

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© А. А. Батоева, М. Р. Сизых, В. А. Мункоева

Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6  
E-mail: abat@binm.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2019 г.  
После доработки 14 сентября 2019 г.  
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Исследованы кинетические закономерности фотокаталитического окисления тиоцианатов персульфатом под воздействием квазисолнечного ультрафиолетового излучения (УФ). Изучено влияние основных факторов (рН, температуры реакционной среды, природы катализатора, времени экспозиции) на эффективность окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{YF/S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}\}$ . Установлено, что процесс фотокаталитического окисления тиоцианатов протекает по сопряженному ион-радикальному механизму с участием генерируемых *in situ* активных форм кислорода, преимущественно гидроксильных радикалов и сульфатных анион-радикалов.*

Ключевые слова: *тиоцианаты; персульфаты; симулированное солнечное излучение; окисление; катализатор; Фентон-подобные системы; обезвреживание*

DOI: 10.31857/S0044461820020188

Тиоцианаты — неорганические соли тиоциановой кислоты, применяющиеся в производстве тиомочевина, в процессах выделения и разделения редких металлов, являющиеся реагентами при крашении и печатании тканей, использующиеся как инсектициды, фунгициды и стабилизаторы горения взрывчатых веществ. Источниками поступления тиоцианатов в водные экосистемы являются недостаточно очищенные воды указанных производств, а также горноперерабатывающих предприятий по добыче и переработке золота, использующих технологии цианирования сульфидных руд [1]. Несмотря на то что тиоцианаты не обладают высокой острой токсичностью (ЛД<sub>50</sub> по белым мышам для KSCN 590 мг/кг\*), при длительном воздействии они могут оказывать пагубное влияние на кислородный обмен, ферментную и нервно-мышечную системы водных организмов [2]. На содержание тиоцианатов в объектах окружающей среды установлены экологические ограничения. Так, предельно допустимая концентрация в водоемах ры-

бохозяйственного назначения составляет 0.09 мг·л<sup>-1</sup> (в пересчете на ион).\*\* В связи с этим очистка тиоцианатсодержащих производственных сточных вод является актуальной задачей.

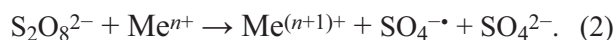
Для очистки сточных вод от тиоцианатов наиболее часто используется обработка соединениями хлора (гипохлоритом, хлорной известью, жидким хлором) в щелочной среде, но при этом образуются большие объемы осадков, требующих специального размещения, и возникает риск образования высокотоксичного хлорциана при несоблюдении условий обработки, а также хлорорганических соединений при наличии в обрабатываемой воде сопутствующих органических веществ [3]. Применение традиционных биологических методов возможно лишь при низких концентрациях тиоцианатов [4–6].

Внимание исследователей сосредоточено на разработке комбинированных окислительных методов (Advance Oxidation Processes — AOP), основанных

\* Лазарев Н. В., Левина Э. Н. Вредные вещества в промышленности. Т. 3. Л.: Химия, 1977. С. 275.

\*\* Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016. № 552.

на деструкции загрязнителей генерированными *in situ* активными формами кислорода (АФК) — гидроксильными и супероксидными радикалами, сульфатными анион-радикалами и т. п. [7, 8]. В качестве прекурсоров АФК часто используются перекисные соединения, в том числе персульфаты. При термическом, ультразвуковом, фотохимическом воздействии в результате гомолитического разрыва связи О–О происходит образование сульфатных анион-радикалов, обладающих высокой реакционной способностью ( $E^0 = 2.6$  В) [реакция (1)] [9]. Также известно, что они генерируются в присутствии металлов переменной валентности (серебра, меди, цинка, кобальта, марганца, железа) вследствие каталитического диспропорционирования персульфата [реакция (2)]:



Перспективными, на наш взгляд, являются комбинированные фотокаталитические системы с использованием экологически безопасных железосодержащих катализаторов и ультрафиолетового излучения (УФ) безртутных источников (эксилламп, светодиодных ламп, естественного солнечного излучения). В литературе имеются данные о высокой эффективности использования подобных окислительных систем для деструкции биорезистентных органических соединений [10–12], однако сведения по обезвреживанию загрязнителей неорганической природы немногочисленны, хотя изучение данного вопроса имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей фотокаталитического окисления тиоцианатов персульфатом под воздействием квазисолнечного ультрафиолетового излучения.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили на растворах тиоцианатов концентрацией  $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $1.72 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), приготовленных на дистиллированной воде ( $\text{pH } 5.7 \pm 0.2$ ). В экспериментах использовали: железо металлическое  $\text{Fe}^0$  (PanReac Applichem, США,  $0.5 \text{ мм}$ ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.5\%$ , Scharlab S.L., Испания),  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $99\%$ , АО «Химреактивснаб», Россия).

Эксперименты проводили на лабораторной установке, детальное описание которой представлено в работе [13]. Объем обрабатываемого раствора составлял  $400 \text{ мл}$ , скорость потока  $0.5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Для имитации солнечного излучения использовали ксеноновую лампу HID 4300 КН (MaxLight, South Korea) — источник оптического излучения с квазисолнечным спектром. Содержание тиоцианатов в растворе контролировали фотометрическим экспресс-методом с азотнокислым железом [14]. Определение концентрации железа проводили стандартным фотометрическим методом с *o*-фенантролином. Эффективность окисления оценивали по изменению концентрации тиоцианатов (степени конверсии) в обрабатываемом растворе по формуле

$$\Xi (\%) = \left(1 - \frac{c_\tau}{c_0}\right) \cdot 100,$$

где  $c_0$  и  $c_\tau$  — исходная и в момент времени  $\tau$  (мин) концентрации соответственно.

Синергический индекс  $\phi$  рассчитывали по формуле

$$\phi = \frac{k(\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe})}{k(\text{УФ}) + k(\text{Fe}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})},$$

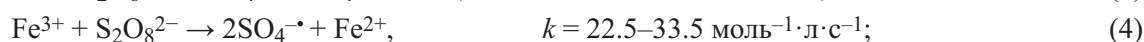
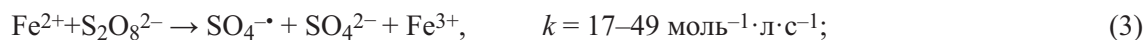
где  $k$  — константа скорости реакции окисления тиоцианатов ( $\text{мин}^{-1}$ ).

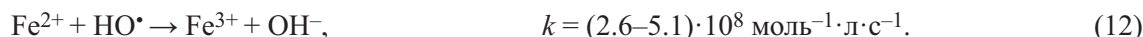
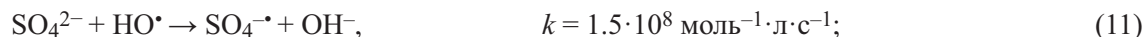
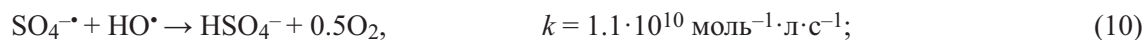
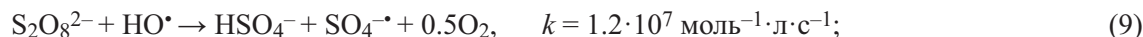
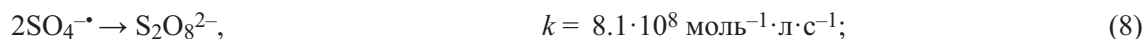
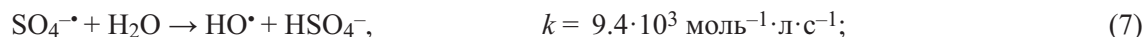
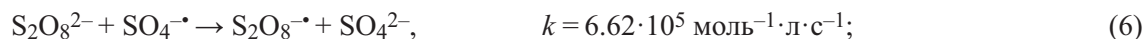
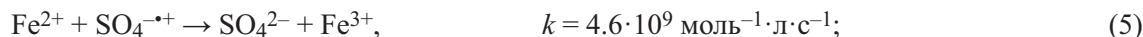
Значение  $\phi > 1$  свидетельствует о возникновении синергического эффекта,  $\phi = 1$  — аддитивного,  $\phi < 1$  — негативного.

### Обсуждение результатов

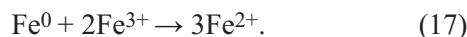
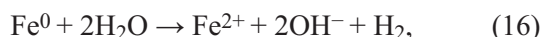
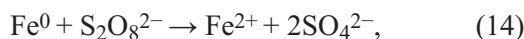
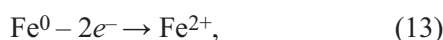
*Сравнительная оценка окислительных систем.* Тиоцианаты практически не взаимодействуют с персульфатом, устойчивы к излучению ксеноновой лампы и лишь незначительно ( $< 8\%$ ) окисляются в системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$  (см. таблицу, рис. 1).

Процессы окисления тиоцианатов в системах  $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}\}$ ,  $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$ ,  $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\}$  протекали более эффективно вследствие участия вторичных более сильных окислителей — сульфатных анион-радикалов, гидроксильных радикалов (см. таблицу). Однако необходимо отметить, что полная конверсия тиоцианатов после  $120 \text{ мин}$  обработки достигалась лишь в окислительной системе  $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$ . Из-за схожести механизма данные окислительные системы называют Фентон-подобными [15]:



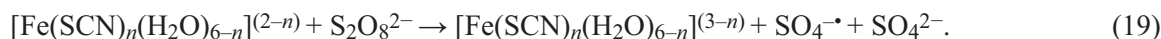
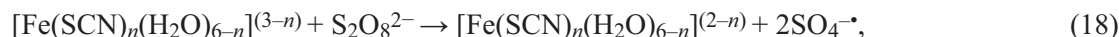


При использовании  $\text{Fe}^0$  на первом этапе происходит его окисление до  $\text{Fe}^{2+}$ :



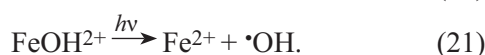
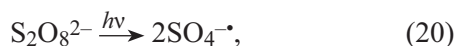
Медленное и непрерывное поступление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор позволяет снизить нецелевое расходо-

вание активных форм кислорода [реакции (5), (12)], что обуславливает высокую эффективность применения  $\text{Fe}^0$  (ZVI — zero-valent iron) для окисления биорезистентных органических соединений в Фентон- и Фентон-подобных системах [16, 17]. При окислении тиоцианатов в системе  $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\}$  аналогичный эффект не наблюдался (см. таблицу), так как процесс образования сульфатных анион-радикалов протекает через формирование промежуточных железосодержащих комплексов [18]:



В комбинированных системах  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}\}$ ,  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$ ,  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\}$  наблюдалось значительное увеличение скорости реакций окисления тиоцианатов по сравнению с «темновыми» условиями (см. таблицу). При этом во всех окислительных системах достигается полная конверсия тиоцианатов (рис. 1).

УФ-излучение обеспечивает дополнительное генерирование активных форм кислорода в результате фотоиндуцированного распада персульфата и фотовосстановления гидроксокомплексов железа:



Значения синергических индексов ( $\phi > 1$ ) (см. таблицу), рассчитанных по соотношениям констант скоростей реакции окисления тиоцианатов в комбинированных и индивидуальных системах, свидетельствуют о возникновении синергических эффектов, обусловленных реализацией сопряженного ион-радикального механизма с участием генерируемых *in situ* активных форм кислорода.

Полученные результаты позволили сделать вывод, что наиболее эффективными для окислительной

деструкции тиоцианатов являются окислительные системы  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  и  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}\}$ . При этом с практической точки зрения использование со-

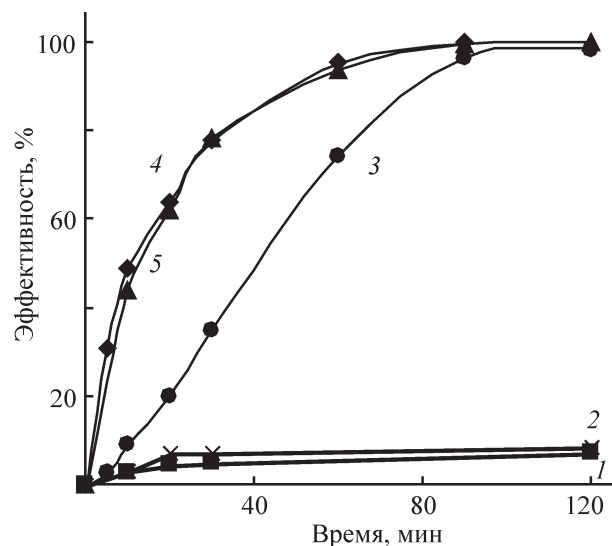


Рис. 1. Деструкция тиоцианатов в разных окислительных системах.

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 8.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^0 = 200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8, 25°C.

1 — УФ-фотолиз, 2 —  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ , 3 —  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\}$ , 4 —  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}\}$ , 5 —  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$ .

Кинетические характеристики процессов окисления тиоцианатов в различных системах  
 $[S_2O_8^{2-}] = 8.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $Fe^0 = 200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8, 25°C

| Окислительная система        | Начальная скорость реакции окисления, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | Константа скорости реакции окисления, $\times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ | Коэффициент аппроксимации линейной зависимости | Время полупревращения, мин | Эффективность, % | Синергический индекс |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|------------------|----------------------|
| УФ-фотолиз                   | 5.1                                                                                            | 0.13                                                                    | 0.81                                           | —                          | 6                |                      |
| {УФ/ $S_2O_8^{2-}$ }         | 5.7                                                                                            | 0.29                                                                    | 0.89                                           | —                          | 7                |                      |
| { $S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}$ }    | 47.9                                                                                           | 3.0                                                                     | 0.98                                           | 29.5                       | 80               |                      |
| { $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ }    | 49.5                                                                                           | 3.10                                                                    | 0.78                                           | 24.5                       | 69               |                      |
| { $S_2O_8^{2-}/Fe^0$ }       | 14.3                                                                                           | 1.8                                                                     | 0.93                                           | 59.0                       | 51               |                      |
| {УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}$ } | 71.3                                                                                           | 5.6                                                                     | 0.97                                           | 12.5                       | 94               | 1.8                  |
| {УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ } | 74.9                                                                                           | 5.1                                                                     | 0.97                                           | 10.6                       | 95               | 1.6                  |
| {УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^0$ }    | 16.3                                                                                           | 3.2                                                                     | 0.93                                           | 41.0                       | 74               | 1.7                  |

\* Время обработки 60 мин.

единений  $Fe^{3+}$  является предпочтительным, так как его растворы и соли более устойчивы при хранении и обладают меньшей коррозионной активностью [19].

Влияние концентрации  $Fe^{3+}$  и  $S_2O_8^{2-}$  на кинетику окисления тиоцианатов. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации персульфата с 5.16 до 8.6 ммоль·л<sup>-1</sup> практически не оказывает влияния на скорость и эффективность процесса окисления тиоцианатов в комбинированной системе {УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}$ } (рис. 2). Уменьшение концентрации

окислителя до 3.44 ммоль·л<sup>-1</sup> приводит к снижению константы скорости реакции окисления тиоцианатов в 1.9 раза (с  $4.97 \cdot 10^{-2}$  до  $2.86 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ) и увеличению времени их полупревращения с 13.9 до 24.2 мин.

Изменение концентрации  $Fe^{3+}$  в интервале 0.25–0.5 ммоль·л<sup>-1</sup> не оказывает существенного влияния на скорость окисления тиоцианатов в системе {УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}$ } (рис. 3). Увеличение концентрации  $Fe^{3+}$  до 0.86 ммоль·л<sup>-1</sup> приводит к росту константы скорости реакции окисления тиоцианатов в 2.7 раза

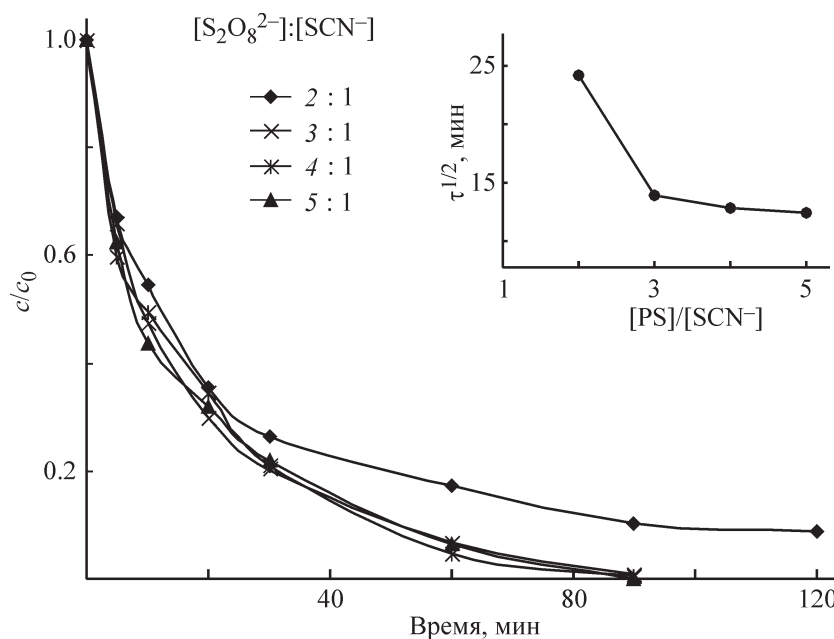


Рис. 2. Кинетика окисления тиоцианатов в комбинированной системе {УФ/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}$ } при различных мольных соотношениях  $[S_2O_8^{2-}]/[SCN^-]$ .  
 $[Fe^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8, 25°C.

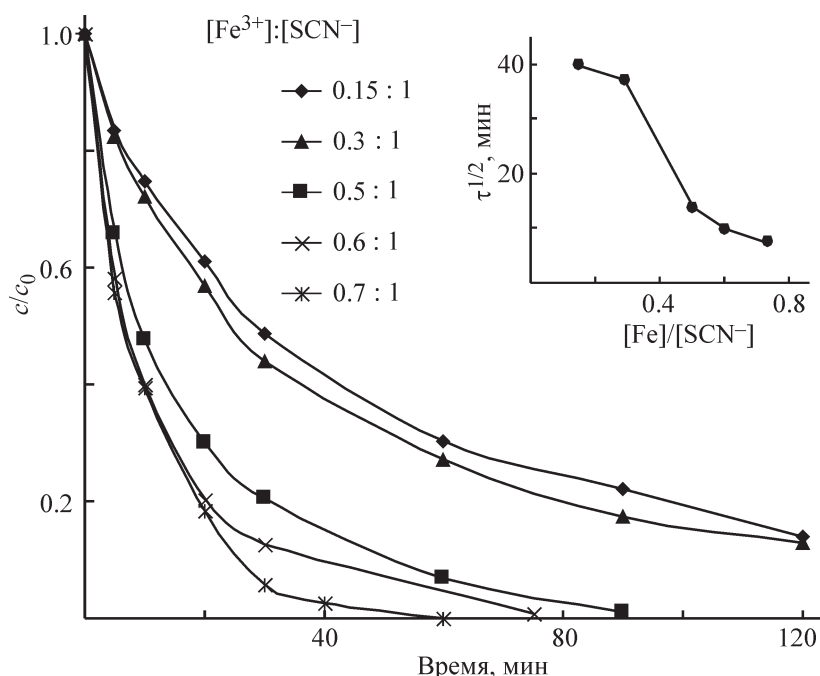


Рис. 3. Кинетика окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}\}$  при различных мольных соотношениях  $[Fe^{3+}]/[SCN^-]$ .

$[S_2O_8^{2-}] = 5.16 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8, 25°C.

(с  $1.87$  до  $4.97 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ) и снижению времени их полупревращения с  $37.1$  до  $13.9$  мин. Дальнейшее увеличение концентрации железа не оказывает столь существенного влияния на кинетику протекающего процесса.

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальными являются следующие соотношения реагирующих веществ —  $[S_2O_8^{2-}]:[SCN^-]:[Fe^{3+}] = 3:1:(0.5-0.6)$ .

**Влияние pH.** Одним из важных преимуществ персульфата перед пероксидом водорода является его меньшая чувствительность к изменению реакции среды. Экспериментально установлено, что данный параметр практически не оказывает влияния на кинетику окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}\}$  в рассмотренном диапазоне pH ( $5.8-10.0$ ) (рис. 4). При этом нужно отметить, что при добавлении реагентов в раствор происходит резкое снижение pH, раствор приобретает кроваво-красный цвет, характерный для тиоцианатных комплексов железа.

**Влияние температуры.** При воздействии естественного солнечного излучения обрабатываемые растворы, как правило, нагреваются до  $40-45^\circ\text{C}$  (в летний период), поэтому важно изучить влияние температуры на кинетику окисления тиоцианатов. При повышении температуры до  $40^\circ\text{C}$  наблюдается существенное ускорение процесса окисления тиоци-

анатов и сокращение времени, необходимого для их полной деструкции, с  $90$  до  $10$  мин (рис. 5). Энергия активации реакции окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}\}$ , рассчитанная по константам скорости реакции, составила  $86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Дополнительно проведены эксперименты без термостатирования. В этих условиях температура обрабатываемого раствора поднималась со скоростью

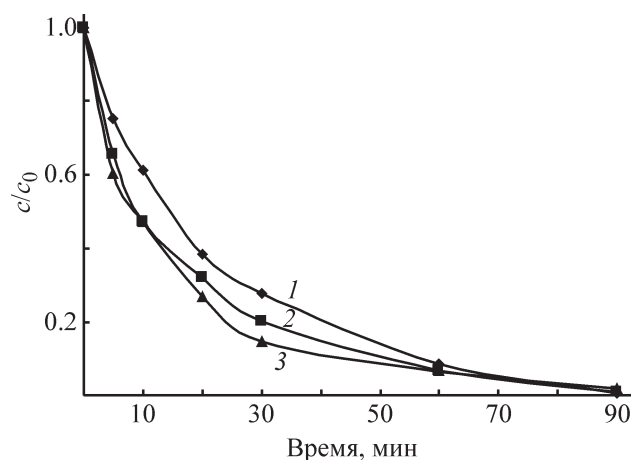


Рис. 4. Кинетика окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{УФ/S_2O_8^{2-}/Fe^{3+}\}$  при различных pH.

$[S_2O_8^{2-}] = 5.16 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , 25°C.  
pH: 1 — 10, 2 — 5.8, 3 — 7.0.

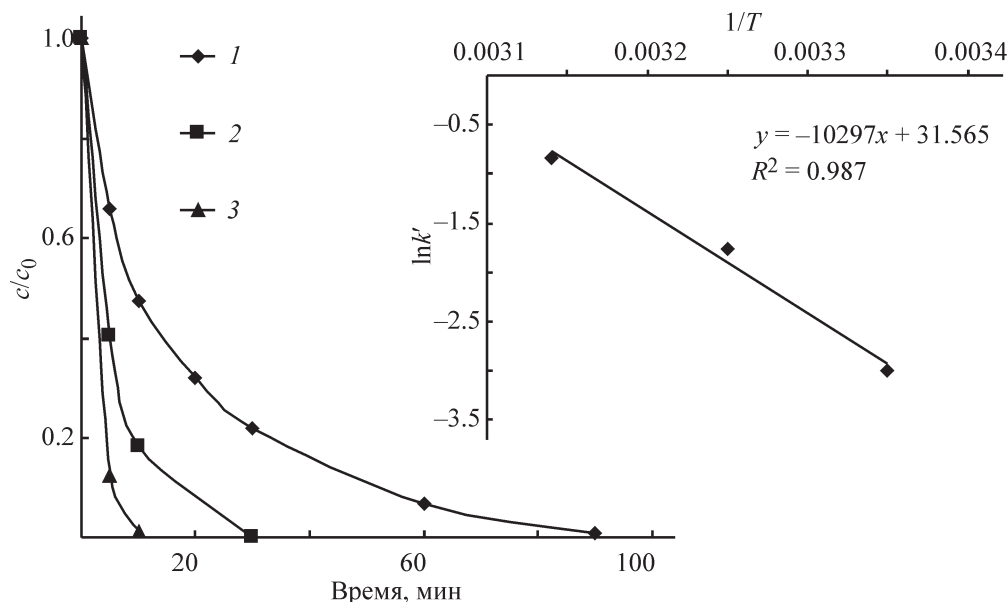


Рис. 5. Кинетика окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  при разных температурах.  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5.16 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8.  $T$  (°C): 1 — 25, 2 — 30, 3 — 40.

0.5 град·мин<sup>-1</sup> от теплового излучения ксеноновой лампы (рис. 6). Кинетическая кривая окисления тиоцианатов в системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  практически совпадает с полученной при 30°C (в условиях термостатирования), и в течение 30 мин происходит полная конверсия тиоцианатов (рис. 5).

**Выявление роли активных форм кислорода.** Константы скорости реакций взаимодействия тиоцианатов с сульфатными анион-радикалами и с гидроксильными радикалами близки и составляют  $5.2 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1.1 \cdot 10^{10} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно [20, 21]. Для выявления роли активных форм кислорода при окислении тиоцианатов в комбинированной системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  проведены эксперименты с добавлением «ловушек» радикалов — ингибиторов радикальных реакций — метилового и *трет*-бутилового спиртов. Константа взаимодействия метанола с гидроксильными радикалами составляет  $(1.2\text{--}2.8) \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ , с сульфатными анион-радикалами —  $(1.6\text{--}7.7) \cdot 10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$  [22]. Константа взаимодействия *трет*-бутанола с гидроксильными радикалами составляет  $(3.8\text{--}7.6) \cdot 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ , с сульфатными анион-радикалами —  $(4.0\text{--}9.1) \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$  [22]. Таким образом, метанол будет одновременно реагировать как с гидроксильными радикалами, так и с сульфатными анион-радикалами, в то время как *трет*-бутанол в первую очередь — с гидроксильными радикалами. Так как константы скоростей реакций взаимодействия метанола и *трет*-бутанола с рассматриваемыми радикалами ниже, чем у тиоцианатов,

концентрацию спиртов в растворе брали с большим избытком по отношению как к окислителю, так и к тиоцианатам.

Экспериментально установлено, что при добавлении метанола эффективность окисления тиоцианатов снизилась на 31% при 90 мин экспозиции, а *трет*-бутанола — на 12% (рис. 7). Полученные результаты свидетельствуют о том, что окисление тиоцианатов в комбинированной системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  протекает по сложному ион-радикальному механизму с участием как гидроксильных радикалов, так и сульфатных анион-радикалов.

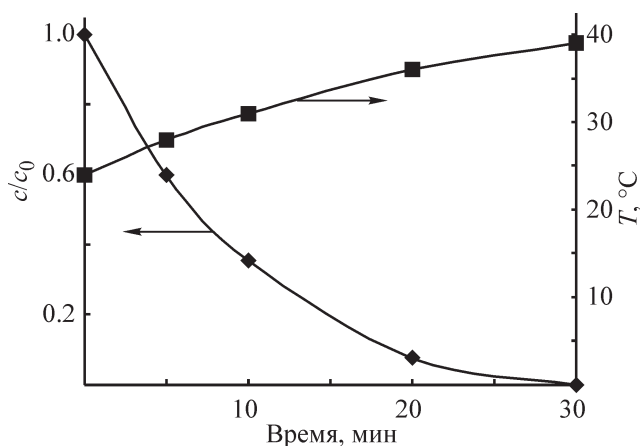


Рис. 6. Кинетика окисления тиоцианатов в системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  без термостатирования.  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5.16 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8.

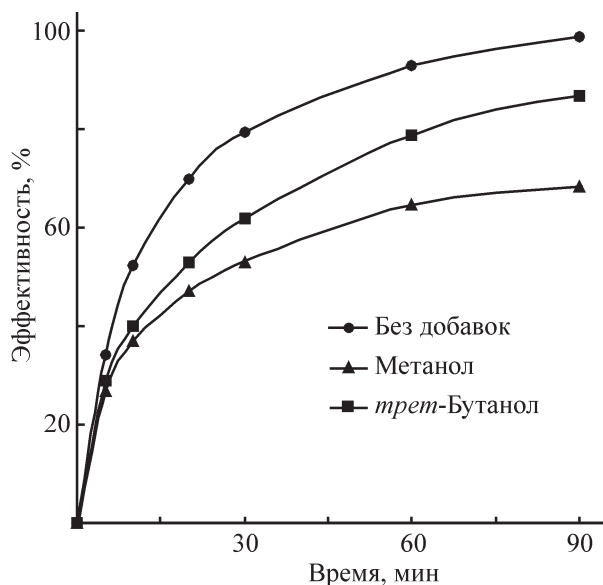


Рис. 7. Эффективность окисления тиоцианатов в системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$  в присутствии ингибиторов радикальных реакций.

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5.16 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}] = 400 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ , pH 5.8, 25°C.

### Выводы

Дополнительное облучение квазисолнечным светом ведет к существенной интенсификации процессов окисления тиоцианатов в железо-персульфатных системах и возникновению синергических эффектов. Степень конверсии и скорость окисления тиоцианатов в рассмотренных окислительных системах изменяется в ряду  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\} \approx \{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}\} > \{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\} > \{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}\} > \{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\} > \{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0\} \gg \{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ . Установлены оптимальные условия для полного окисления тиоцианатов в комбинированной системе  $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{3+}\}$ : pH 5.8–10.0, соотношение реагирующих веществ  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{SCN}]:[\text{Fe}^{3+}] = 3:1:(0.5-0.6)$ . При этом реализуется сопряженный ион-радикальный механизм с участием генерируемых *in situ* активных форм кислорода, преимущественно гидроксильных радикалов и сульфатных анион-радикалов.

### Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Бурятия (проект РФФИ-РБ № 18–48–030005) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования

Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0339-2019-0005).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Батоева Агния Александровна, д.т.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7829-1467>.

Сизых Марина Романовна, к.т.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2628-3398>.

Мункоева Варвара Анатольевна, инж., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5762-3087>.

### Список литературы

- [1] Douglas Gould W., King M., Mohapatra B. R., Cameron R. A., Kapoor A., Koren D. W. A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents // *Minerals Eng.* 2012. V. 34. P. 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.04.009>
- [2] Bhunia F., Saha N. C., Kaviraj A. Toxicity of thiocyanate to fish, plankton, worm, and aquatic ecosystem // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2000. V. 64. P. 197–204. <https://doi.org/10.1007/s001289910030>
- [3] Dash R. R., Gaur A., Balomajumder Ch. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 163. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.051>
- [4] Ryu B.-G., Kim J., Yoo G., Lim J.-T., Kim W., Han J.-I., Yang J.-W. Microalgae-mediated simultaneous treatment of toxic thiocyanate and production of biodiesel // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 158. P. 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.128>
- [5] Huang Y., Hou X., Liu S., Ni J. Correspondence analysis of bio-refractory compounds degradation and microbiological community distribution in anaerobic filter for coking wastewater treatment // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 304. P. 864–872. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.142>
- [6] Oulego P., Collado S., Laca A., Díaz M. Iron (II) as catalyst for thiocyanate wet oxidation: Mechanism and modelization // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 813–822. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.021>
- [7] Miklos D. B., Remy C., Jekel M., Linden K. G., Drewes J. E., Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment — A critical review // *Water Res.* 2018. V. 139. P. 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- [8] Sharma A., Ahmad J., Flora S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of

- transformation products // *Environ. Res.* 2018. V. 167. P. 223–233. doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010
- [9] Matzek L. W., Carter K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review // *Chemosphere*. 2016. V. 151. P. 178–188. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055
- [10] Garkusheva N., Matafonova G., Tsenter I., Beck S., Batoev V., Linden K. Simultaneous atrazine degradation and *E. coli* inactivation by simulated solar photo-Fenton-like process using persulfate // *J. Environ. Sci. Health. Part A*. 2017/ V. 52. P. 849–855. https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1312188
- [11] Khandarkhaeva M. S., Batoeva A. A., Aseev D. G., Sizykh M. R., Tsydenova O. V. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017. V. 137. P. 35–41. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.013
- [12] Xie P., Zhang L., Chen J., Ding J., Wan Y., Wang S., Wang Z., Zhou A., Ma J. Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation // *Water Res.* 2019. V. 149. P. 169–178. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.078
- [13] Хандархаева М. С., Батоева А. А., Асеев Д. Г., Сизых М. Р. Фотоактивация процесса окисления *n*-хлорфенола в водных растворах // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 5. С. 1420–1426. https://doi.org/10.1134/S1070427215100080 [Khandarkhaeva M. S., Batoeva A. A., Aseev D. G., Sizykh M. R. Photoactivation of the oxidation process of para-chlorophenol in aqueous solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. P. 1605–1611. https://doi.org/10.1134/S1070427215100080].
- [14] Lahti M., Vilpo J., Hovinen J. Spectrophotometric determination of thiocyanate in human Saliva // *J. Chem. Educ.* 1999 V. 76. N 9. P. 1281–1282. https://doi.org/10.1021/ed076p1281
- [15] Kusic H., Peternel I., Ukic S., Koprivanac N., Bolanca T., Papic S., Bozic A. L. Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 172. P. 109–121. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.076
- [16] Song Y., Fang G., Zhu Ch., Zhu F., Wu S., Chen N., Wu T., Wang Y., Gao J., Zhou D. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An *in situ* pilot-scale study // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 355. P. 65–75. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.126
- [17] Santos-Juanes L., García Einschlag F. S., Amat A. M., Arques A. Combining ZVI reduction with photo-Fenton process for the removal of persistent pollutants // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 310. N 2. P. 484–490. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.114
- [18] Budaev S. L., Batoeva A. A., Tsybikova B. A. Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. P. 1907–1911. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.010
- [19] Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987. С.108.
- [20] Neta P., Huie R. E., Ross A. B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V.17. N 3. P. 1027–1284. https://doi.org/10.1063/1.555808
- [21] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ ) in aqueous solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 513. P. 513–886. https://doi.org/10.1063/1.555805
- [22] Liang H. Y., Zhang Y.-G., Huang S.-B., Hussain I. Oxidative degradation of *p*-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 218. P. 384–391. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.093