*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1707–1717*

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

*УДК 628.316.12*

# ФЕНТОН-ПОДОБНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДЕСТРУКЦИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**© 2023 г. М. Р. Сизых[a], А. А. Батоева[a,*]**

[a] *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*

**e-mail: abat@binm.ru*

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.
После доработки 22.06.2023 г.
Принята к публикации 27.06.2023 г.

Изучены кинетические закономерности деструкции азокрасителя метилового оранжевого (МО) в фотоинициированных окислительных системах, с использованием в качестве источника квазисолнечного излучения ксеноновой лампы (UV-Vis). По эффективности и скорости деструкции красителя рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд: {UV-Vis} < {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}$} < {$S_2O_8^{2-}/Fe^0$} < {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}/Fe^0$} < {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$}. Установлено, что лишь в фотоинициированных Фентон-подобных окислительных системах происходит не только полное превращение МО, но и его глубокая минерализация в водном растворе, снижение содержания общего органического углерода достигает 60%. При этом удельная каталитическая активность ионов железа в комбинированной системе {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}/Fe^0$} значительно выше чем в {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$}. С использованием ингибиторов радикальных реакций доказано, что в комбинированной системе {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}/Fe^0$} в окислительной деструкции принимают участие как гидроксильные, так и сульфатные анион-радикалы. Установлено ингибирующее влияние анионов (гидрокарбонатов, хлоридов, нитратов, сульфатов) и природного растворенного органического вещества (Suwanee River 2R101N) на процесс минерализации общего органического углерода при окислительной деструкции МО в комбинированной системе {UV-Vis/$S_2O_8^{2-}/Fe^0$}.

*Ключевые слова:* Фентон-подобная окислительная система, квазисолнечное излучение, метиловый оранжевый, персульфат, окислительная деструкция, минерализация, активные формы кислорода

**DOI:** 10.31857/S0044453723120270, **EDN:** RSTUNC

В последние десятилетия Фентон-подобные окислительные системы привлекают все большее внимание исследователей при разработке технологий глубокой очистки загрязненных почв, природных и сточных вод [1–3]. Традиционная система Фентона ($Fe^{2+}/H_2O_2$) известна уже более 120 лет и детально изучена [4], однако трудности в транспортировке пероксида водорода, его взрывоопасность, а также необходимость поддержания низкого уровня pH при реализации процесса, ограничивают ее практическое применение для решения экологических задач [5]. В связи с этим возрастает внимание исследователей к возможности использования в качестве альтернативных окислителей персульфатов (пероксимоносульфатов и пероксидисульфатов), являющихся источниками сульфатных анион-радикалов, имеющих более высокий окислительно-восстановительный потенциал ($E^0_{(SO_4^{\bullet-})}$ = 2.5–3.1 В по сравнению с до $E^0_{(HO^\bullet)}$ = 1.7–2.8 В) и более длительное время существования в растворе ($t_{1/2(SO_4^{\bullet-})}$ = 30–40 мкс по сравнению с $t_{1/2(HO^\bullet)}$ = 20 нс) [6, 7].

Пероксидисульфат (ПС) является основным прекурсором для получения $SO_4^{\bullet-}$ в водных растворах. Для этого его активируют УФ-облучением, ультразвуковым или термическим воздействием, либо каталитически – соединениями переходных металлов (Fe, Co, Cu, Ag, Ni и Mn) [8, 9]:

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{УФ/УЗ/}t^\circ\text{C}} 2SO_4^{\bullet-}, \quad (1)$$

$$S_2O_8^{2-} + Me^{n+} \rightarrow Me^{(n+1)+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-}. \quad (2)$$

Наиболее часто для каталитической активации персульфатов используют соединения железа, благодаря их экологичности (низкой токсичности и большой распространенности в природе),

экономичности и технологичности применения [10]. Однако, для эффективной активации персульфата, позволяющей достичь полного удаления органических загрязнителей, нередко требуются относительно высокие концентрации железа, что в дальнейшем приводит к образованию значительного количества осадков [10]. Для решения этой проблемы, предлагается использовать комбинированную активацию, включающую применение соединений железа в небольших концентрациях и физическое воздействие, в частности облучение ультрафиолетовым светом. Такое сочетание обеспечивает высокую эффективность деструкции органических соединений и снижает эксплуатационные расходы [11].

Установлено, что в фотоинициированных Фентон-подобных окислительных системах, повышение эффективности деструкции органических соединений обусловлено не только дополнительной фотоактивацией персульфата, но и фотовосстановлением Fe(III)-гидроксокомплексов $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ и Fe(III)-координированных органическими лигандами $[Fe(OOC–R)]^{2+}$ комплексов вследствие переноса заряда от лиганда к металлу, что приводит к регенерации $Fe^{2+}$ и образованию дополнительных радикалов, участвующих в реакциях инициирования радикально-цепных превращений [12–14]:

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Fe(H_2O)_6]^{2+} + HO^{\bullet}\ (<410\ нм), \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+}, \quad (4)$$

$$[Fe(OOC–R)]^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + R^{\bullet} + CO_2\ (<500\ нм). \quad (5)$$

Для фотоактивации персульфатов используются, как правило, ртутные лампы низкого давления, хотя в последнее время все больше исследований направлено на изучение возможности применения для этих целей безртутных источников излучения (эксимерных, диодных и др.) [15–17].

Метиловый оранжевый, являясь типичным представителем класса азокрасителей, отличается биорезистентностью и относительной фотостойкостью и поэтому широко используется в качестве тестового соединения при изучении закономерностей окислительной деструкции органических соединений в фотоактивированных системах [18–21]. Ранее была показана эффективность применения современного безртутного источника квазимонохроматического UV-C-излучения KrCl-эксилампы (222 нм) для фотоинициирования процесса окислительной деструкции азокрасителя метилового оранжевого в Фентон-подобной окислительной системе $\{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV\}$ [15]. Повысить экономическую и экологическую устойчивость фотохимических методов деструкции трудноокисляемых органических соединений позволит использование солнечной энергии. Исследования по изучению возможности использования солнечного излучения в Фентон-подобных железо-персульфатных окислительных системах для деструкции и минерализации азокрасителя метилового оранжевого представляют теоретический и практический интерес и проведены впервые.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей комбинированных процессов деструкции органических соединений в фотоинициированных Фентон-подобных окислительных системах, с использованием в качестве источника квазисолнечного света ксеноновой лампы (на примере азокрасителя метилового оранжевого).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на растворах кислотного азокрасителя метилового оранжевого ([4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат натрия]) с концентрацией 30 мкМ, приготовленных на дистиллированной воде (pH 5.7 ± ± 0.2, УЭП 2 мкСм/см).

Эксперименты проводили на лабораторной установке, детальное описание которой представлено в работе [22]. Объем обрабатываемого раствора составлял 200 мл, скорость потока 0.25 л/мин. Для имитации солнечного излучения использовали ксеноновую лампу HID 4300 KH (“MaxLight”, South Korea) – источник оптического излучения с квазисолнечным спектром (UV-Vis). Спектр излучения ксеноновой лампы полихроматический (от 300 до 800 нм) и близок к солнечному. Это позволяет проводить корректное моделирование режимов работы солнечных фотореакторов в лабораторных условиях.

В работе использовали метиловый оранжевый (99.9%, Merck, Germany), пероксидисульфат калия (>99%, Sigma–Aldrich, USA), сульфат железа (II) (100%, Scharlab, Spain), железо металлическое $Fe^0$ (100%, Panreac), сульфат натрия, хлорид натрия, нитрат натрия, карбонат натрия (ч.д.а., ООО “Химреактивснаб”, Россия), стандартный образец природного органического вещества (Suwanee River 2R101N, International Humic Substances Society, USA). Для контроля pH применяли портативный многопараметрический измеритель Multi 3410 (WTW, Germany) с цифровым комбинированным электродом с жидким гель-электролитом и встроенным датчиком температуры SenTix®940.

Изменение концентрации красителя в растворе контролировали методом ВЭЖХ (Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным УФ-детектором, колонка Zorbax SB-C18 4.6 × 150 мм). Объем пробы

50 мкл, температура 35°C, элюент – ацетонитрил: 75 мМ раствор уксусной кислоты (40 : 60). Скорость потока 0.5 мл/мин. Перед анализом пробы доводили до pH 7–8 0.1% раствором NaOH и фильтровали через мембранные фильтры ФМПТФЭ-0.45 мкм (ЗАО "Владисарт", Россия).

Степень минерализации органических субстратов оценивали по изменению содержания общего органического углерода (ООУ), определяемого на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л). Калибровку прибора проводили по стандартным образцам бифталата калия и двууглекислого натрия.

Изменение спектров поглощения водных растворов в УФ- и видимой областях контролировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

Эффективность процесса окисления оценивали по степени превращения метилового оранжевого (МО) и минерализации ООУ в обрабатываемом растворе, по формуле:

$$E\,(\%) = \left(1 - \frac{C_\tau}{C_0}\right) \times 100,$$

где $C_0$ и $C_\tau$ – исходная и в момент времени $\tau$ (мин) концентрация МО или ООУ соответственно.

Степень обесцвечивания раствора оценивали по изменению оптической плотности, измеренной на характеристической длине волны красителя МО ($\lambda = 463$ нм), до и после обработки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Окислительная деструкция в системе {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-Vis}*

Прямой фотолиз МО при облучении квазисолнечной лампой происходит медленно, за 60 мин экспозиции степень превращения красителя и эффективность обесцвечивания раствора составили 7%, снижения содержания ООУ не наблюдалось (рис. 1, табл. 1). При добавлении в раствор персульфата, в окислительной системе {$S_2O_8^{2-}$/UV-Vis}, степень превращения красителя увеличилась до 30%, однако эффективность обесцвечивания осталась на том же уровне, концентрация ООУ не изменилась. Ранее на примере окисления красителя МО нами показана возможность использования KrCl-эксилампы ($\lambda = 222$ нм) для активации персульфата [15]. В аналогичных условиях (концентрация окислителя, температура, время экспозиции) степень превращения красителя достигала 100%, а эффективность обесцвечивания 95%. Максимальное поглощение раствора персульфата наблюдается в низковолновой области спектра (190–250 нм). Интенсивность

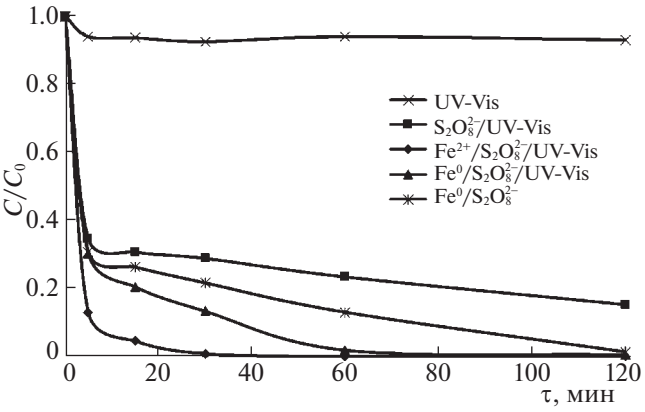


**Рис. 1.** Деструкция МО в разных окислительных системах. $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $[Fe^{2+}] = 180$ мкМ, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$.

излучения ксеноновой лампы в данном диапазоне невелика и составляет около 6% от общего излучения и в 4 раза ниже чем у KrCl-эксилампы, что обуславливает более низкую скорость фотоактивации персульфата.

При добавлении в раствор $Fe^{2+}$ через 60 мин экспозиции наблюдается полное превращение МО, эффективность обесцвечивания раствора достигает 84%. С увеличением концентрации персульфата эффективность обесцвечивания раствора изменяется незначительно, однако минерализация ООУ возрастает до 42% (табл. 1).

**Таблица 1.** Окисление МО в комбинированной системе {$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$/UV-Vis}

| $[S_2O_8^{2-}]$, мкМ | $[Fe^{2+}]$, мкМ | $W_0$, мкМ мин$^{-1}$ | α, % | γ, % | $C$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0.6 | 7 | 7 | 0 |
| 360 | 0 | 1.9 | 30 | 8 | 0 |
| 360 | 180 | 5.9 | 100 | 84 | 7 |
| 720 | 180 | 7.9 | 100 | 89 | 18 |
| 1080 | 180 | 6.5 | 100 | 89 | 34 |
| 1440 | 180 | 6.9 | 100 | 92 | 42 |
| 360 | 360 | 5.6 | 100 | 82 | 5 |
| 1080 | 360 | 6.5 | 100 | 89 | 34 |

Обозначения: α – степень превращения красителя, время экспозиции 60 мин; γ – эффективность обесцвечивания раствора, время экспозиции 60 мин; $C$ – минерализация, время экспозиции 120 мин.

**Таблица 2.** Окисление МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$

| $[S_2O_8^{2-}]$, мкМ | $Fe^0$, мг $л^{-1}$ | $Fe_{общ}$ в растворе, мг $л^{-1}$ | $W_0$, мкМ $мин^{-1}$ | α, % | γ, % | *C*, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 360 | 100 | 2.07 ± 0.23 | 2.46 | 86 | 57 | 23 |
| 720 | 100 | 4.28 ± 0.47 | 3.26 | 96 | 64 | 32 |
| 1080 | 100 | 5.08 ± 0.56 | 4.58 | 98 | 72 | 37 |
| 1440 | 100 | 7.64 ± 0.84 | 4.83 | 100 | 82 | 59 |
| 1080 | 20 | 2.08 ± 0.23 | 4.19 | 95 | 52 | 22 |
| 1080 | 200 | 15.98 ± 1.28 | 4.63 | 100 | 95 | 60 |

Обозначения: α – степень превращения красителя, время экспозиции 60 мин; γ – эффективность обесцвечивания раствора, время экспозиции 60 мин; *C* – минерализация, время экспозиции 120 мин.

**Таблица 3.** Сравнительная оценка Фентон-подобных окислительных систем, $[S_2O_8^{2-}] = 1.08$ мМ

| Окислительные системы | $[Fe^0]$, мг $л^{-1}$ | $[Fe_{общ}]$ в растворе*, мг $л^{-1}$ | $\varepsilon_{уд}$, мкмоль $мг_{Fe}^{-1}$ | $C_{уд}$, мг $мг_{Fe}^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ | 20 | 2.08 ± 0.23 | 13.7 | 0.60 |
| | 100 | 4.28 ± 0.47 | 6.9 | 0.48 |
| | 200 | 15.98 ± 1.28 | 1.9 | 0.21 |
| $\{Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ | – | 10 | 3.0 | 0.19 |
| | – | 20 | 1.5 | 0.097 |

Обозначения: $\varepsilon_{уд}$ – удельная конверсия, время экспозиции 60 мин; $C_{уд}$ – удельная минерализация, время экспозиции 120 мин; $[Fe_{общ}]$ в растворе – время экспозиции 120 мин.

### *Окислительная деструкция в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$*

Одним из недостатков использования гомогенных катализаторов является образование значительного количества осадка и неизбежное внесение в раствор анионов. Решить эти проблемы позволяет использование металлического железа ($Fe^0$) в качестве источника $Fe^{2+}$ ($E^0(Fe^0/Fe^{2+}) = 0.44$ В) [23].

Установлено, что в Фентон-подобной окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ через 60 мин экспозиции наблюдается практически полное превращение МО (98%), эффективность обесцвечивания раствора и степень минерализации ООУ достигает 72 и 37% соответственно (рис. 1, табл. 2). Степень превращения МО и минерализация ООУ зависит от концентрации ионов $Fe^{2+}$ в растворе, которая определяется как концентрацией окислителя, так и навеской $Fe^0$ (табл. 2). При этом, удельная каталитическая активность ионов железа, генерируемых в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, существенно выше как по конверсии красителя, так и по минерализации ООУ (табл. 3). Подобный эффект был установлен при окислении гербицида диурона, кофеина и бисфенола-А персульфатом, активированным $Fe^{2+}$ или $Fe^0$ [24, 25]. В присутствии $Fe^0$ активация персульфата происходит ионами $Fe^{2+}$, непрерывно поступающими в раствор как за счет коррозионных процессов, так и в результате взаимодействия с персульфатом

$$Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}, \quad (6)$$

$$Fe^0 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-, \quad (7)$$

$$Fe^0 + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^- + H_2, \quad (8)$$

$$Fe^0 + S_2O_8^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}, \quad (9)$$

что снижает вероятность нецелевого расходования сульфатных анион-радикалов

$$Fe^{2+} + SO_4^{\bullet -} \rightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+}. \quad (10)$$

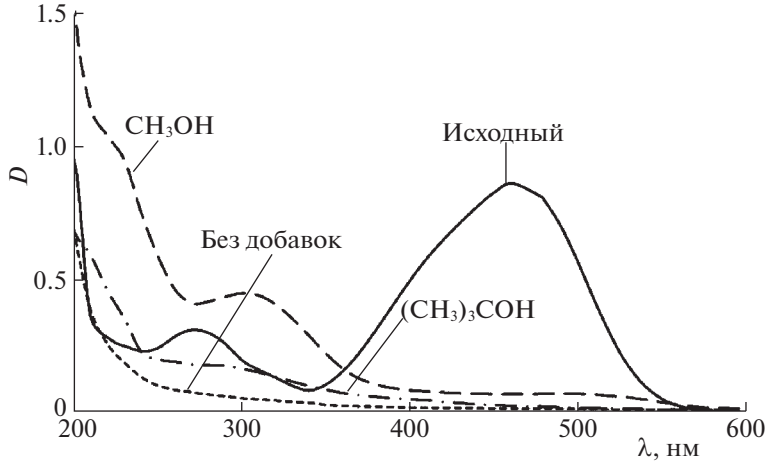


**Рис. 2.** Влияние радикальных "ловушек" на изменение спектров поглощения раствора после деструкции МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$, $[ROH] : [S_2O_8^{2-}] = 500 : 1$, $\tau =$ 120 мин, $D$ – оптическая плотность.

Кроме того, возможно дополнительное образование сульфатных анион-радикалов в результате прямого переноса электронов между $Fe^0$ и персульфатом [26]:

$$Fe^0 + 2S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}. \quad (11)$$

Циркуляция ионов $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ на поверхности $Fe^0$ (реакция 12) также способствует поддержанию радикально-цепного механизма реакции окисления красителя [27]

$$2Fe^{3+} + Fe^0 \rightarrow 3Fe^{2+}. \quad (12)$$

Необходимо отметить, что в "темновых" условиях, в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}\}$, процесс окислительной деструкции МО протекает медленней (рис. 1). Полное превращение МО наблюдается через 120 мин обработки, а минерализации ООУ не происходит ($Fe_{общ}$ в растворе $= 3.1 \pm 0.34$ мг л$^{-1}$).

Для выявления роли активных форм кислорода (АФК), гидроксильных и сульфатных анион-радикалов, в процессе деструкции МО в окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ использован метод введения ингибиторов радикально-цепных превращений, широко применяемый для косвенного доказательства вовлечения свободных радикалов в процессы окисления [28]. В качестве радикальных "ловушек" использовали метиловый и трет-бутиловый спирты. Константа взаимодействия метанола с $^{\bullet}OH$-радикалами составляет $1.2–2.8 \times 10^8$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$; с $SO_4^{\bullet-}$ $1.6–7.7 \times 10^7$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$, тогда как константа взаимодействия *трет*-бутанола с $^{\bullet}OH$ составляет $3.8–7.6 \times 10^8$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$, а с $SO_4^{\bullet-}$ значительно ниже- $4.0–9.1 \times 10^5$ л моль$^{-1}$ с$^{-1}$ [29]. Таким образом метанол будет взаимодействовать сразу как с $^{\bullet}OH$, так и $SO_4^{\bullet-}$, в то время как *трет*-бутанол в первую очередь с $^{\bullet}OH$.

Анализ спектров поглощения растворов красителя после обработки свидетельствует о том, что при введении метанола процесс деструкции МО ингибируется, наблюдаются продукты неполного разложения красителя (полосы с максимумом поглощения 230 и 300 нм) (рис. 2). При добавлении *трет*-бутанола данный эффект менее выражен. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при деструкции метилового оранжевого в рассматриваемой комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ в качестве АФК выступают как гидроксильные радикалы, так и сульфатные анион-радикалы.

Известно, что процесс окисления азокрасителя происходит через разрыв азо-связи и образование ароматических аминов, являющихся высокотоксичными соединениями [30, 31]. При реализации деструктивных методов важно, чтобы в растворе не происходило накопление более токсичных продуктов, чем само исходное соединение.

Методом биотестирования, по ингибированию люминесценции рекомбинированного штамма *E. coli K12 TG1*, несущих lux-опероны морских люминесцентных бактерий *Photobacterium leiognathi* [32], установлено, что после 30 минут обработки в окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ токсичность раствора резко повышается и достигает уровня "очень токсичный", вероятно, за счет формирования полупродуктов, возможно, аро-

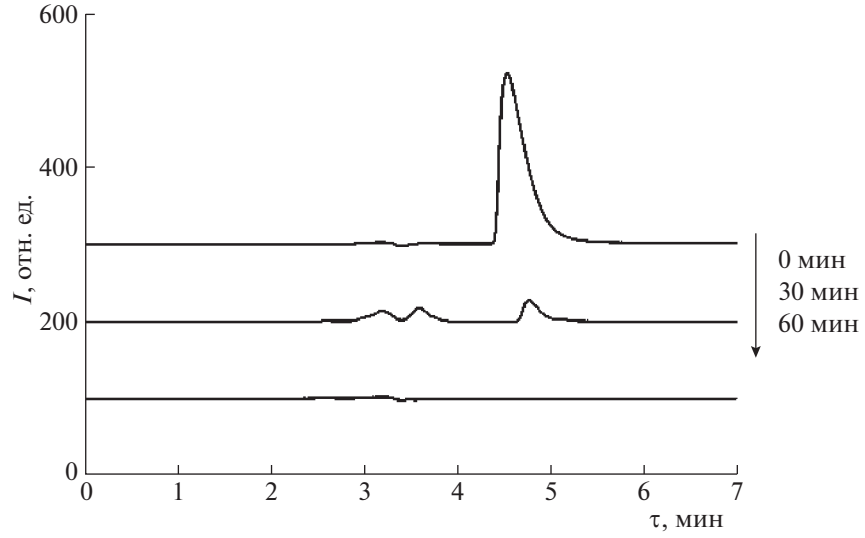


**Рис. 3.** Хроматограммы растворов МО до и после обработки в комбинированной окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$.

матических аминов. Образование полупродуктов также подтверждается при хроматографическом анализе растворов (рис. 3). При увеличении времени экспозиции раствор становился нетоксичным.

Тогда как в “темновых” условиях, в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}\}$, токсичность раствора МО также увеличилась после 30 мин обработки до уровня “очень токсичный” и не снижалась даже после 120 мин реакции.

*Влияние анионов в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$*

Известно, что присутствующие в водных растворах анионы могут оказывать как ингибирующий, так и промотирующий эффект на процесс окислительной деструкции органических соединений в фотоинициированных Фентон-подобных системах [33–35]. Это обусловлено взаимодействием анионов с окислителем, катализатором и образующимися в растворе АФК.

Изучено влияние анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, гидрокарбонатов), характерных для природных и сточных вод, на деструкцию МО в окислительной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ (табл. 4, рис. 4). Установлено, что введение хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов, в широком концентрационном диапазоне (1–100 мМ), ингибирует процесс окисления МО. Наблюдается снижение эффективности обесцвечивания раствора красителя и минерализации ООУ.

Рассматриваемые анионы реагируют с образующимися в растворе АФК

$$SO_4^{\bullet-} + HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3^{\bullet-} + H^+, \quad k_{13} = 8.6\times10^6\ M^{-1}\ c^{-1}\ [38], \tag{13}$$

$$OH^\bullet + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet-} + H_2O, \quad k_{14} = 2.8\times10^6\ M^{-1}\ c^{-1}\ [38], \tag{14}$$

$$HO^\bullet + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^-, \tag{15}$$

$$SO_4^{\bullet-} + Cl^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + Cl^\bullet, \quad k_{16} = 4.7\times10^8\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad k_{16'} = 2.5\times10^8\ M^{-1}\ c^{-1}\ [27], \tag{16}$$

$$HO^\bullet + Cl^- \rightleftarrows ClHO^{\bullet-}, \quad k_{17} = 4.3\times10^9\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad k_{17'} = 6.1\times10^9\ c^{-1}\ [39], \tag{17}$$

что снижает общий окислительный потенциал системы и влияет, прежде всего, на эффективность окислительной деструкции промежуточных продуктов реакции, о чем свидетельствует низкая минерализация ООУ. Хотя в случае с хлоридами, образующиеся хлор-радикалы (16), (17) и

$$ClHO^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Cl^\bullet + H_2O, \quad k_{18} = 2.6\times10^{10}\ c^{-1}\ M^{-1}\ c^{-1}\ [39] \tag{18}$$

**Таблица 4.** Влияние анионов на окисление МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мгл$^{-1}$, $\tau = 120$ мин

| Анионы | | $W_0$, мкМ мин$^{-1}$ | $[Fe_{общ}]$ в растворе, мг л$^{-1}$ | α, % | γ, % | $C$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Без добавок | | 4.58 | 4.28 ± 0.47 | 100 | 95 | 37 |
| $Cl^-$ | 1 мМ | 4.23 | 2.65 ± 0.29 | 100 | 91 | 3 |
| | 10 мМ | 4.38 | 2.90 ± 0.32 | 100 | 92 | 2 |
| | 50 мМ | 4.97 | 2.71 ± 0.29 | 100 | 93 | 0 |
| | 100 мМ | 4.88 | 2.09 ± 0.23 | 100 | 96 | 0 |
| $SO_4^{2-}$ | 1 мМ | 3.55 | 2.1 ± 0.23 | 100 | 93 | 7 |
| | 10 мМ | 3.64 | 2.7 ± 0.29 | 97 | 79 | 2 |
| | 50 мМ | 4.28 | 3.07 ± 0.34 | 96 | 75 | 0 |
| | 100 мМ | 4.57 | 2.84 ± 0.31 | 98 | 71 | 0 |
| $NO_3^-$ | 1 мМ | 4.47 | 2.3 ± 0.25 | 100 | 92 | 33 |
| | 10 мМ | 4.68 | 2.83 ± 0.31 | 100 | 93 | 42 |
| | 50 мМ | 5.57 | 2.0 ± 0.22 | 100 | 93 | 19 |
| | 100 мМ | 4.35 | 2.4 ± 0.26 | 100 | 95 | 16 |
| $HCO_3^-$ | 1 мМ | 4.28 | 4.17 ± 0.46 | 90 | 52 | 0 |
| | 10 мМ | 3.89 | 3.87 ± 0.42 | 93 | 51 | 0 |
| | 50 мМ | 4.06 | 3.36 ± 0.37 | 91 | 45 | 0 |
| | 100 мМ | 4.56 | 3.25 ± 0.35 | 95 | 40 | 0 |

Обозначения: α – степень превращения красителя, γ – эффективность обесцвечивания раствора, $C$ – минерализация.

обладают достаточно высокой окислительной способностью ($E_0 = 2.4$ В), однако они в отличие от гидроксильных радикалов являются более селективными, а при избытке хлоридов могут образовывать дихлоридный анион-радикал

$$Cl^{\bullet} + Cl^- \rightleftarrows Cl_2^{\bullet -},$$
$$k_{19} = 7.8\times10^9\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (19)$$
$$k_{19'} = 5.7\times10^4\ M^{-1}\ c^{-1}\ [39]$$

с меньшим окислительным потенциалом ($E_0 = 2.0$ В) [36]. Ранее исследователями было экспериментально установлено, что при окислении органических субстратов сульфатными анион-радикалами в присутствии хлоридов в кислой и нейтральных средах дихлоридные анион-радикалы являются превалирующими хлорсодержащими окислителями [27, 37].

Предположение о влиянии анионов на окислительную деструкцию промежуточных продуктов реакции подтверждает также анализ изменения спектров поглощения МО в присутствии хлоридов (рис. 5). В коротковолновой области спектра (<300 нм) появляются новые полосы поглощения, свидетельствующие о накоплении в водном растворе продуктов неполного окисления МО.

Нитраты в меньшей степени влияют на минерализацию ООУ. Скорость взаимодействия нитратов с сульфатными анион-радикалами и гидроксильными радикалами сравнительно низкая

$$SO_4^{\bullet -} + NO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_3^{\bullet},$$
$$k_{20} = (5\text{–}210)\times10^4\ M^{-1}\ c^{-1}\ [40], \quad (20)$$

$$HO^{\bullet} + NO_3^- \rightarrow NO_3^{\bullet} + OH^-,$$
$$k_{21} = 5\times10^5\ M^{-1}\ c^{-1}\ [40], \quad (21)$$

что, вероятно, и объясняет меньшую степень их влияния на окислительный процесс.

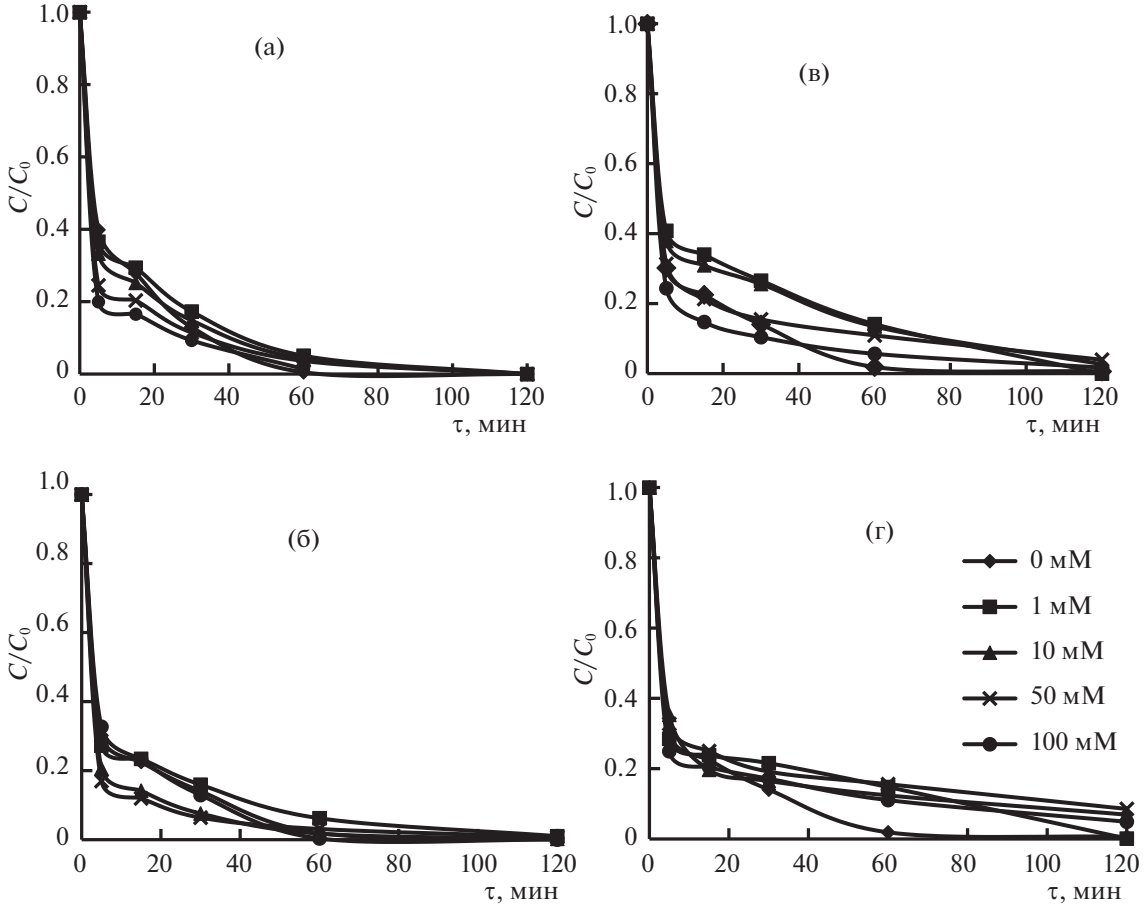


**Рис. 4.** Влияние анионов на кинетику превращения МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$. Хлориды (а), нитраты (б), сульфаты (в), гидрокарбонаты (г).

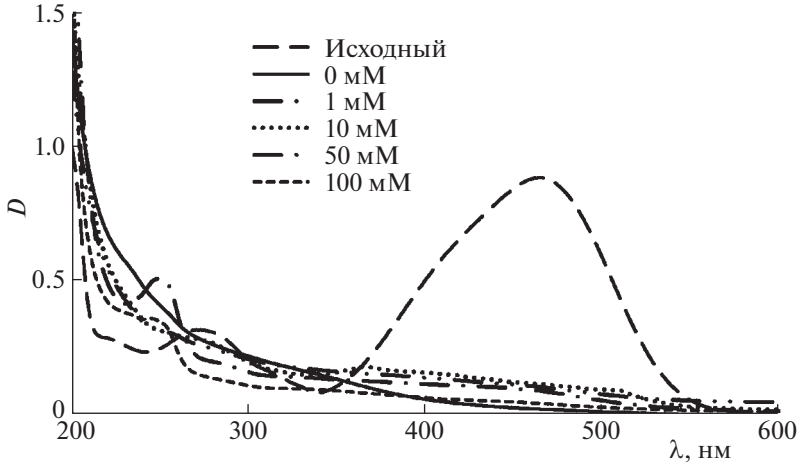


**Рис. 5.** Влияние концентрации хлоридов на изменение спектров поглощения раствора после деструкции МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$, $\tau = 120$ мин.

Стоит отметить, что количество растворенного железа в растворе при добавлении сульфатов, хлоридов и нитратов снижается практически в два раза. Вероятно, данные анионы сорбируются на поверхности $Fe^0$ [34, 41], что затрудняет выход $Fe^{2+}$ и приводит к ингибированию окислительного процесса.

**Таблица 5.** Влияние РОВ на окисление МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мгл$^{-1}$, $\tau = 120$ мин

| РОВ, мг л$^{-1}$ | $W_0$, мкМ мин$^{-1}$ | $[Fe_{общ}]$ в растворе, мг л$^{-1}$ | α, % | γ, % | *C*, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4.58 | 4.28 ± 0.47 | 100 | 95 | 37 |
| 1 | 3.72 | 3.78 ± 0.41 | 100 | 97 | 40 |
| 2 | 2.37 | 3.45 ± 0.38 | 100 | 83 | 18 |

Ингибирующий эффект гидрокарбонатов проявляется, прежде всего, в резком снижении эффективности обесцвечивания растворов, вследствие дезактивации железа в нейтральной и слабощелочной среде (pH 7.14–8.2).

### *Влияние природного растворенного органического вещества в системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$*

Органические вещества, присутствующие в природных водах, состоящие из гуминовых и фульвокислот, могут также оказывать как ингибирующий [11, 42], так и промотирующий [43] эффект на деградацию органических соединений в комбинированных окислительных системах. Характер влияния зависит от его концентрации, количества фенольных и карбоксильных групп в растворенном органическом веществе, типа окислительной системы, а также от химической природы исходного соединения [11].

Изучено влияние природного растворенного органического вещества (РОВ) на деструкцию МО в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$. Для этого использовали стандартный образец органического вещества реки Suwanee (смесь природных гуминовых и фульвокислот), широко используемый в научных исследованиях.

Экспериментально установлено, что добавление в раствор 1 мг·л$^{-1}$ РОВ существенно не влияет на степень превращения МО, обесцвечивание раствора и минерализацию ООУ (табл. 5, рис. 6). При увеличении концентрации РОВ до 2 мг/л несмотря на полное превращение исходного соединения, наблюдается ингибирование процесса окисления. Так, начальная скорость снизилась в 1.9 раза (с 4.58 до 2.37 мкМ мин$^{-1}$), а эффективность обесцвечивание раствора и минерализация ООУ до 82 и 18% соответственно (табл. 5). Причиной ингибирующего эффекта РОВ может быть нецелевое расходование АФК

$$OH^{\bullet} + \text{РОВ} \rightarrow \text{продукты}, \quad k_{22} = 1.4\times10^4\ \text{M}^{-1}\ \text{c}^{-1}\ [38], \tag{22}$$

$$SO_4^{\bullet-} + \text{РОВ} \rightarrow \text{продукты}, \quad k_{23} = 6.8\times10^3\ \text{M}^{-1}\ \text{c}^{-1}\ [38], \tag{23}$$

а также “экранирующий” эффект молекул растворенного органического вещества, препятствующих проникновению света в объем раствора.

Полученные результаты хорошо согласуются с опубликованными ранее данными, полученными при исследовании процесса окисления атразина персульфатом, активированным УФ-излучением (λ = 254 нм), в присутствии РОВ Suwanee river (1–

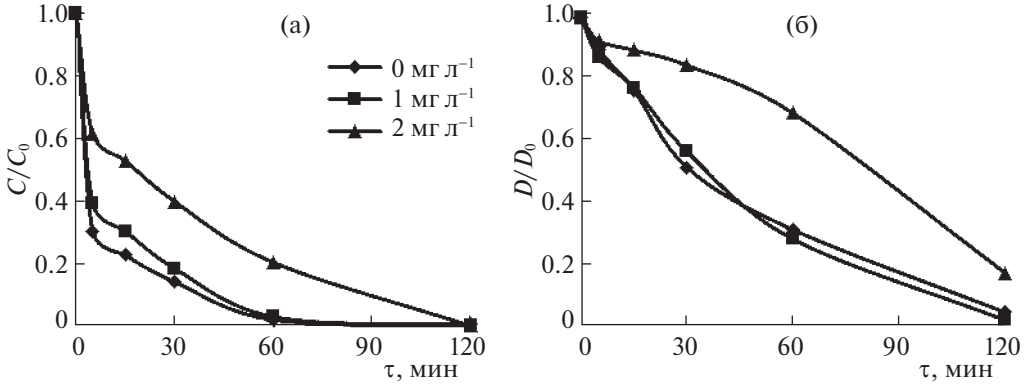


**Рис. 6.** Влияние природного растворенного органического вещества на кинетику превращения МО (а) и обесцвечивание раствора (б) в комбинированной системе $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$, $[S_2O_8^{2-}] : [MO] = 36 : 1$, $C(Fe^0) = 100$ мг л$^{-1}$.

3 мг/л) [37], где при повышении концентрации РОВ константа скорости реакции окисления атразина снижалась в 7 раз.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности комбинированной системы $\{Fe^0/S_2O_8^{2-}/UV\text{-}Vis\}$ для глубокой деструкции трудноокисляемых органических соединений и перспективности дальнейших исследований с использованием полихроматического естественного солнечного излучения.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук FWSU-2021-0006, с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Han M., Wang H., Jin W. et al.* // J. Environ. Sci. 2023. V. 128. P. 181. https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.037
2. *Li L., Yuan X., Zhou Zh. et al.* //J. Clean. Prod. V. 372. P. 133420. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133420
3. *Ramos B., Ferreira L.B., Palharim P.H. et al.* // Chem. Eng. J. Adv. 2023. V. 14. P. 100473. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100473
4. *Giannakis S., Samoili S., Rodríguez-Chueca J.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2021. V. 29. P. 100456. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100456
5. *Linden K.G., Mohseni M.* // Compr. Water Q. Purif. 2014. V. 2. P. 148.
6. *Karim A.V., Jiao Y., Zhou M., Nidheesh P.* // Chemosphere. 2021. V. 265. P. 129057. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129057
7. *Ghanbari F., Moradi M., Gohari F.* // J. Water Process. Eng. 2016. V. 9. P. 22. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.11.011
8. *Wang W., Chen M., Wang D. et al.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 772. P. 145522 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145522
9. *Zawadzki P.* // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2022. V. 37. P. 100837. https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100837
10. *Gao Y., Champagne P., Blair D.* // Water Sci. Technol. 2020. V. 81. P. 853. https://doi.org/10.2166/wst.2020.190
11. *Khan J.A., He X., Khan H.M.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 218. P. 376. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055
12. *Ahmed M.M., Chiron S.* //Water Res. 2014. V. 48. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.033
13. *Yang J., Zhu M., Dionysiou D.D.* // Water Res. 2021. V. 189. P. 116627. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627
14. *Pozdnyakov I.P., Glebov E.M., Plyusnin V.F. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 10. P. 185. https://doi.org/10.1070/MC2000v010n05ABEH001316
15. *Сизых М.Р., Батоева А.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1773. (*Sizykh M.R., Batoeva A.A.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2349.) https://doi.org/10.1134/S003602441912029X
16. *Ioannidi A., Frontistis Z., Mantzavinos D.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 2992. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.049
17. *Rivas-Zaballos I., Romero-Martínez L., Moreno-Garrido I.* // J. Water Process. Eng. 2023. V. 51. P. 103361. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103361
18. *Omri A., Hamza W., Benzina M.* // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2020. V. 393. P. 112444. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112444
19. *Li P., Liu Z., Wang X. et al.* // Chemosphere. 2017. V. 180. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.019
20. *Zhang L., Xiao C., Li Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 618. P. 156595. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156595
21. *Wang J., Wang S.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 411. P. 128392. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392
22. *Хандархаева М.С., Батоева А.А., Асеев Д.Г., Сизых М.Р.* // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 1420 [*Khandarkhaeva M.S., Batoeva A.A., Aseev D.G., Sizykh M.R.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. P. 1605.].
23. *Mengqi H., Hui W., Wei J.* // J. Environ. Sci. (China). 2023. V. 128. P. 181. https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.07.037
24. *Jiang X., Wu Y., Wang P. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. V. 20. P. 4947. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1468-5
25. *Rodriguez S., Santos A., Romero A.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 318. P. 197. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.057
26. *Oh S.-Y., Kang S.-G., Chiu P.C.* // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. P. 3464. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.032
27. *Liang C., Guo Y.Y.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 8203. https://doi.org/10.1021/es903411a
28. *Michael-Kordatou I., Iacovou M., Frontistis Z. et al.* // Water Res. 2015. V. 85. P. 346. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.050
29. *Li B., Li L., Lin K. et al.* // Ultrason. Sonochem. 2013. V. 20. P. 855. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.11.014
30. *Joseph J.M., Destaillats H., Hung H.M., Hoffman M.R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. Vol. 104. P. 301–307. https://doi.org/10.1021/jp992354m
31. *Ge D., Zeng Z., Arowo M., Zou H.* // Chemosphere. 2016. V. 146. P. 413. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.058
32. Методика экспрессного определения интегральной химической токсичности питьевых, поверхностных, грунтовых, сточных и очищенных сточных вод с помощью бактериального теста “Эколюм”. Методические рекомендации № 01.021-07.

М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2007. 16 с.

33. *Wang L., Zhang Q., Chen B. et al.* // Water Res. 2020. V. 174. P. 115605. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115605
34. *Ghanbari F., Riahi M., Kakavandi B. et al.* // J. Water Process. Eng. 2020. V. 36. P. 101321. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101321
35. *Сизых М.Р., Батоева А.А., Мункоева В.А.* // Журн. физ. хим. 2021. Т. 95. С. 947. (*Sizykh M.R., Batoeva A.A., Munkoeva V.A.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 1230.) https://doi.org/10.1134/S0036024421060236
36. *Wang J., Wang S.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 411. P. 128392. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392
37. *Fang G.-D., Dionysiou D. D., Wang Y. et al.* // J. Hazard. Mater. 2012. V. 227–228. P. 394. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.074
38. *Luo C., Ma J., Jiang J. et al.* // Water Res. 2015. V. 80. P. 99. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.019
39. *Yu X.-Y., Barker J.R.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 1313. https://doi.org/10.1021/jp0266648
40. *Yang S., Zhang X., Tang J., Zhang A.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 108806 https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108806
41. *Fan J., Guo Y., Wang J., Fan M.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 904. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091
42. *Basfar A.A., Mohamed K.A., Al-Abduly A.J., Al-Shahrani A.A.* // Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009. V. 72. P. 948. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.05.006
43. *Garbin J.R., Milori D.M.B.P., Simões M.L., da Silva W.T et al.* // Chemosphere. 2007. V. 66. P. 1692. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.017