*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 980–988*

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

*УДК 544.526.2*

# ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**© 2023 г. Б. А. Цыбикова[a], А. А. Батоева[a,*], М. Р. Сизых[a], Д. Г. Асеев[a]**

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

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

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.
После доработки 26.01.2023 г.
Принята к публикации 30.01.2023 г.

Исследованы основные кинетические закономерности процесса фотохимической деструкции устойчивых цианистых соединений, на примере гексацианоферратов (ГЦФ), в комбинированной окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$} при воздействии солнечного излучения. Установлено, что в комбинированной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$} происходит не только полная деструкция комплекса $[Fe(CN)_6]^{3-}$, но и эффективное окисление промежуточных продуктов – токсичных свободных цианидов, до нетоксичных конечных продуктов. Высокая эффективность окисления ГЦФ в комбинированной системе обусловлена реализацией сопряженного ион-радикального механизма, включающего наряду с прямым фотолизом, окислительные процессы с участием высокореакционноспособных вторичных окислителей – активных форм кислорода (АФК), преимущественно гидроксильных радикалов, генерируемых *in situ* при одновременной щелочной и световой активации персульфата солнечным излучением. Изучено влияние анионов (хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов), а также сопутствующих загрязнителей органической природы (ксантогенатов и фенола), наиболее характерных для цианидсодержащих производственных сточных вод, на процесс окисления ГЦФ в окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$}. Рассмотренные анионы в широком концентрационном диапазоне (1–10 мМ) оказывают промотирующее действие на процесс фотохимического окисления ГЦФ.

*Ключевые слова:* гексацианоферраты, свободные цианиды, солнечное излучение, персульфаты, активные формы кислорода, окислительная деструкция

**DOI:** 10.31857/S0044453723070294, **EDN:** SOVDEO

Сложившийся уровень антропогенного загрязнения водных объектов является одной из основных причин, вызывающих их деградацию, вследствие аккумулирования загрязняющих веществ, в том числе токсичных, гидробионтами и водной растительностью, в донных отложениях, а также ухудшение качества поверхностных природных вод, используемых в качестве источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения.

Особую опасность представляют сточные воды, содержащие высокотоксичные цианистые соединения, образующиеся на предприятиях цветной и черной металлургии, гальванохимических производствах машиностроительных и приборостроительных заводов, обогатительных фабриках, газоперерабатывающих и коксохимических заводах, на предприятиях химической промышленности и др. [1, 2].

Так, например, цианистые соединения, как в виде слабодиссоциированной, очень токсичной синильной кислоты (HCN), так и в виде комплексных цианидов, являются приоритетными экотоксикантами поликомпонентных сточных и оборотных вод обогатительных фабрик, использующих технологию цианидного выщелачивания благородных металлов из руд и флотоконцентратов [3–5]. Их предельно допустимые концентрации в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения строго регламентированы и составляют для свободных цианидов и гексацианоферратов (ГЦФ) 0.05 и 0.1 мг/дм$^3$ соответственно [6].

Для обезвреживания подобных сточных вод используют деструктивное окисление простых и комплексных цианидов, цианатов и тиоцианатов пероксидом водорода, озоном, перманганатом калия, кислородом воздуха или реагентами, содержащими “активный хлор” (хлорная известь, гипохлорит кальция или натрия, хлорная вода) [7,

8]. Чаще всего в качестве окислителя используется “активный” хлор. Преимущество хлорирования заключается в доступности и простоте аппаратурного оформления процессов очистки. Однако этот метод обладает рядом недостатков, к числу которых следует отнести опасность отравления окружающей среды хлорагентами и продуктами их взаимодействия с цианидами, а также значительное увеличение концентрации солей, придающих сбрасываемой воде жесткость. Одним из существенных недостатков процесса хлорирования является опасность неполного разложения комплексных цианидов тяжелых металлов.

В настоящее время большое внимание исследователей сосредоточено на разработке новых комбинированных процессов окисления, заключающихся в генерировании *in situ* различными способами выскореакционноспособных радикалов – преимущественно активных форм кислорода (АФК), таких как гидроксильные радикалы $HO^{\bullet}$ ($E^0$ = 1.8–2.7 В), супероксидные $O_2^{\bullet-}$ ($E^0$ = = 0.94 В) и сульфатные анион-радикалы $SO_4^{\bullet-}$ ($E^0$ = 2.5–3.1 В), которые способны индуцировать окисление и минерализацию растворенных в воде загрязнителей [9–12].

В мировой литературе накоплен достаточно обширный материал по использованию фотохимических методов для окислительной деструкции биоустойчивых органических загрязнителей [13–15]. В большинстве работ используются искусственные источники УФ-излучения – ртутные лампы разного давления. Растет интерес исследователей к использованию альтернативного безртутного источника излучения – полихроматического солнечного излучения (Solar) для интенсификации окислительной деструкции стойких органических загрязнителей, инактивации патогенной микрофлоры [16–19].

По нашему мнению, с точки зрения энергоэффективности и экологичности процессов, данное направление исследований представляется весьма актуальным и для обезвреживания токсичных трудноокисляемых загрязнителей неорганической природы.

Цель данной работы – исследование кинетических закономерностей фотохимического окисления устойчивых комплексных цианистых соединений – гексацианоферратов, при воздействии естественного солнечного излучения в присутствии экологически безопасного окислителя – персульфата.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве тестового объекта для исследования кинетических закономерностей обезвреживания цианистых соединений при фотохимическом воздействии солнечного излучения были выбраны наиболее распространенные и устойчивые комплексные цианиды – гексацианоферраты (ГЦФ). Экспериментальное моделирование процессов осуществляли на водных растворах гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде (pH 11). В экспериментах по изучению фотохимической деструкции ГЦФ использовали персульфат калия $K_2S_2O_8$. Эксперименты проводили при оптимальном мольном соотношении окислителя к окисляемому веществу $[S_2O_8^{2-}] \div [Fe(CN)_6]^{3-}$, равному 20÷1, установленному ранее для глубокой деструкции ГЦФ (93%) в окислительной системе $\{УФ/S_2O_8^{2-}\}$ с использованием в качестве источника излучения ксеноновой лампы с квазисолнечным спектром [20].

Исследования кинетических закономерностей фотохимического окисления ГЦФ в присутствии персульфата проводили в динамических условиях на экспериментальной установке, включающей в себя (рис. 1): трубчатый фотореактор с составным параболическим цилиндрическим концентратором, перистальтический насос с регулируемой подачей потока, стеклянный резервуар объемом 1 л. Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин. Объем обрабатываемого раствора 1 л. Реактор состоял из последовательно соединенных между собой пяти кварцевых трубок, длина каждой трубки 42 см (внутренний диаметр 1.59 см). Внутренний объем фотореактора 0.416 л. Облучаемая площадь кварцевых трубок реактора – 1047.51 см$^2$. Отражаемая площадь концентратора – 2100 см$^2$.

Установка была оснащена измерительными приборами (УФ-радиометром “ТКА-ПКМ”, Люксметром – УФ-радиометром (А,В) “ТКА-ПКМ-6”, pH метром WTW Multi 3410), позволяющими “on-line” контролировать интенсивность солнечного излучения (Solar) в ультрафиолетовом, видимом диапазонах и общую освещенность, pH и температуру.

Натурные эксперименты (“open-air”) проводили без термостатирования в летний период года в г. Улан-Удэ (51°48′47.747″ с.ш., 107°7′19.536″ в.д.). Диапазон измеренных во время экспериментов параметров солнечного излучения представлен в табл. 1.

Для выявления роли АФК в процессе окислительной деструкции ГЦФ использовался метод радикальных “ловушек” с применением метилового и трет-бутилового спиртов.

В работе использовали реактивы квалификации “х.ч.” АО “Химреактивснаб” (г. Уфа, Российская Федерация). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду ($\chi$ = 2 мкСм/см). Корректировку реакции среды осуществляли 1% -ным раствором NaOH.

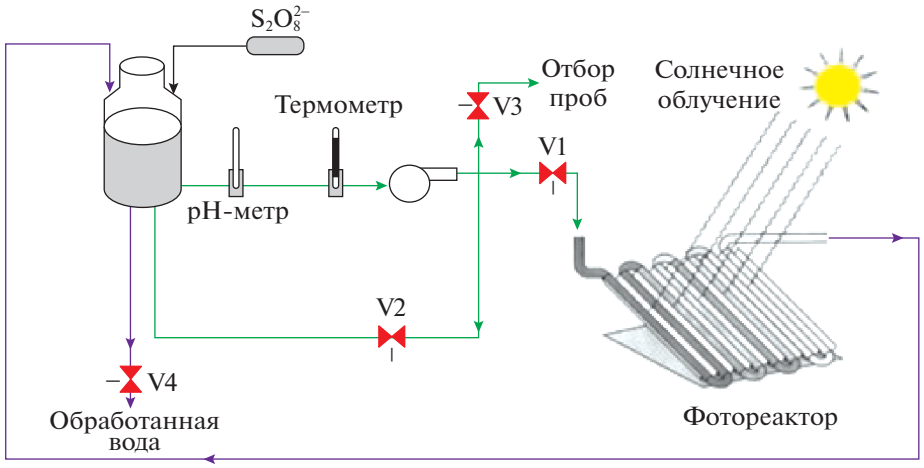



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки.

Определение концентрации гексацианоферратов и продуктов их деструкции проводили стандартными фотометрическими методами [21–23]. Относительная погрешность их определения не превышала ±10%.

Эффективность окисления оценивали по изменению концентрации целевого соединения в обрабатываемом растворе по формуле:

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

где $C_0$ и $C_\tau$ – исходная и в момент времени τ (мин) концентрация ГЦФ, соответственно.

Для сравнительной оценки результатов, полученных при солнечном облучении в разные дни приняли подход, предложенный в работах группы С. Малато [24–26], где используют величину интенсивности солнечного излучения в диапазоне спектра $A + B$ (280–400 нм) равной 30 Вт/м$^2$, по отношению к которой приводят все экспериментальные значения интенсивности в данном спектральном диапазоне. Продолжительность экспозиции для каждой экспериментальной точки $t_{30\,W,n}$ рассчитывали по формуле:

$$t_{30\,W,n} = t_{n-1} + \Delta t_n\,(I/30)(V_i/V_t),$$

где $n$ – номер экспериментальной точки отбора пробы, $t_{n-1}$ – продолжительность экспозиции в предыдущей точке отбора пробы, $\Delta t_n$ – изменение экспозиции между двумя точками отбора проб, $I$ – интенсивность излучения в диапазоне $(A + B)$ в момент отбора пробы в точке $n$, $V_i$ – общий объем обрабатываемого раствора, $V_t$ – объем освещаемого раствора.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно оценена фотохимическая активность ГЦФ при воздействии естественного солнечного излучения (прямой фотолиз). Установлено, что ГЦФ достаточно фоточувствительны – не устойчивы к воздействию солнечного излучения, и через 100 мин экспозиции наблюдается практически полная их деструкция (рис. 2). Подобный эффект был обнаружен при фотолизе ГЦФ (50 мг/л) в щелочной среде (при pH 13) при воздействии искусственных источников УФС (254 нм)- и УФА (365 нм)-диапазона [27]. Авторами установлено, что деструкция ГЦФ более эффективна при воздействии УФС-излучения, где через 125 мин экспозиции достигается 65% конверсии ГЦФ по сравнению с 11.3% при УФА-облучении.

При добавлении окислителя – персульфата, в комбинированной окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$}, начальная скорость фотодеструкции ГЦФ резко возрастает с 5.5 до 40.97 мкмоль/мин (~ в 7.5 раза), уже в первые 3 мин эффективность процесса составила 87%, а продолжительность экспозиции, необходимой для полной конверсии целевого соединения, сокращается до

**Таблица 1.** Интенсивность солнечного излучения при проведении натурных экспериментов

| Интенсивность солнечного излучения в УФ-диапазонах, Вт/м$^2$ | | | Освещенность, Лк |
|---|---|---|---|
| УФ-А (315–400 нм) | УФ-В (280–315 нм) | УФ-С (200–280 нм) | |
| 8.0–46.6 | 0.51–3.08 | 0.49–3.42 | 20500–121000 |

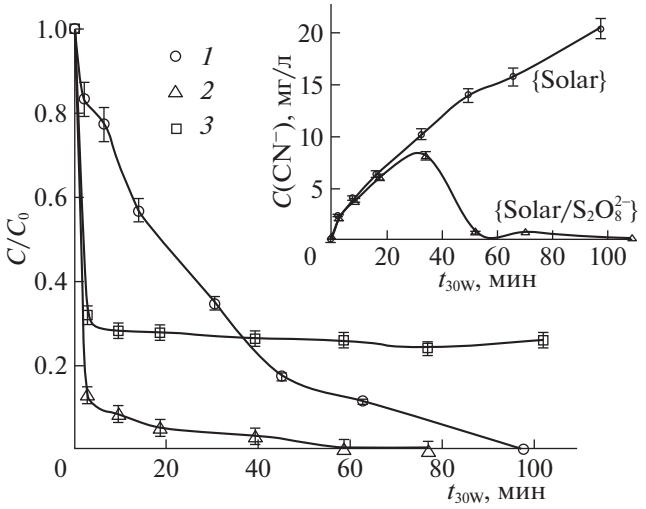



**Рис. 2.** Кинетика окисления ГЦФ, образования и расходования (окисления) цианид-ионов (врезка) в различных окислительных системах: *1* – {Solar}, *2* – {Solar/$S_2O_8^{2-}$}, *3* – {$S_2O_8^{2-}$}; [ГЦФ] = 0.235 мМ (50 мг/л), [$S_2O_8^{2-}$] = 4.7 мМ, pH 11.

60 минут. Необходимо отметить, что в "темновых" условиях, несмотря на высокую начальную скорость реакции окисления ГЦФ, степень конверсии не превышает 75%.

В комбинированной окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$} первоначально происходит эффективная диссоциация цианидного комплекса $[Fe(CN)_6]^{3-}$ путем замещения молекулами воды (гидроксильными ионами) цианид-ионов и выход их из внутренней сферы:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O \xrightarrow{h\nu} [Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + CN^-, \quad (1)$$

$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + OH^- \leftrightarrow \leftrightarrow [Fe(CN)_5OH]^{3-} + H_2O, \quad (2)$$

$$[Fe(CN)_5H_2O]^{2-} + xH_2O \leftrightarrow \leftrightarrow [Fe(CN)_{5-x}(H_2O)_x]^{(2-x)-} + xCN^-, \quad (3)$$

$$[Fe(CN)_{5-x}(H_2O)_x]^{(2-x)-} + xOH^- \leftrightarrow \leftrightarrow [Fe(CN)_{5-x}(OH)_x]^{(2+x)-} + xH_2O. \quad (4)$$

Образование промежуточных гидроксоцианокомплексов наблюдалось ранее при фоторазложении ГЦФ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в воде при УФ-облучении 254, 313 и 405 нм [28–30]. Последующие реакции приводят к полному высвобождению цианид-ионов с образованием нерастворимых гидроксокомплексов железа.

Известно, что продукты окислительной деструкции ГЦФ – цианид-ионы являются достаточно стабильным соединением, с низкой скоростью последующего окисления до менее токсичных и нетоксичных соединений – цианатов, ионов аммония, нитритов, нитратов и газообразного азота [31, 32]:

$$CN^- + 2^{\bullet}OH \rightarrow OCN^- + H_2O, \quad (5)$$

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}, \quad (6)$$

$$CNO^- + H_2O + 2^{\bullet}OH \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}, \quad (7)$$

$$NH_4^+ + 2^{\bullet}OH + O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O, \quad (8)$$

$$NO_2^- + 2^{\bullet}OH \rightarrow NO_3^- + H_2O, \quad (9)$$

$$NO_3^- + 5e_{(eq)} + 6H^+ \rightarrow 1/2N_{2(g)} + 3H_2O. \quad (10)$$

При прямом фотолизе наблюдается накопление цианид-ионов вследствие их медленного окисления, их выход составил $C_{CN^-}$ = 23.11 мг/л, что соответствует 62.8% от теоретического значения. В комбинированной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$} также идет сначала накопление, но затем почти полное окисление цианид-ионов (99.6%) (рис. 2).

Результаты экспериментов по деструкции ГЦФ с меньшей исходной концентрацией (10 мг/л) в комбинированной окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$} (рис. 3) также подтверждают, что лимитирующей стадией процесса окислительной деструкции ГЦФ является окисление устойчивого промежуточного продукта – цианид-ионов. Так, при полной конверсии ГЦФ на 44 минуте (99.95%) окисление цианидов достигается только через 94 мин экспозиции. При этом в обрабатываемом растворе все еще фиксировали промежуточный продукт окисления цианатов – ионы аммония.

Принципиально важно отметить, что деструкция гексацианоферратов в комбинированной окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$} носит необратимый характер, что является базовым преимуществом при разработке технологии обезвреживания цианидсодержащих оборотных и сточных вод.

При воздействии коротковолновой составляющей солнечного излучения ($\lambda \le 300$ нм) происходит фотоактивация персульфата – гомолитический разрыв сравнительно слабой ковалентной связи O–O (значение энергии диссоциации связи O–O в молекуле персульфата составляет 1.45 эВ) с образованием высокореакционноспособных сульфатных анион-радикалов ($E^0$ = 2.5–3.1 В) [33]:

$$^-SO_3–O–O–SO_3^- \xrightarrow{h\nu} 2SO_4^{\bullet-}. \quad (11)$$

Кроме того, при щелочных значениях pH происходит активация персульфата гидроксильными анионами с образованием сульфатных анион-ра-

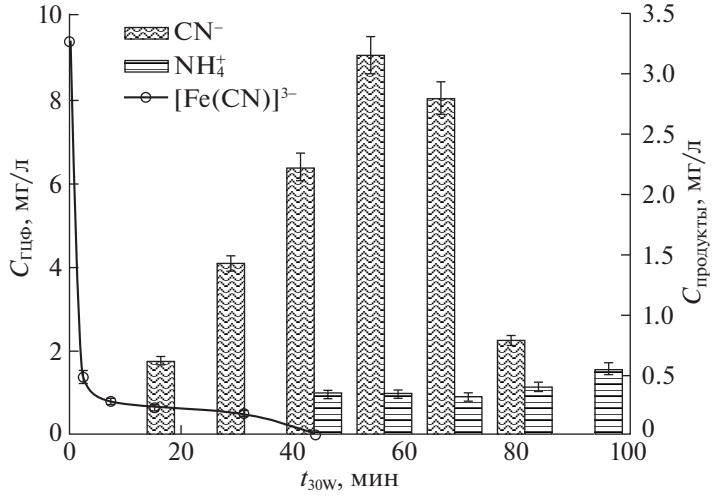



**Рис. 3.** Кинетика окисления ГЦФ и продуктов их деструкции (цианид-ионов и ионов аммония) в окислительной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$}; [ГЦФ] = 0.047 мМ (10 мг/л), [$S_2O_8^{2-}$] = 0.94 мМ, pH 11.

дикалов и супероксидного анион-радикала ($O_2^{\bullet-}$), однако отмечается, что скорость реакции очень низкая [34]:

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{HO^-} 3SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-} + 4H^+ + O_2^{\bullet-}. \quad (12)$$

В то же время авторы работ [32, 35, 36] пришли к выводу, что сочетание двух видов активации персульфата – щелочной и световой способствует более быстрому и эффективному образованию АФК из персульфата.

При реакции сульфатных анион-радикалов с водой или в щелочных растворах с гидроксильными анионами в растворе могут формироваться также и гидроксильные радикалы [37, 38]:

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + HO^{\bullet}, \quad (13)$$

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + HO^{\bullet}. \quad (14)$$

Для выявления роли активных форм кислорода (АФК), генерируемых *in situ* в процессе окисления ГЦФ в комбинированной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$}, проведены эксперименты с добавлением радикальных "ловушек" – метилового и *трет*-бутилового спиртов, взаимодействующих с гидроксильными $^{\bullet}OH$ и сульфатными анион-радикалами $SO_4^{\bullet-}$ с различными константами скорости (табл. 2).

Метанол будет взаимодействовать как с гидроксильными, так и с сульфатными анион-радикалами, в то время как *трет*-бутанол – преимущественно с $^{\bullet}OH$-радикалами. Обе "ловушки" ингибируют процесс окисления ГЦФ (рис. 4). В присутствии метанола начальная скорость окисления ГЦФ значительно уменьшается, но при этом не наблюдается снижение степени его конверсии. В присутствии трет-бутанола, наоборот, сохраняется высокая начальная скорость реакции окисления ГЦФ с последующим ингибированием процесса, и, как следствие, – снижением степени конверсии целевого соединения.

Полученные результаты свидетельствуют об образовании в системе АФК – как гидроксильных, так и сульфатных анион-радикалов (рис. 4). Причем, следует отметить, что наибольший вклад сульфатных анион-радикалов в рассматриваемой системе наблюдается в начале реакции (до 5 мин), далее образующиеся $SO_4^{\bullet-}$ в щелочной среде быстро превращаются в $^{\bullet}OH$-радикалы (13) и (14), реагирующие с ГЦФ с высокой скоростью (табл. 2), и их вклад превалирует, о чем свидетельствует характер кинетической кривой окисления ГЦФ в присутствии *трет*-бутанола. Аналогичный вывод о доминировании $^{\bullet}OH$-радикалов в процессе фотодеструкции ГЦФ в окислительной системе

**Таблица 2.** Константы скорости реакции ГЦФ, метанола и *трет*-бутанола с АФК – $^{\bullet}OH$ и $SO_4^{\bullet-}$ радикалами [39–41]

| Соединение | $k$, $M^{-1}\,c^{-1}$ | |
|---|---|---|
| | $^{\bullet}OH$ | $SO_4^{\bullet-}$ |
| ГЦФ | $1.05 \times 10^{10}$ | Нет данных |
| $CH_3OH$ | $0.8–1.0 \times 10^9$ | $0.9–1.3 \times 10^7$ |
| $(CH_3)_3COH$ | $3.8–7.6 \times 10^8$ | $4.0–9.1 \times 10^5$ |

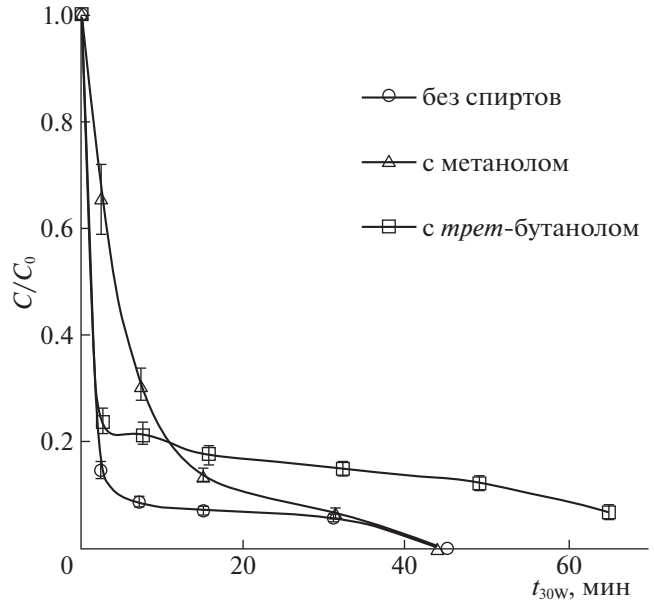



**Рис. 4.** Влияние ингибиторов радикальных реакций на фотодеструкцию ГЦФ в окислительной системе $\{Solar/S_2O_8^{2-}\}$. [ГЦФ] = 0.047 мМ (10 мг/л), $[S_2O_8^{2-}] : [Fe(CN)_6]^{3-}$ = 20 : 1, $[ROH] : [S_2O_8^{2-}]$ = = 500 : 1, pH 11.

$\{УФС_{254}/S_2O_8^{2-}\}$ в щелочной среде сделан авторами работы [26], где в качестве "ловушек" АФК использовали бензохинон и нитробензол.

Анализ полученных нами результатов и современных литературных данных свидетельствует о том, что высокая эффективность окисления ГЦФ в комбинированной системе $\{Solar/S_2O_8^{2-}\}$ обусловлена реализацией сопряженного ион-радикального механизма, включающего наряду с прямым фотолизом, окислительные процессы с участием высокореакционноспособных вторичных окислителей – АФК, преимущественно гидроксильных радикалов, генерируемых *in situ* при одновременной щелочной и световой активации персульфата солнечным излучением.

Сточные воды являются сложными поликомпонентными смесями, и содержащиеся в них вещества могут взаимодействовать с образующимися АФК и создавать конкуренцию ГЦФ. Известно, что компоненты водных матриц могут оказывать двоякое влияние на протекание фотокаталитических процессов окисления органических загрязнителей. Во многих исследованиях сообщается об ингибирующем эффекте хлоридов [42, 43] и гидрокарбонатов [44], особенно при их высоких концентрациях. Органические вещества, присутствующие в природных и сточных водах, также могут оказывать как ингибирующий [45, 46], так и промотирующий [47] эффект на деградацию целевых соединений в комбинированных окислительных системах.

Изучено влияние анионов (хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов), а также сопутствующих загрязнителей органической природы (ксантогенатов и фенола), наиболее характерных для цианидсодержащих производственных сточных вод, на процесс окисления ГЦФ в рассматриваемой окислительной системе $\{Solar/S_2O_8^{2-}\}$ (рис. 5, 6).

Установлено, что в присутствии анионов характер кинетических кривых окисления ГЦФ меняется (рис. 5). При добавлении хлоридов, гидрокарбонатов и сульфатов в начальный момент времени наблюдается снижение скоростей реакций окисления ГЦФ на 17–23, 26–33, 20–22% соответственно. Это обусловлено прежде всего "нецелевым" расходованием АФК, вследствие протекания конкурирующих реакций их взаимодействия с анионами [48–51]:

$$HO^\bullet + Cl^- \underset{k'}{\overset{k}{\leftrightarrow}} ClHO^{-\bullet},$$
$$k = 4.3\times10^9\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (15)$$
$$k' = 6.1\times10^9\ c^{-1},$$

$$Cl^\bullet + Cl^- \underset{k'}{\overset{k}{\leftrightarrow}} Cl_2^{-\bullet},$$
$$k = 2.1\times10^{10}\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (16)$$
$$k' = 1.1\times10^5\ c^{-1},$$

$$Cl^\bullet + H_2O \underset{k'}{\overset{k}{\leftrightarrow}} ClHO^{-\bullet} + H^+,$$
$$k = 2.1\times10^{10}\ M^{-1}\ c^{-1}, \quad (17)$$
$$k' = 4.52\times10^3\ M^{-1}\ c^{-1},$$

$$HO^\bullet + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + OH^-, \quad (18)$$
$$k = 3.5\times10^5\ M^{-1}\ c^{-1},$$

$$HO^\bullet + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^{-\bullet}, \quad (19)$$
$$k = 8.5\times10^6\ M^{-1}\ c^{-1}.$$

Необходимо отметить, что в присутствии анионов также меняется характер кинетических кривых образования и расходования первичных продуктов окисления ГЦФ – цианид-ионов. Скорости реакций их окисления возрастают, что приводит к снижению концентрации свободных цианидов в растворе и свидетельствует о полноте протекающих реакций. Вероятно, в присутствии анионов в растворе происходит дополнительное образование вторичных анион-радикалов и, как следствие, повышение общего окислительного потенциала системы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассмотренные анионы в широком концентрационном диапазоне (1–10 мМ) оказывают

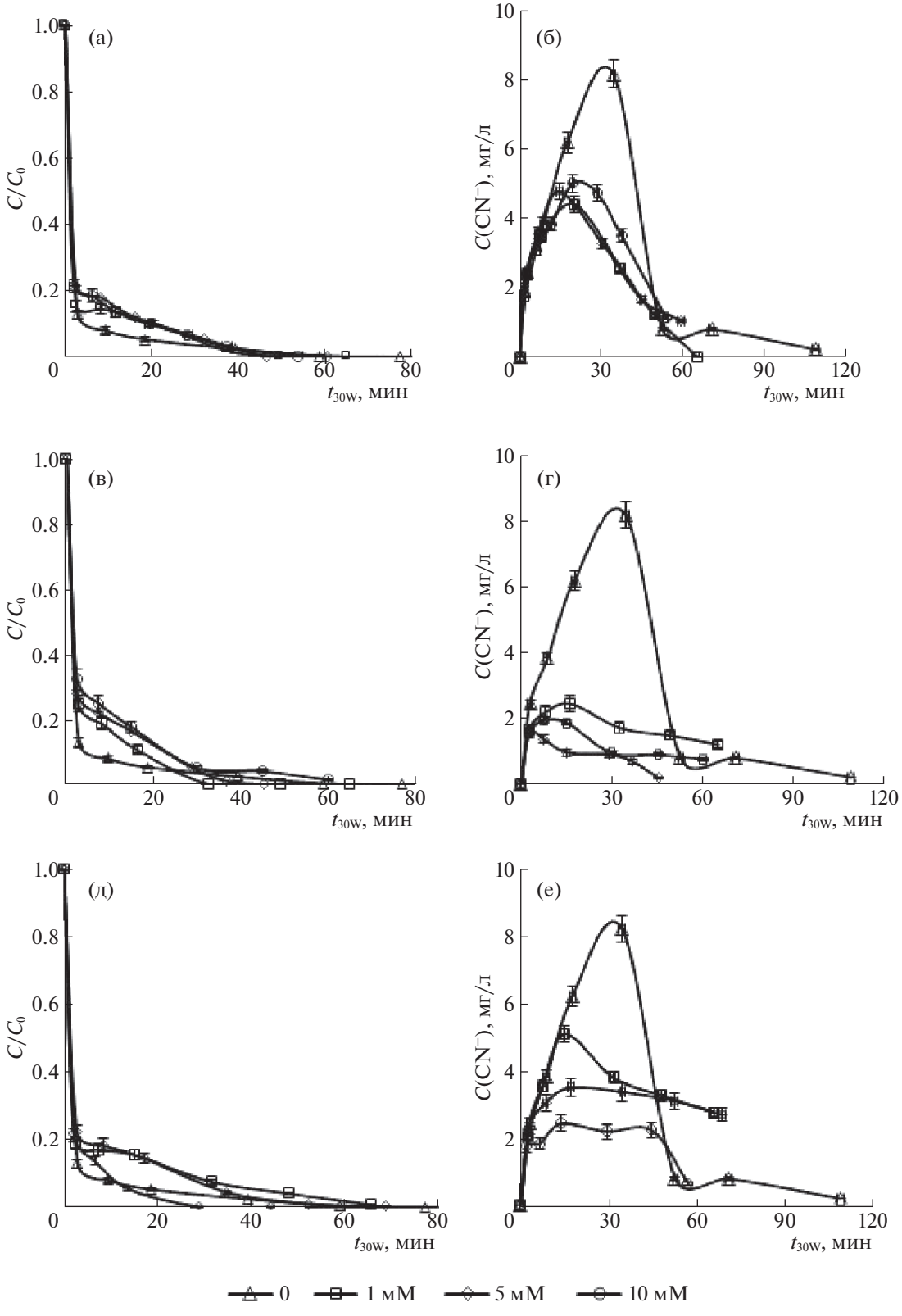



**Рис. 5.** Влияние анионов на кинетику фотодеструкции ГЦФ и на образование и окисление цианид-ионов. [ГЦФ] = = 0.235 мМ, $[S_2O_8^{2-}]$ = 4.7 мМ, pH 11; а, б – хлориды, в, г – гидрокарбонаты, д, е – сульфаты.

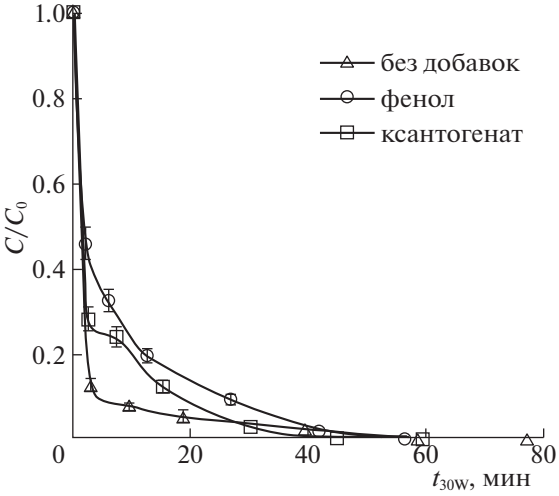



**Рис. 6.** Влияние органических веществ на кинетику окисления ГЦФ в комбинированной системе {Solar/$S_2O_8^{2-}$}. [ГЦФ] = 0.235 мМ, [$S_2O_8^{2-}$] = 4.7 мМ, pH 11; $C_{фенол} = C_{ксантог} = 10$ мг/л.

промотирующее действие на процесс окислительной деструкции ГЦФ.

В присутствии сопутствующих органических загрязнителей – фенола и ксантогената, в первые 30 мин экспозиции также наблюдается незначительное ингибирование процесса деструкции ГЦФ вследствие "нецелевого" расходования АФК при одновременном протекании реакций радикально-цепного окисления органических субстратов (рис. 6). И далее достигается полная конверсия как ГЦФ, так и фенола и ксантогената. При этом продолжительность экспозиции, необходимой для полной деструкции целевого соединения, не изменилась.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности предлагаемого фотохимического метода очистки цианидсодержащих сточных вод с использованием солнечного излучения, что позволяет добиться полного разрушения токсичных цианидов с образованием нетоксичных конечных продуктов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, FWSU-2021-0006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dash R.R., Gaur A., Balomajumder C.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 163. P. 1.
2. *Johnson C.A.* // Appl. Geochem. 2015. V. 57. P. 194.
3. *Mudder T.I., Botz M.M.* // The Europ. J. of Mineral Processing and Environmental Protection. 2004. V. 4. № 1. P. 62.
4. *Adams M.D.* // Miner. Eng. 2013. V. 53. P. 241.
5. *Falagan C., Grail B.M., Johnson D.B.* // Miner. Eng. 2017. V. 106. P. 71.
6. Приказ Минсельхоза РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения". [Электронный ресурс] – Режим доступа: URL: https://ru-laws.ru/acts/Prikaz-Minselhoza-Rossii-ot-13.12.2016-N-552/ – Загл. с экрана. – Яз. рус.
7. *Botz M.M., Mudder T.I., Accil A.* Cyanide treatment: physical, chemical and biological processes // Advanced in Gold Ore Processing ed. Adams M.D. Amsterdam: Elsevier Ltd. 2005. P. 672.
8. *Kuyucak N., Akcil A.* // Miner. Eng. 2013. V. 50–51. P. 13.
9. *Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernández J., Bandala E.* //Chem. Eng. J. 2017. V. 323. № 9. P. 361.
10. *Yang Y., Ok Y.S., Kim K.H. et al.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 596–597. № 10. P. 303.
11. *Yang D., Zhao R.* // Curr. Pollution Rep. 2015. V. 1. P. 167.
12. *Giannakis S., Lin K.-Y.A, Ghanbari F.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 406. P. 127083.
13. *Yang Q., Ma Y., Chen F. et al.* // Ibid. 2019. V. 378. P. 122149.
14. *Huang W., Bianco A., Brigante M., Mailhot G.* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 347. P. 279.
15. *Асеев Д.Г., Батоева А.А., Сизых М.Р.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1486.
16. *Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M. I. et al.* // Catal. Today. 2009. V. 147. № 1. P. 1.
17. *Tsydenova O., Batoev V., Batoeva A.* / Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. V. 12. P. 9542.
18. *Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M. et al.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 249. P. 109348.
19. *Garkusheva N., Matafonova G., Tsenter I. et al.* // J. Env. Sci. & Health, Part A. 2017. V. 52. P. 849.
20. *Tsybikova B.A., Batoeva A.A.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE). 2019. V. 687. P. 066078.
21. ПНД Ф 14.1: 2.164-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций гексацианоферратов в пробах природных и сточных вод фотометрическим методом. М.: ФБУ "ФЦАО", 2009. 11 с.
22. ПНД Ф 14.1: 2:3.1-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. М.: ФБУ "ФЦАО", 2017. 26 с.
23. ПНД Ф 14.1: 2.56-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с

пиридином и барбитуровой кислотой. М.: ФБУ “ФЦАО”, 2015. 27 с.

24. *Jimenez M., Oller I., Maldonado M.I. et al.* // Catal. Today. 2011. V. 161. P. 214.
25. *Malato S., Blanco J., Vidal A. et al.* // Appl. Catal. B. 2002. V. 37. P. 1.
26. *Hincapié M., Maldonado M.I., Oller I. et al.* // Catal. Today. 2005. V. 101. P. 203.
27. *Ibargüen-López H. López-Balanta B., Betancourt-Buitrago L. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 106233.
28. *Moggi L., Bolletta F., Balzani V., Scandola F.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2589.
29. *Fuller M.W., LeBrocq F.K.M., Leslie E., Wilson I.R.* // Aust. J. Chem. 1985. V. 39. P. 1411
30. *Rader W.S., Solujic L., Milosavljevic E.B. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 1875
31. *Moussavi G., Pourakbar M., Aghayani E. et al.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 294. P. 273.
32. *Sarla M., Pandit M., Tyagi D.K., Kapoor J.C.* // J. Hazard. Mater. 2004. V. 116. P. 49.
33. *Wang J., Wang S.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 334. P. 1502.
34. *Furman O.S., Teel A.L., Watts R.J.* // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 6423.
35. *Qi C., Liu X., Ma J. et al.* // Chemosphere. 2016. V. 151. P. 280.
36. *Yang Y., Pignatello J.J., Ma J., Mitch W.A.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 2344.
37. *Huang Y.-F., Huang Y.-H.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 162. P. 1211.
38. *Yang Y., Ji Y., Yang P. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 360. P. 188.
39. *Neta P., Huie R.E., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1027.
40. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 513. P. 513.
41. *Liang H.Y., Zhang Y.-G., Huang S.-B., Hussain I.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 218. P. 384.
42. *Bi W.L., Wu Y.L., Wang X.N. et al.* // Ibid. 2016. V. 302. P. 811.
43. *Sharma J., Mishra I.M., Dionysiou D.D., Kumar V.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 276. P. 193.
44. *Lee J., von Gunten U., Kim J.-H.* // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 3064.
45. *Khan J.A., He X.X., Khan H.M. et al.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 218. P. 376.
46. *Basfar A.A., Mohamed K.A., Al-Abduly A.J., Al-Shahrani A.A.* // Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009. V. 72. P. 948.
47. *Garbin J.R., Milori D.M.B.P., Simões M.L. et al.* // Chemosphere. 2007. V. 66. P. 1692
48. *Qian Y., Xue G., Chen J. et al.* // J. Hazard. Mater. 2018. V. 354 P. 153.
49. *Lei Y., Cheng S., Luo N., Yang X.* // Environ. Sci. Technol. 20019. V. 53.
50. *Ghauch A., Baalbaki A., Amasha M.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 317. P. 1012.
51. *Liu Y., He X., Duan X. et al.* // Water Res. 2016. V. 95. P. 195.