компоненты	Концентрация
СПАВ	0,254 мг/л
Фенолы	0,123 мг/л
Общее содержание нефти и нефтепродуктов	15,2 мг/л
ХПК	3,14 мг/О л

В дальнейшем образцы гетерогенных систем «бытовая вода +  $\text{нано-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » подвергались воздействию  $\gamma$ -излучения при разных поглощенных дозах (0,3–55 кГр). На рис. 1 представлены кинетики изменения вышеуказанных параметров в зависимости от поглощенной дозы.

Как видно, с ростом поглощенной дозы ХПК уменьшается от 3,14 до 0,86 мг/л, общее содержание нефтепродуктов от 15,2 до 2,05 мг/л, концентрация СПАВ от 0,254 до 0,012 мг/л, фенолов от 0,123 до 0,009 мг/л. Степени уменьшения составляли соответственно 73, 86, 95, 92% для ХПК, общего содержания нефтепродуктов, СПАВ и фенолов.

Как видно, в изученном интервале поглощенной дозы степени превращения параметров находятся в пределах 73–95%, причем более сильному изменению подвергаются фенолы и СПАВ. Кроме того, более сильное уменьшение параметров наблюдается в области ~7,8 кГр дозы.

Для получения дополнительной информации проводилось, также УФ-спектрометрическое исследование облученных образцов в диапазоне 200–400 нм. На рис. 2 представлены изменения Abs поглощения при разных поглощенных дозах 0,3–55 кГр.

Как видно из рис. 2, в спектрах наблюдаются изменения Abs с ростом поглощенной дозы. С ростом дозы до ~55,4 кГр Abs уменьшается от ~3,1 до ~2,15.

Как видно из рис. 2, только в исходном образце бытовой сточной воды наблюдаются мелкие пики в области 200–230 нм.

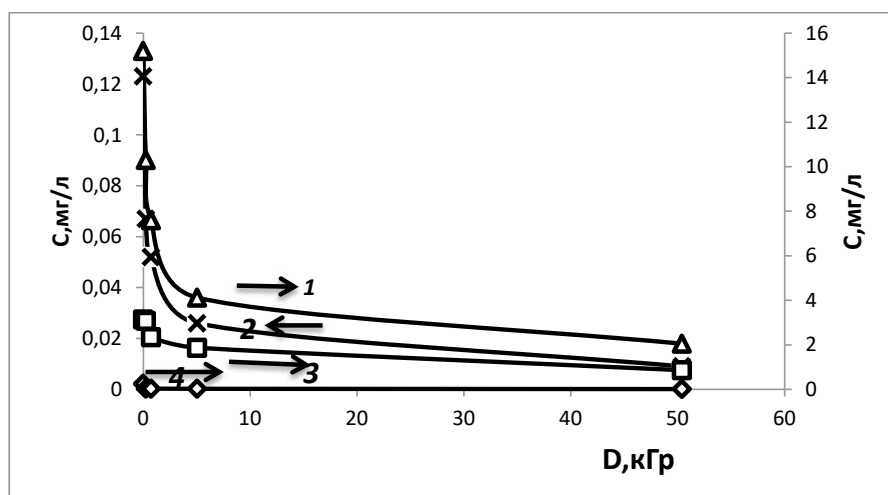


Рис. 1. Изменения концентрации нефти и нефтепродуктов, фенолов и СПАВ и ХПК в зависимости от поглощенной дозы ( $P = 0,1-0,2$  Гр/с)  
1 – нефть и нефтепродукты  $\Delta$ ; 2 – фенолы  $\times$ ; 3 – ХПК  $\square$ ; 4 – СПАВ  $\diamond$

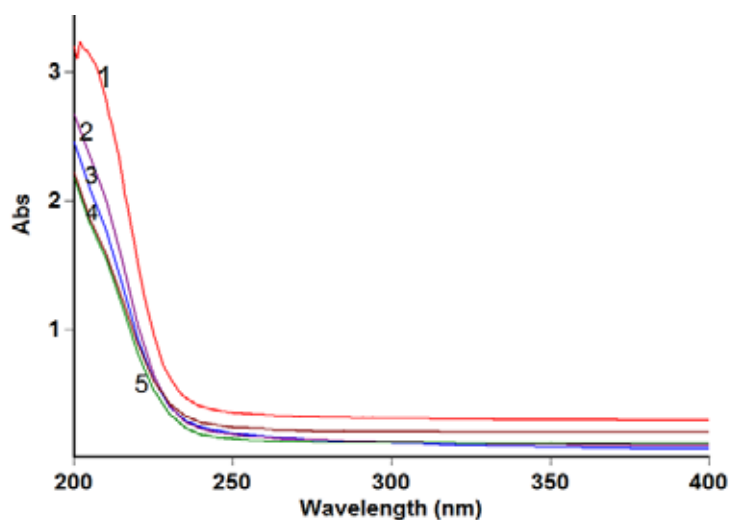
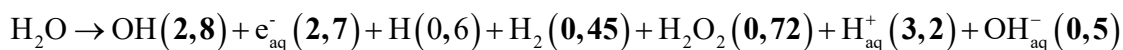


Рис. 2. Изменения Abs поглощения образцов бытовых сточных вод при разных поглощенных дозах: 1 – исходный, 2 – 0,3 кГр, 3 – 0,8 кГр, 4 – 5,5 кГр, 5 – 55,4 кГр ( $P = 0,1-0,2$  Гр/с)

Кроме того, при облучении исходных образцов при  $\lambda = 200-210$  нм наблюдаются пики, связанные с поглощением присутствующих органических компонентов в среде. С ростом дозы они исчезают в этой области длин волн. Это объясняется тем, что бытовые сточные воды поддаются полному разрушению, так как все примеси, содержащиеся в воде, имеют органическую природу [12]. Из спектров видно также смещение начала поглощения в область коротких волн (от  $\sim 240$  нм до  $\sim 220$  нм).

Бытовые сточные воды представляют собой сложную смесь органических и неорганических примесей, но из-за преобладающей концентрации воды  $\gamma$ -излучение поглощается в основном ее молекулами, что приводит к образованию таких активных частиц, как атомы водорода, гидроксильные радикалы и гидратированные электроны [3, 4]. Кроме того, в качестве молекулярного продукта образуются перекись водорода и молекулярный кислород.



В скобках указаны значения радиационно-химических выходов молекул/100 эВ.

**Таблица 2**

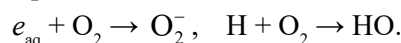
Концентрация неорганических ионов  
в исходном образце бытовых вод

Неорганические ионы	Концентрация
Карбонат-ион, $\text{CO}_3^{2-}$	0 мг/л
Ион гидрокарбоната $\text{HCO}_3^-$	307,44 мг/л
Гидроксильный ион, $\text{OH}^-$	0 мг/л
Ион хлора, $\text{Cl}^-$	248,826 мг/л
Шероховатость, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$	7,7368 мг экв/л
Ион кальция, $\text{Ca}^{2+}$	79 мг/л
Ион магния, $\text{Mg}^{2+}$	46,048 мг/л
Сульфат-ион, $\text{SO}_4^{2-}$	208,7192 мг/л
$\text{K}^++\text{Na}^+$ ионы	199,134 мг/л

Образующиеся активные частицы реагируют с молекулами органических примесей и неорганическими ионами, такими как  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и ионы  $\text{K}^++\text{Na}^+$ , концентрация которых в исходном образце представлена в табл. 2.

Некоторые возможные реакции вышеуказанных активных частиц с органическими молекулами представлены в табл. 3.

Как видно, активные частицы радиолитиза воды эффективно реагируют с молекулами фенолов и СПАВ [13, 14]. Кроме того, следует учесть также реакции растворенного кислорода с электронами и атомами водорода:



**Таблица 3**

Реакции активных частиц с возможными органическими молекулами

Реакции	Константы скорости, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	Литература
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+\text{OH} = \text{o-НОС}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,6 \times 10^{10}$	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+\text{OH} = \text{p-НОС}_6\text{H}_5\text{OH}$	$6,6 \times 10^9$	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+e = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^-$	$2 \times 10^7$	[13]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+\text{H} = \text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	$1,7 \times 10^9$	[13]
СПАВ+ $e_{\text{aq}}^-$ = продукт	$3,1 \pm 0,4 \times 10^8$	[14]
$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13} + \text{H}_2$	$1,5 \times 10^8$	[14]
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13} \cdot$	$6 \times 10^7$	[15]
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7 \cdot$	$1,8 \times 10^8$	[15]
$\text{OH} + \text{Гидрохинон} = \text{Гидрохинон-OH}$	$1,1 \times 10^{10}$	[16]
$\text{OH} + \text{Пирокатехин} = \text{Гидрохинон-OH}$	$5,2 \times 10^{10}$	[16]
$\text{Гидрохинон-OH} + \text{H} = \text{Гидрохинон} + \text{H}_2\text{O}$	$7 \times 10^9$	[16]
$\text{Пирокатехин-OH} + \text{H} = \text{Пирокатехин} + \text{H}_2\text{O}$	$7 \times 10^9$	[16]
$\text{Гидрохинон} + \text{H} = \text{Гидрохинон-H}$	$1,3 \times 10^9$	[16]
$\text{Пирокатехин} + \text{H} = \text{Пирокатехин-H}$	$1,3 \times 10^8$	[16]
$\text{Гидрохинон-H} + \text{OH} = \text{Гидрохинон} + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^9$	[16]
$\text{Пирокатехин-H} + \text{OH} = \text{Пирокатехин} + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^{10}$	[16]
$2\text{Гидрохинон-H} = \text{Дигидроксидифенил} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^4$	[16]
$\text{Пирокатехин-H} = \text{Дигидроксидифенил} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^4$	[16]
$\text{Гидрохинон-OH} + \text{OH} = \text{o-хинон} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^9$	[16]
$\text{Пирокатехин-OH} + \text{OH} = \text{o-хинон} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^9$	[16]
$\text{o-хинон} + \text{OH} = \text{ОНОС}_6\text{H}_4\text{O}$	$1,2 \times 10^9$	[17]
$\text{o-хинон} + \text{H} = \text{НОС}_6\text{H}_4\text{O}$	$8,3 \times 10^9$	[17]
$\text{o-хинон} + e = \text{ОС}_6\text{H}_4\text{O}^-$	$2,3 \times 10^{10}$	[17]
$\text{p-хинон} + \text{OH} = \text{ОНОС}_6\text{H}_4\text{O}$	$1,2 \times 10^9$	[17]
$\text{p-хинон} + \text{H} = \text{НОС}_6\text{H}_4\text{O}$	$8,3 \times 10^9$	[17]
$\text{p-хинон} + e = \text{ОС}_6\text{H}_4\text{O}^-$	$2,3 \times 10^{10}$	[17]
$\text{Гидрохинон} + \text{OH} = \text{Гидрохинон-OH}$	$1,1 \times 10^{10}$	[18]
$e + \text{НСООН} = \text{H} + \text{НСОО}^-$	$1,4 \times 10^8$	[18]
$\text{H} + \text{НСООН} = \text{H}_2 + \text{СООН}$	$4,4 \times 10^5$	[18]
$\text{H} + \text{НООССООН} = (\text{НО})_2\text{ССООН}$	$3,3 \times 10^5$	[13, 19]
$e + \text{НООССООН} = (\text{НО})_2\text{ССООН} + \text{OH}^-$	$2,5 \times 10^{10}$	[13, 19]

Дальнейшие реакции образующихся ионов кислорода и перекисного радикала с радикальными продуктами радиолитического разложения молекул органических примесей [15–17] приводят к окислению органических молекул [18, 19].

Добавка нано- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сточные воды приводит к образованию суспензии в объеме и накоплению части окисла на дне ампулы. Поэтому система «бытовая сточная вода + нано- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ » представляет собой гетерогенную систему, где верхняя часть содержит суспензии окисла в водной среде, а также часть нано- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащая также компонентов сточных вод.

Облучение такой сложной системы приводит к прямому радиолитическому разложению неравновесных поверхностных центров на поверхности- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и радиационно-стимулированной адсорбции продуктов.

Таким образом, роль нано- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при радиолитическом разложении бытовых сточных вод заключается в участии электронно-донорных центров и адсорбцией продуктов превращения компонентов сточных вод под действием  $\gamma$ -излучения. Но оценка вклада в радиационно-химических процессов при облучении сточных вод в присутствии нано- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  требует дополнительных исследований.

### Выводы

1. Установлено, что степени уменьшения составляли соответственно 73, 86, 95, 92% для ХПК, общего содержания нефтепродуктов, СПАВ и фенола, причем более сильному изменению подвергаются изменения общего содержания нефтепродуктов и СПАВ.

2. Из полученных результатов с методом УФ-спектроскопии установили, что в сравнении с исходным образцом в облученных образцах с ростом дозы пики исчезают. Это объясняется тем, что бытовые воды поддаются полному разрушению, так как все примеси, содержащиеся в воде, имеют органическую природу.

3. Обсужден механизм протекающих радиационно-химических процессов с участием продуктов радиолитического разложения воды и молекул токсичных компонентов. Анализированы также возможные участие неравновесных зарядов разложения и адсорбции молекул токсичных компонентов.

### Список литературы

- Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Подзорова Е.А. Разработка комплексного радиационно-микробиологического метода очистки воды от нефтепродуктов // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 2. С. 99–102.
- Руководство по обеспечению качества питьевой воды (четвертое издание). Всемирная организация здравоохранения, 2017. 628 с.
- Сидорова Л.П., Снигирева А.Н. Очистка сточных и промышленных вод. Екатеринбург, 2017. 127 с.
- Карманов А.П., Полина И.Н. Технология очистки сточных вод: учебное пособие. Сыктывкар, 2015. 2017 с.
- Mahmudov H.M., Kuliyeva U.A. and oth. Water radiolysis on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-catalyst. European Journal of Analytical and Applied Chemistry. 2015. No. 2. P. 58–62.
- Jafarov Y.D., Bashirova S.M., Aliyev S.M. The impact of mass and size effects on the water Radiolysis process in  $\text{Si}+\text{H}_2\text{O}$  system. Journal of Radiation Research. 2015. Vol. 2. No. 2. P. 21–26.
- Seino S., Yamamoto T., Hashimoto K. et al. Gamma-ray irradiation effect on aqueous phenol solution dispersing  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. No. 4. P. 70–74.
- СТБ ISO 8467-2009. Качество воды. Определение перманганатной окисляемости. М., 2011. 9 с.
- СТБ ISO 7875-1:1996. Качество воды. Определение содержания поверхностно-активных веществ. М.: Стандартинформ, 2012. 20 с.
- ГОСТ 51211-98. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ. М., 2016. 8 с.
- ISO 6439-1990. Water quality – Determination of phenol index – 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation. G., 1990. 9 p.
- Доливо-Добровольский Л.Б. Микробиологические процессы очистки воды: учебное пособие. М.: Издательство Коммунального хозяйства РСФСР, 1958. 174 с.
- Жесткова Т.П., Жукова Т.Н. Ингибирующий эффект кислорода при радиолитическом разложении щавелевой кислоты в водном растворе // Доклады Академии Наук. 2001. Т. 379. № 5. С. 635–637.
- Chaychian M. Dissertation on chemistry. 2007-05-02. URL: <http://hdl.handle.net/1903/6916> (дата обращения: 14.10.2022).
- Medvedev A.D., Ryabinskaya A.A. and oth. Characterization of electron donor sites on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. No. 14. P. 2587–2598.
- Гордеев А.В., Кабакчи С.А. и др. Математическая модель накопления и разложения молекулярных продуктов при радиолитическом разложении воды // Докл. АН СССР. 1987. № 6. С. 1388–1392.
- Ибрагимова Л.Б., Шаталов О.П. Константы скорости реакций для исследования горения кислородно-водородных смесей с участием возбужденных атомов  $\text{O}(1\text{D})$ ,  $\text{O}(1\text{S})$  и молекул  $\text{O}_2(\text{b}1\Sigma)$ ,  $\text{O}_2(\text{a}1\Delta)$ ,  $\text{OH}(\text{A}2\Sigma)$  // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2013. Т. 14. Вып. 1. С. 1–13.
- Петров Л.В., Соляников В.М. Каталитическое поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола – гидрохинон – хлорид меди (II) в водном трет-бутаноле // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19–22.
- Искендерова З.И., Курбанов М.А. Экспериментальное исследование и кинетическое моделирование разложения хлороформа в воде // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 95–98.