

УДК 544.526.5

DOI: 10.15372/ChUR2024571

EDN: SRBEAO

## Исследование эффективности фотокаталитических процессов при окислении модельных органических загрязнителей в растворах природных вод

А. В. ЗАЙЦЕВ, В. П. ШЕСТЕРКИН, Н. М. ШЕСТЕРКИНА, Д. В. АНДРЕЕВА, К. В. ИОНКИН

*Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН,  
Хабаровск, Россия**E-mail: alex-im@mail.ru*

(Поступила 13.12.2023; после доработки 14.01.2024, принята к печати 25.03.2024)

### Аннотация

Исследовано влияние основных гидрохимических показателей, ионного и элементного состава природных вод с разной антропогенной нагрузкой на эффективность фотокаталитических процессов при окислении модельных органических загрязнителей: азокраситель (метилловый оранжевый (МО)), фенотиазиновый краситель (метиленовый синий (МС)). Методами химического анализа, масс-спектрографии с индуктивно связанной плазмой и спектрофотометрии проведены сравнительные исследования качества вод двух малых рек в период с апреля по октябрь 2023 г., расположенных в границах г. Хабаровска (Красная Речка) и за его пределами (р. Половинка). Показано, что наибольшие концентрации ( $>5$  мг/дм<sup>3</sup>) наблюдались для ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и элементов (Na, Ca) в реках, дренирующих городские (крупные автомагистрали, промышленные предприятия, жилые кварталы) и пригородные (сельхозугодья, дачные участки) территории. Проведено сравнение эффективности фотокаталитической деструкции анионного (МО) и катионного (МС) модельных загрязнителей, растворенных в водных средах: дистиллированной воде; воде из малых рек; в дистиллированной воде в присутствии ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Оценено время фотодеструкции при значении степени превращения модельных загрязнителей, равной 90 %, на завершающей стадии фотокаталитического эксперимента. Оценена степень снижения эффективности фотокаталитических процессов при проведении экспериментов в водах из малых рек относительно эксперимента в дистиллированной воде. Показано, что продолжительность фотодеструкции проб из реальных водоемов (при степени превращения загрязнителя 90 %) увеличивается по сравнению с экспериментом в дистиллированной воде в 4.8–7.3 раза (МС) и 1.9–4.7 раза (МО) для проб из Красной Речки, в 3.7–6.3 раза (МС) и 1.1–2.2 раза (МО) из р. Половинки. Разброс значений обусловлен сезонностью отбора проб.

**Ключевые слова:** фотокатализ, водоочистка, ионный состав, малые реки

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с нарастанием объемов промышленного производства остро встает проблема нарушения стабильности водных экосистем Земли [1]. Регулярные неконтролируемые промышленные сбросы опасных орга-

нических соединений в совокупности с различными техногенными катастрофами нередко становятся причинами длительной непригодности воды и почв для сельскохозяйственной деятельности, учащению случаев онкологических заболеваний и увеличению общих экологических рисков для среды обитания животных и

человека [2]. Несоблюдение норм природоохранного законодательства, касающегося рационального и безопасного использования водных ресурсов, зачастую приводит к их загрязнению различными типами опасных веществ: красителей [3], антибиотиков [4], частиц микропластика [5], нефтепродуктов [6], тяжелых металлов [7]. Значительные усилия современных научных исследований направлены на поиски новых эффективных и недорогих методов, позволяющих обезвреживать токсичные соединения и снижать экологическую нагрузку на водные объекты [8]. В связи с этим в последние десятилетия не ослабевают интерес к исследованию фотокаталитической очистки воды от токсичных органических загрязнителей на полупроводниковых материалах (фотокатализаторах) под действием ультрафиолетового света и видимого диапазона спектра (специализированные лампы/солнечное излучение) [9, 10]. Перспективы использования данного метода связаны с высокой экономической эффективностью водоочистки при использовании энергии солнечного излучения [9], а также с конструкционной простотой фотокаталитических водоочистных установок [11]. Сущность метода фотокаталитической очистки воды от органических загрязнителей сводится к способности фотокатализаторов эффективно преобразовывать энергию светового (солнечного) излучения в энергию химического взаимодействия (фотокаталитические процессы). В результате такого перераспределения энергии фотокатализатор может генерировать в водной среде высокорекреационные частицы (гидроксил-радикал, атомарный кислород, супероксид анион-радикал), которые способны эффективно разрушать органические молекулы загрязнителей [12].

Фотокаталитические процессы и основанные на них технологии, применительно к разрушению органических загрязнителей в водной среде, интенсивно исследуются в течение последних 10–15 лет [9]. В результате проведенных научных изысканий по данному вопросу был выявлен ряд проблем, сдерживающих широкое внедрение фотокаталитического метода деструкции органических загрязнителей в бытовые и промышленные системы водоочистки. К наиболее важным проблемам можно отнести:

1. Большое разнообразие созданных фотокаталитических материалов, различающихся по элементному и фазовому составу, которые с разной эффективностью разрушают различные органические загрязнители в водной среде [13].

2. Индивидуальность и стохастичность путей распада и временных промежутков фотоокис-

ления конкретного органического загрязнителя [13–15], а также возможная высокая токсичность продуктов фотокаталитического окисления [16].

3. Противоречивость и недостаточная информативность научно-технических данных о влиянии растворенных в воде примесей, природного или антропогенного происхождения, на эффективность фотокаталитических процессов.

4. Отсутствие стандартизации [17] или устаревшие нормы (ISO 10678:2010) по проведению как фотокаталитических экспериментов, так и контроля качества вод после фотокаталитической водоочистки.

На начальном этапе одним из подходов к комплексному решению указанных проблем может быть проведение исследований по определению влияния компонентов природных и антропогенных вод на эффективность фотокаталитических процессов при использовании общепринятых (модельных) фотокатализаторов и органических загрязнителей. Диоксид титана в форме анатаза признан одним из наиболее эффективных фотокатализаторов и часто используется в качестве эталона сравнения при изучении фотокаталитических процессов, а также успешно применяется в коммерческих и промышленных установках по очистке воды от органических загрязнителей [18]. Существование большого количества органических соединений, способных растворяться в воде и оказывать негативное воздействие на живые организмы, а также сложность и индивидуальность методик определения концентраций данных соединений, мотивировали исследователей к использованию модельных органических загрязнителей при изучении фотокаталитических процессов. В качестве модельных загрязнителей наиболее часто используются два органических вещества [13] с приблизительно одинаковыми молекулярными массами и элементным составом, диссоциирующих в воде на положительный органический катион – метиленовый синий (МС) и отрицательный органический анион – метиловый оранжевый (МО). Одним из главных преимуществ указанных модельных загрязнителей является простота оценки их концентрации спектрофотометрическими методами [19] и высокая чувствительность к воздействию фотокаталитических процессов.

Фотокаталитическую стадию принято относить к финишной стадии водоочистки в различных системах водоподготовки [12, 18, 20, 21], требующей предварительного удаления из очи-

щаемой воды различных растворимых и нерастворимых примесей. Предварительная фильтрация нерастворимых примесей вносит незначительный вклад в экономическую составляющую фотокаталитических систем водоподготовки вследствие широкого ее применения в традиционных системах водоочистки. Однако предварительное удаление из очищаемой воды растворенных примесей (органические и неорганические ионы) может приводить к большим экономическим затратам на использование дополнительных реагентов и конструкционному усложнению очистных сооружений, нивелируя преимущества фотокаталитических систем водоочистки. Большая часть систем водоподготовки потребляет воду из естественных источников (реки, водохранилища, крупные озера), испытывающих различную антропогенную нагрузку. Известно, что гидрохимические показатели, качественный и количественный состав органических компонентов в водах малых рек, дренающих городские агломерации, являются важнейшими показателями при экологическом мониторинге антропогенного фактора в пределах их бассейнов [22]. Техногенное воздействие на водные объекты зачастую приводит к повышению концентрации различных соединений в ионных формах ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), тяжелых металлов (растворенных и коллоидных форм), поверхностно-активных веществ (ПАВ) и т. д. [23–26]. В свою очередь, вода из естественных источников также характеризуется наличием широкого спектра растворенных в ней ионных соединений. К наиболее часто встречаемым ионам в природных водах можно отнести  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  [27, 28]. Фотокаталитические процессы в водной среде включают в себя несколько последовательно и параллельно протекающих ионных и свободнорадикальных химических реакций [13, 20], обуславливающих общую эффективность фотокисления. Введение в фотокаталитическую систему дополнительных компонентов в виде растворенных в воде ионов может как повысить, так и снизить общую эффективность воздействия на молекулу органического загрязнителя. Полученные в модельных экспериментах научные знания о влиянии растворенных в воде примесей на эффективность фотокаталитических процессов впоследствии могут быть учтены при проектировании систем водоподготовки, предусматривающих очистку вод с различным качественным и количественным составом органических компонентов от конкретных

органических загрязнителей, что является актуальным для развития метода фотокаталитической водоочистки.

Цель данной работы – исследование эффективности фотокаталитических процессов при окислении модельных органических загрязнителей в водах с различным содержанием органических компонентов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение химического состава вод с разной степенью антропогенной нагрузки проводилось путем отбора проб из двух малых рек – Красной Речки (р. Красная) и Половинки (р. Половинка) – в пределах и за пределами территории г. Хабаровска в период с апреля по октябрь 2023 г. Химический анализ, включающий качественный и количественный ионный состав, определение перманганатной окисляемости (ПО), содержание нефтепродуктов (НП) и анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ), осуществлялся по общепринятым при гидрохимических исследованиях методикам [29]. Определение мутности проводили с помощью микропроцессорного портативного турбидиметра HI 93703 (Hanna Instruments, Германия). Измерение pH/удельной электропроводности (УЭП) осуществляли при использовании кондуктометра SG3 SevenGO (Mettler-Toledo, США). Концентрации элементов (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, P, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Cd, Pb, Cu, Zn, As, V, Mo, Se, Sb) определяли методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICP-MS Elan 9000 (Perkin-Elmer, США).

Оценку специфики распределения категорий земель и ее соответствия структуре территории проводили в программной среде ArcGIS 10.5 путем составления карты землепользования для бассейнов исследуемых рек с детализацией, соответствующей масштабу 1 : 100 000 и 1 : 200 000. Исходными материалами для карты землепользования послужили тематические и топографические карты различного масштабного ряда и данные дистанционного зондирования земли высокого пространственного разрешения. На основе указанных данных составлена легенда карты землепользования, проанализирована репрезентативность существующей системы землепользования в пределах бассейнов рек Красная и Половинка.

Фотокаталитическая активность исследовалась с использованием модельных органических загрязнителей – метиленовый синий (ТУ 2463-044-

05015207-97), метиловый оранжевый (ТУ 6-09-5171-84), а также фотокатализатора – диоксида титана марки Aeroxide → P25 (Acros Organics). Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  вносились в модельные фотокаталитические растворы посредством растворения гидрокарбоната натрия (ГОСТ 4201-79), сульфата натрия (ГОСТ 4166-76) и хлорида натрия (ГОСТ 4233-77) для достижения концентраций (по кристаллическому веществу) – 10, 100 мг/дм<sup>3</sup>. Перед каждым фотокаталитическим экспериментом устанавливали сорбционно-десорбционное равновесие в течение 1 ч для каждого органического загрязнителя. Исходная молярная концентрация модельных органических загрязнителей составляла 40 мкмоль/дм<sup>3</sup>, что соответствовало массовым концентрациям МС и МО – 12.8 и 13.1 мг/дм<sup>3</sup>. Объем исследуемого фотокаталитического раствора составлял 100 мл, а масса порошка фотокатализатора – 5 мг. Перемешивание исследуемого раствора осуществлялось с помощью магнитной мешалки (200 об/мин). Исследование оптических спектров поглощения, темновой/сорбционной, световой стадий фотоокисления, а также саморазложения модельных органических загрязнителей, осуществляли с помощью спектрофотометра UV-1240 (Shimadzu Corporation, Япония) при длинах волн 664 и 464 нм для МС и МО соответственно. Световую фотокаталитическую стадию проводили под излучением в диапазоне 320–850 нм со средней плотностью мощности 800 Вт/м<sup>2</sup> при использовании лампы AquaArc HIS-TD 150W/10K (Havells-Sylvania, Китай). Плотность мощности источника излучения измеряли с помощью тестера SM206 (Solar Power Metter, Китай). Фотокаталитический эксперимент проводился при 22±2 °С в шестикюветной вращающейся под источником излучения установке, что позволяло осуществлять трехкратное повторение каждого эксперимента с минимальной погрешностью. Дистиллированная вода для сравнительных исследований фотокаталитических процессов была получена на установке “УПВА-5-1”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Теоретические аспекты и проблемы метода фотокаталитической водоочистки

Фотокаталитический процесс разрушения органической молекулы в водной среде (дистиллированная вода) характеризуется несколькими последовательно и параллельно идущими этапами:

1. Генерация электрон-дырочных пар под действием светового излучения и перераспределение данных носителей заряда по поверхности фотокаталитической частицы (кристаллической решетки) согласно уравнению (1).

2. Взаимодействие растворенного в воде атмосферного кислорода с фотовозбужденными электронами и образованием супероксид анион-радикала согласно уравнению (2).

3. Диссоциация молекул воды до протона водорода и гидроксид иона с последующим его взаимодействием с фотодыркой ( $h^+$ ) и образованием гидроксил-радикала согласно уравнению (3).

4. Диссоциация молекулы органического вещества в водной среде в зависимости от строения молекулы с образованием катиона или аниона органической части молекулы согласно уравнению (4).

5. Адсорбция органической молекулы (иона) на поверхности фотокатализатора и ее деструкция под действием  $h^+$  согласно уравнению (5).

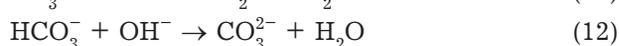
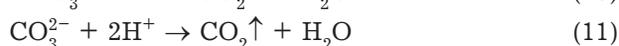
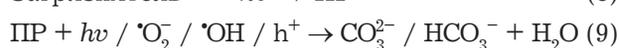
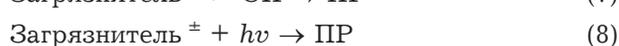
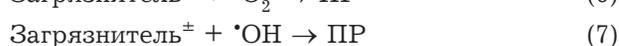
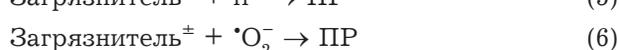
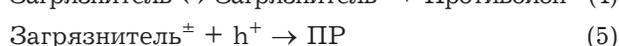
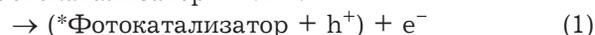
6. Деструкция органического иона под действием гидроксил-радикала и супероксид анион-радикала согласно уравнениям (6, 7).

7. Фотолиз (саморазложение) органического иона под действием фотостимулирующего излучения до продуктов распада (ПР) согласно уравнению (8).

8. Поэтапное взаимодействие продуктов распада со всеми генерируемыми фотокатализатором высокорреакционными частицами до конечных продуктов (вода и углекислый газ) в соответствии с уравнением (9).

9. Накопление ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) или их удаление в виде углекислого газа в зависимости от рН фотокаталитического раствора в соответствии с уравнениями (10–12).

Фотокатализатор +  $h\nu \rightarrow$



Согласно представленным уравнениям (1–12) большинство взаимодействий между частицами

происходит в ионной форме. Соответственно, наличие в очищаемой воде дополнительных соединений в ионных формах может приводить к снижению эффективности протекания основных фотокаталитических процессов (4–12). Известно, что с увеличением общей минерализации (наличие соединений в ионной форме) снижается растворимость атмосферного кислорода в водном растворе. Данная закономерность применительно к фотокаталитическим процессам может снижать эффективность реакций (2, 6, 9). С другой стороны, имеется множество соединений органической и неорганической природы, вовлечение которых в фотокаталитические процессы способно давать различные эффекты, например:

1) поглощать кванты электромагнитного излучения, экранируя поверхность фотокатализатора (нитрит-анион);

2) покрывать поверхность фотокатализатора мономолекулярными пленками (ПАВ);

3) конкурировать с органическим загрязнителем за фотоокислительный потенциал (НП);

4) смещать рН фотокаталитического раствора в кислую или щелочную среду (гидрокарбонат-анион);

5) образовывать комплексные/координационные соединения с органическим загрязнителем (ионы металлов);

6) образовывать коллоидные взвеси при фотоокислении, вызывая затемнение фотокаталитического раствора (ионы металлов);

7. сорбировать органический загрязнитель (коллоиды природных минералов).

Таким образом, технологическая стадия фотокаталитической водоочистки должна включать в себя следующие этапы: сезонные исследова-

ния диапазонов концентраций органоминеральных компонентов очищаемых вод; выявление примесей равных или больших по концентрации относительно конкретного органического вещества и оценку их влияния на эффективность фотоокисления загрязнителя в модельных условиях; удаление или снижение количества найденных примесей в зависимости от их влияния на процесс фотоокисления; фотокаталитическое разрушение органического загрязнителя с выходным контролем качества водоочистки.

#### Гидрохимические исследования

Отбор проб воды для фотокаталитических исследований осуществлялся из малых рек, дренирующих территорию г. Хабаровска (р. Красная) и территорию за пределами административной границы города (р. Половинка). Согласно проведенному ранжированию земель (табл. 1) и картографической оценке площадей бассейнов исследуемых малых рек (рис. 1) выявлено, что площадь дренируемой территории р. Красная вдвое превышает площадь водосбора р. Половинка. Исследуемые малые реки впадают в крупную реку Амур, а места отбора проб выбраны вблизи устьев рек для учета интегрального воздействия антропогенных факторов на химический состав их вод (см. рис. 1). Показано, что большую часть площади дренируемых земель занимают лесные земли (61 и 93 % у рек Красная и Половинка соответственно).

Основное антропогенное воздействие на р. Половинку могут оказывать сельскохозяйственные земли, автодорога и поселок с преимущественно малоэтажной застройкой. На химический со-

ТАБЛИЦА 1

Ранжирование земель, дренируемых исследуемыми малыми реками

Категория земель	р. Красная		р. Половинка	
	Площадь, га	Доля занимаемой площади, %	Площадь, га	Доля занимаемой площади, %
Промышленно-складские территории	394	3.7	9	0.17
Промышленно-утилизационные	64	0.6	–	–
Высотная застройка	267	2.5	11	0.22
Малоэтажная застройка	545	5.1	123	2.51
Дачные участки	1722	16.2	24	0.5
Сельскохозяйственные земли	400	3.8	159	3.3
Открытые пространства (пустыри, редколесья)	607	5.7	5	0.1
Лесные земли	6495	61.0	4534	93.1
Дорожное покрытие	144	1.4	5	0.1
Бассейн реки	10 638	100	4870	100

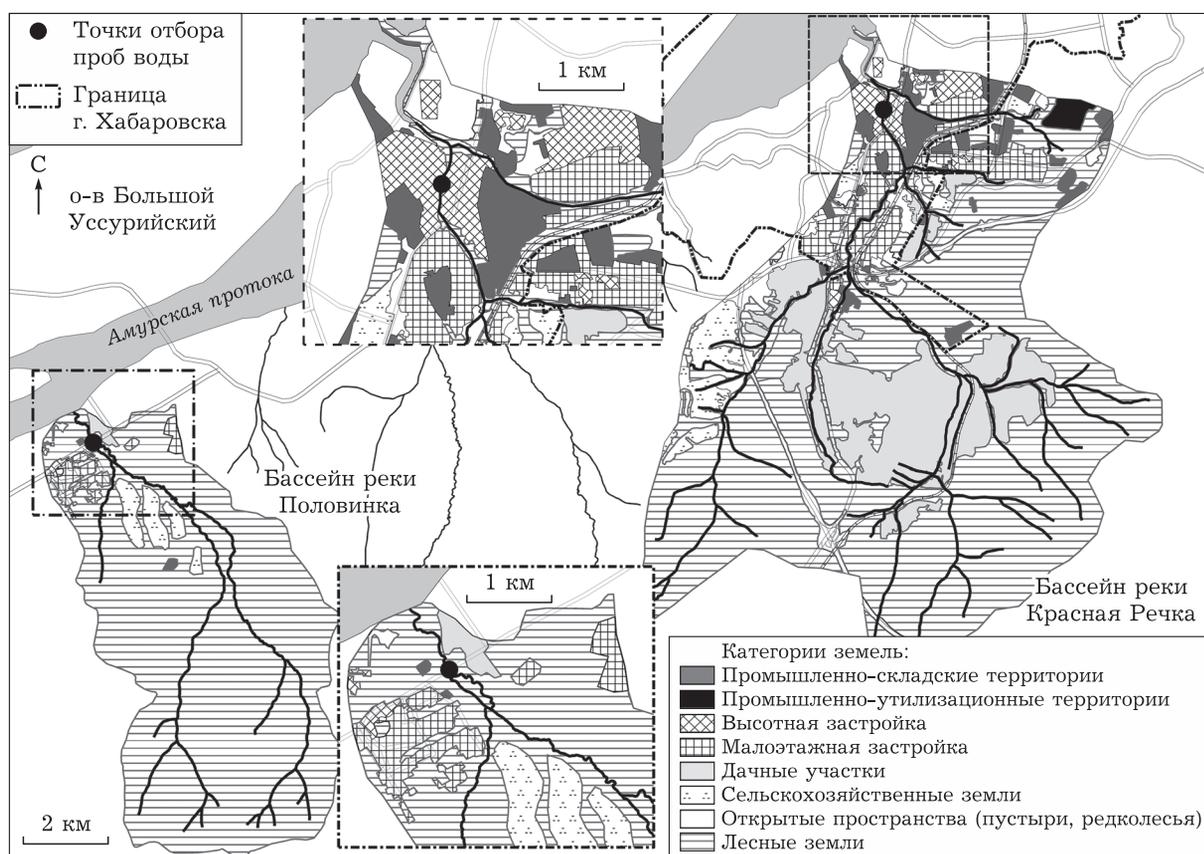


Рис. 1. Карта землепользования бассейнов рек – Красная речка и Половинка – относительно территории г. Хабаровска.

став воды р. Красной, дренирующей одну из промышленных частей г. Хабаровска, наибольшее антропогенное влияние могут оказывать находящиеся на ее водосборе жилые массивы, разветвленная сеть автодорог, дачные и сельскохозяйственные земли (см. табл. 1). Проведенные гидрохимические исследования проб воды из малых рек по совокупности изученных показателей качества подтвердили большую антропо-

генную нагрузку на р. Красную по сравнению с р. Половинкой (табл. 2, рис. 2, а, б). Сравнительный анализ основных показателей проведен в условиях разной водности и разных погодных условий. Известно, что для применения фотокаталитического метода водоочистки к реальным водным стокам необходимыми условиями являются: высокая солнечная активность ( $800-1500 \text{ Вт/м}^2$ ), низкая мутность воды, поло-

ТАБЛИЦА 2

Значения гидрохимических показателей исследуемых вод

Месяц отбора проб	Показатель			Показатель		
	р. Красная			р. Половинка		
	рН	УЭП, мкСм/см	Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	рН	УЭП, мкСм/см	Мутность, мг/дм <sup>3</sup>
Апрель	7.3	99.1	64.33	6.6	31.2	24.94
Май	7.6	117.9	8.47	6.9	29.4	0.28
Июнь	7.5	261.0	1.61	7.0	35.7	0.98
Июль	6.8	250.0	11.88	7.5	47.6	22.41
Август	7.4	262.0	9.88	6.6	44.7	20.66
Сентябрь	7.0	275.0	12.3	6.4	37.3	11.66
Октябрь	7.5	239.0	10.52	7.1	42.3	6.62

Примечание. 1. Для дистиллированной воды: рН 5.79, УЭП 3.5 мкСм/см, мутность 0 мг/дм<sup>3</sup>.  
2. УЭП – удельная электропроводность.

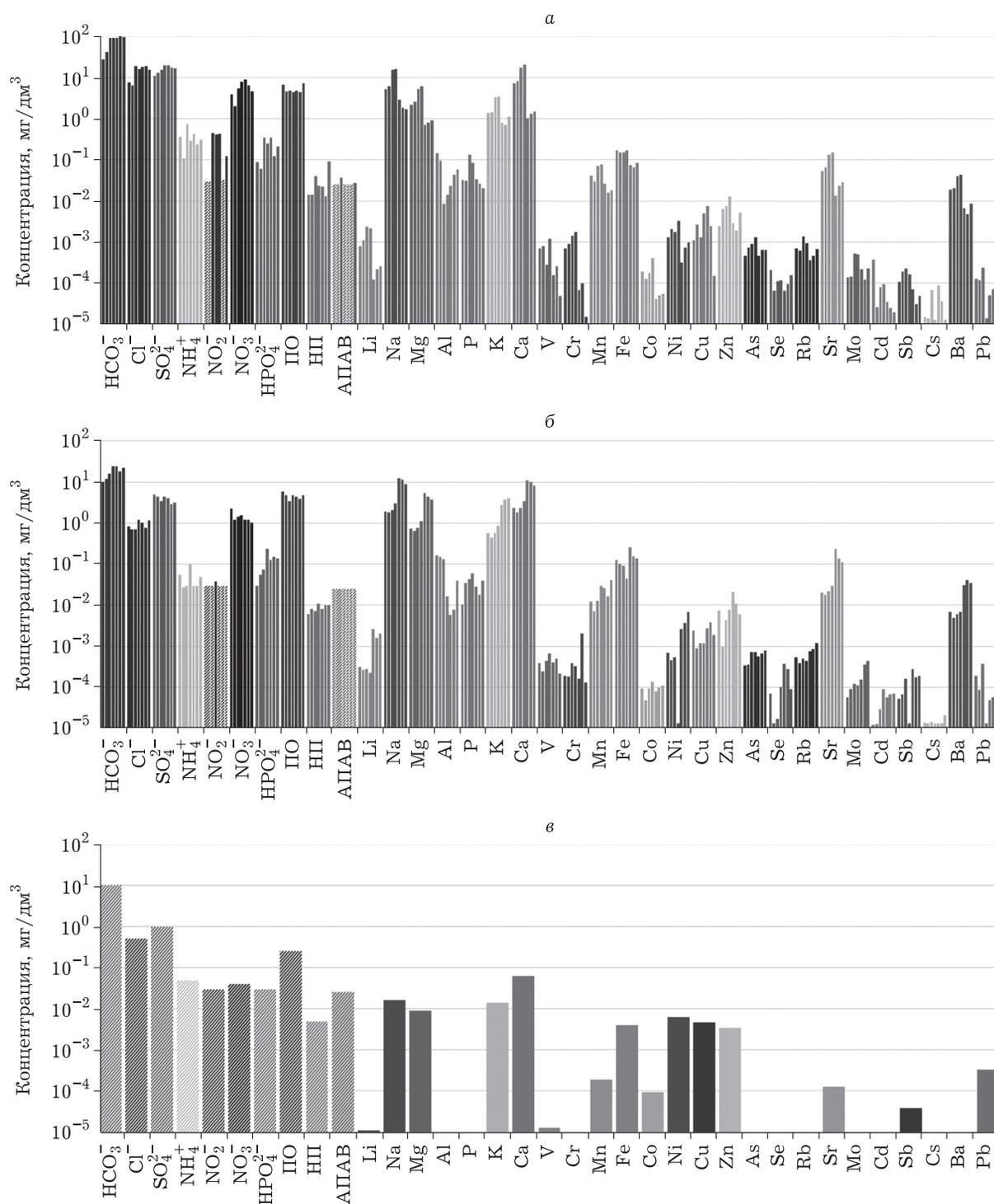


Рис. 2. Ионный, элементный и органо-минеральный состав водных проб по данным фотокаталитических экспериментов: а – р. Красная; б – р. Половинка; в – дистиллированная вода. ПО – перманганатная окисляемость; НП – нефтепродукты; АПАВ – анионогенные поверхностно активные вещества.

жительная температура воды ( $t_w$ ) и окружающей среды ( $t_a$ ).

Для проведения фотокаталитических экспериментов в географических широтах г. Хабаровска наиболее благоприятен весенне-летне-осенний период. В связи с этим пробы воды из

малых рек для гидрохимических и фотокаталитических исследований отбирались один раз в месяц с апреля по октябрь 2023 г. со специально выбранными погодными условиями: 17 апреля – ясная погода ( $t_w = 4$  °C,  $t_a = 8$  °C), окончание периода схода ледяного покрова, высокий уро-

вень воды, отбор проб через 6 сут после осадков; 14 мая – малооблачная погода ( $t_w = 11$  °С,  $t_a = 21$  °С), средний уровень воды, отбор проб через 5 сут после осадков; 13 июня – пасмурная погода ( $t_w = 16$  °С,  $t_a = 23$  °С), низкий уровень воды, отбор проб через 1 сут после осадков; 16 июля – пасмурно, дождь ( $t_w = 15$  °С,  $t_a = 22$  °С), низкий уровень воды, отбор проб во время дождя; 9 августа – ясная погода ( $t_w = 16$  °С,  $t_a = 25$  °С), низкий уровень воды, отбор проб через 15 сут после осадков; 17 сентября – ясная погода ( $t_w = 14$  °С,  $t_a = 20$  °С), низкий уровень воды, отбор проб через 3 сут после осадков; 15 октября – пасмурная погода ( $t_w = 10$  °С,  $t_a = 16$  °С), низкий уровень воды, отбор проб через 1 сут после осадков. Одна из главных задач гидрохимических исследований в текущей работе состоит в определении диапазонов концентраций растворенных в воде органоминеральных примесей и величин основных гидрохимических показателей, которые могут влиять на эффективность фотокаталитической водоочистки в разные периоды водности рек при разных погодных условиях. Согласно сравнительным данным (см. рис. 2 и табл. 2) показано, что:

1) ни в одной из малых рек значения исследуемых показателей не превышали предельно-допустимые концентрации (ПДК) для вод культурно-бытового назначения (ГН 2.1.5.689-98);

2) наибольшие значения концентраций (до 100 мг/дм<sup>3</sup>) исследуемых органоминеральных показателей наблюдались в воде из р. Красной;

3) исследуемые концентрации органоминеральных примесей в р. Половинке не превышали 20 мг/дм<sup>3</sup> и по большому числу показателей были в 2–5 раз меньше, чем в р. Красной;

4) наибольшие значения концентраций (>1 мг/дм<sup>3</sup>) исследуемых анионов наблюдались для гидрокарбонат- (10–98 мг/дм<sup>3</sup>), хлорид- (0.7–19 мг/дм<sup>3</sup>), нитрат- (1.0–8.9 мг/дм<sup>3</sup>) и сульфат- (2.9–20 мг/дм<sup>3</sup>) анионов;

5) наибольшие значения концентраций (>1 мг/дм<sup>3</sup>) среди исследуемых элементов наблюдались для натрия (1.6–16 мг/дм<sup>3</sup>), калия (0.4–4.1 мг/дм<sup>3</sup>), магния (0.7–6.1 мг/дм<sup>3</sup>), кальция (1.0–20 мг/дм<sup>3</sup>);

6) концентрация органического вещества (ОВ) в воде исследуемых рек по величине ПО находилась в диапазоне 3.4–7.3 мг/дм<sup>3</sup>;

7) отдельные представители органических веществ (НП и АПАВ), способные оказывать влияние на фотокаталитические процессы, практически отсутствовали в исследуемых малых ре-

ках или их концентрация была ниже предела обнаружения используемых методик;

8) наибольшие значения мутности (до 64 мг/дм<sup>3</sup>) наблюдались в период схода ледяного покрова (апрель) и, вероятно, связаны со смывом талыми водами мелкодисперсных органоминеральных частиц с поверхности почвы;

9) значения УЭП для р. Красной находились в диапазоне 99–262 мкСм/см, в то время как для р. Половинки данные значения находились в пределах 31–47.6 мкСм/см;

10) значения УЭП значительно увеличивались в пробах вод, отобранных во временном промежутке с апреля по июль, что может быть обусловлено повышением содержания растворенных веществ при снижении уровня воды в летне-осенний период;

11) значения рН воды рек изменялось в пределах 6.6–7.6 ед.

Выявление закономерностей изменения концентраций исследуемых органоминеральных примесей и основных гидрохимических показателей в зависимости от ландшафтных и климатических условий, а также степени антропогенного воздействия не входило в задачи данного исследования.

#### *Фотокаталитические исследования*

Фотокаталитические эксперименты проводились с модельными органическими загрязнителями (МС, МО) при их исходной концентрации – 40 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Выбор данной концентрации обосновывался следующими факторами. Во-первых, многолетними исследованиями гидрохимических показателей крупных и малых рек территории Хабаровского края установлен диапазон концентраций органических веществ (5–30 мг/дм<sup>3</sup>) в зависимости от природных условий и степени антропогенного воздействия. Во-вторых, на основании предварительных фотокаталитических экспериментов концентрации МС и МО были увеличены четырехкратно по сравнению с концентрациями, принятыми в ISO 10678:2010, для достоверного наблюдения за эффектами при фотоокислении модельных загрязнителей в водах с различным содержанием органоминеральных примесей при используемых соотношениях фотокатализатора и субстрата.

Эффективность фотоокисления модельных органических загрязнителей в водах с различной антропогенной нагрузкой в сравнении с экспериментами в дистиллированной воде (см. рис. 2, в) представлена на рис. 3, а-г.

Согласно приведенным кинетическим кривым фотоокисления модельных органических загряз-

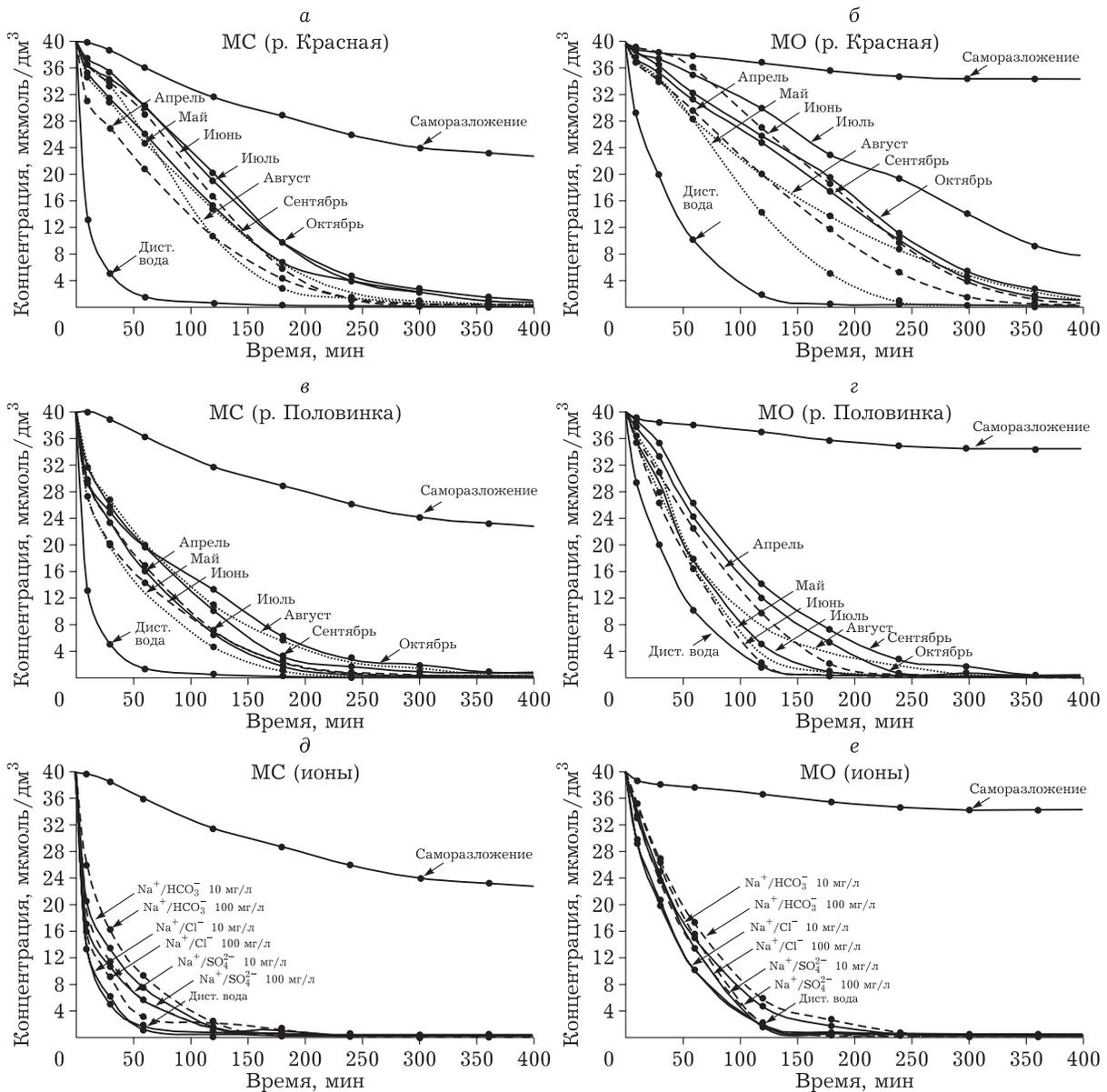


Рис. 3. Кинетика фотоокисления модельных органических загрязнителей в водах р. Красная (а, б); р. Половинка (в, г); модельных растворах ионов (д, е) для МС и МО соответственно. Здесь и для рис. 4: МС – метиленовый синий, МО – метиловый оранжевый, дист. вода – дистиллированная вода.

нителей можно констатировать, что в дистиллированной воде катионный загрязнитель (МС) менее устойчив к фотоокислению по сравнению с анионным загрязнителем (МО). В экспериментах по саморазложению (в отсутствие фотокатализатора) МО устойчивее МС к действию используемого фотостимулирующего светового излучения. Данные по эффективности фотокаталитического разложения как МС, так и МО в водах малых рек, подтверждают результаты гидрохимических исследований о более сильном загрязнении р. Красной по сравнению с р. Половинкой (см. рис. 2, табл. 2). Временные или

сезонные колебания гидрохимических показателей и концентраций растворенных в водах обеих рек органоминеральных примесей оказывали приблизительно одинаковое влияние на эффективность фотоокисления МС (см. рис. 3, а, в), при этом значимо замедляли процесс фотоокисления МС в сравнении с экспериментами в дистиллированной воде. Временные или сезонные колебания органоминерального состава р. Половинка не оказывали значимого влияния на эффективность фотоокисления МО (см. рис. 3, г), в то время как аналогичные эксперименты с МО в водах р. Красной показали сильное снижение

эффективности фотоокисления по сравнению с экспериментом в дистиллированной воде (см. рис. 3, б). Фотокаталитические и гидрохимические исследования взаимно коррелируют и показывают тенденцию увеличения/снижения загрязнения исследуемых рек в период с мая по сентябрь. Сравнение различных периодов отбора проб показало неоднозначность влияния примесей в апрельских водах малых рек на эффективность фотоокисления обоих загрязнителей (см. рис. 3, а-г). Это может быть объяснено наличием в водах малых рек специфических для данного периода времени (окончание таяния снежного покрова) органоминеральных компонентов, отсутствующих в другие периоды отбора проб. В рассматриваемый период (апрель) наблюдалось наибольшее количество органического вещества в соответствии с данными ПО, а также высокие значения мутности вод (см. рис. 2). Однако значения мутности вод обеих малых рек находились в диапазоне значений 1–64 мг/дм<sup>3</sup>, что значительно ниже, чем мутность фотокаталитического раствора с диспергированным в нем порошком фотокатализатора (648 мг/дм<sup>3</sup>), поэтому влияние мутности исследуемых вод малых рек на эффективность фотокаталитических процессов маловероятно.

На основании гидрохимических исследований установлено, что в водах исследуемых малых рек имеются органоминеральные компоненты, значения концентраций (>10 мг/дм<sup>3</sup>) которых равны или превосходят исходное содержание модельных органических загрязнителей (см. рис. 2). К таким компонентам относятся:  $\text{HCO}_3^-$  (10–98);  $\text{Cl}^-$  (0.7–19);  $\text{SO}_4^{2-}$  (2.9–20); Na (1.6–16); Ca (1.3–20) мг/дм<sup>3</sup>. В работе проведены эксперименты (см. рис. 3, д и е) по определению влияния указанных компонентов на эффективность фотоокисления по отдельности для МС и МО при концентрациях 10 и 100 мг/дм<sup>3</sup> в соответствии с принятыми допущениями: в качестве противоиона для анионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  используется натрий, благодаря хорошей растворимости его солей в воде и катионы металлов не оказывают существенного влияния на фотокаталитические процессы; используемые концентрации модельных растворов анионов приняты равными концентрации их кристаллических натриевых солей. Видно, что наибольшее влияние на снижение эффективности фотоокисления МС и МО оказывает гидрокарбонат-анион при обеих исследуемых концентрациях. Хлорид- и сульфат-анионы не оказывают значимого влияния на эффективность фотоокисления МО, в то время как

данные анионы замедляют эффективность фотоокисления МС. Сравнение результатов исследований фотоокисления МС и МО в водах из малых рек (см. рис. 3, а-г) и в модельных растворах анионов (см. рис. 3, д, е) не позволяет однозначно интерпретировать влияние органоминеральных примесей на эффективность фотокаталитического процесса, что требует дополнительных предметных исследований.

С практической точки зрения, одним из значимых показателей эффективности фотокаталитической деструкции органического загрязнителя является снижение его концентрации в водном растворе. В текущей работе концентрация модельных органических загрязнителей (МС, МО) исследовалась спектрофотометрическим методом по измерению оптической плотности. Цель исследования не подразумевала полного разложения загрязнителей до воды и углекислого газа в заданных условиях экспериментов. Эффективность снижения оптической плотности раствора загрязнителей до нулевого значения общепринято считать показателем эффективности фотокаталитических процессов [19], в том числе в присутствии растворенных в воде исследуемых органоминеральных компонентов (см. рис. 3, 4). Исходя из допущения, что продукты фотораспада органических молекул не влияют на эффективность фотоокисления исходной молекулы и что спектрофотометрическая оценка снижения концентрации органического загрязнителя достоверно характеризует общую эффективность фотокаталитических процессов, в работе была оценена эффективность фотоокисления МС и МО до степени превращения 90 % (см. рис. 4).

Данные экспериментов по определению времени достижения 90 % степени превращения МС и МО позволяют констатировать, что органоминеральные примеси, растворенные в водах малых рек, в меньшей степени снижают эффективность фотоокисления анионного загрязнителя МО по сравнению с катионным загрязнителем МС (см. рис. 4, а, б). Эффективность фотоокисления модельных загрязнителей в пробе из р. Красной снижается в диапазоне 4.8–7.3 (МС) и 1.9–4.7 (МО) раз, а в воде из р. Половинка в диапазоне 3.7–6.3 (МС) и 1.1–2.2 (МО) раз (в зависимости от месяца отбора проб) относительно эксперимента по фотоокислению в дистиллированной воде (см. рис. 4, а, б). Эксперименты по фотоокислению МС и МО в модельных растворах анионных примесей и в дистиллированной воде (см. рис. 4, в, г) показали, что хлорид- и сульфат-ион практически не влияют на эффек-

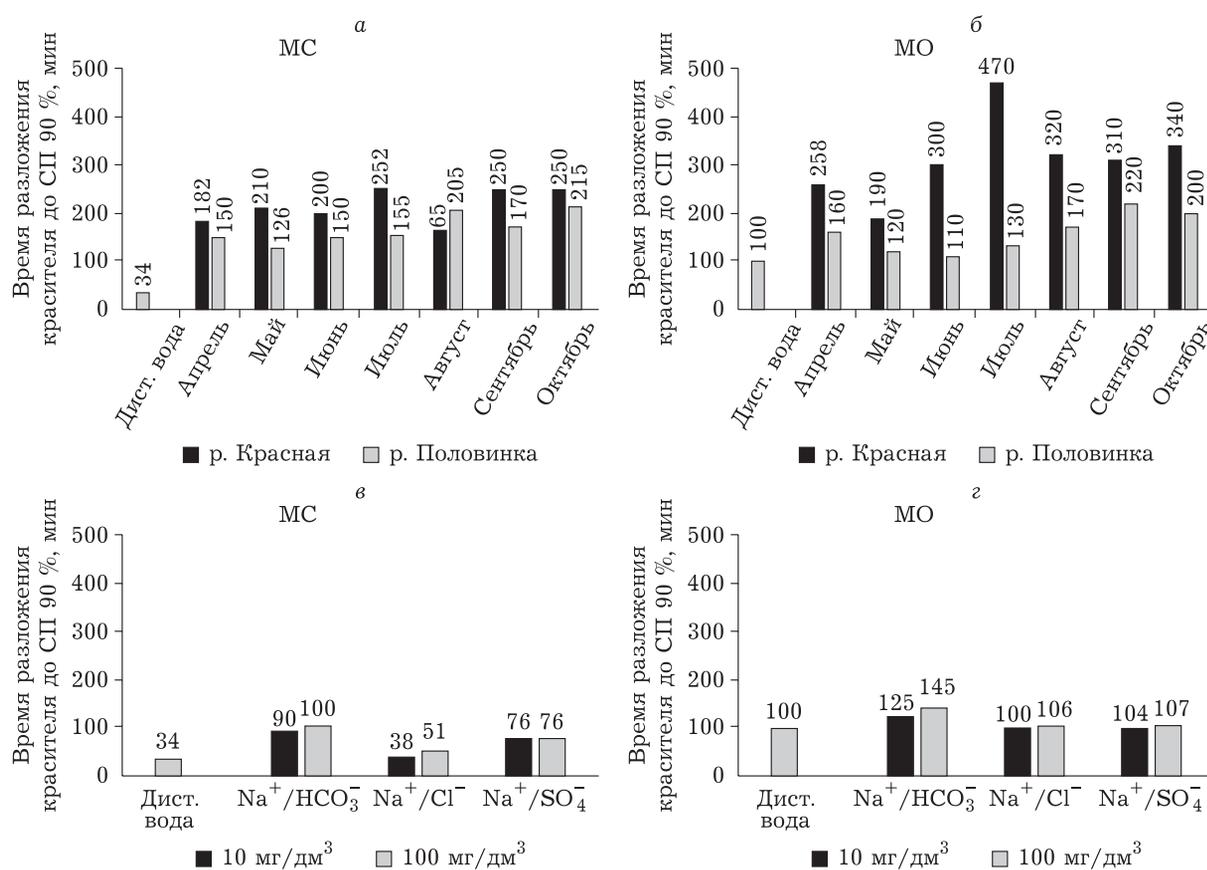


Рис. 4. Время разложения исследуемых органических загрязнителей до степени превращения 90 % в водах из малых рек (а, б) и в модельных растворах (в, г) для MS и MO соответственно. Обозн. см. рис. 3.

тивность разложения MO. В случае использования MS хлорид-ион незначительно увеличивает время процесса при концентрации 10 мг/дм<sup>3</sup> и в 1.5 раза увеличивает время разложения красителя при концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>. Сульфат-анион при концентрациях 10 и 100 мг/дм<sup>3</sup> снижает эффективность фотоокисления MS в 2.1 и 2.2 раза соответственно. Гидрокарбонат-ион снижает эффективность фоторазложения MS в 2.6 и 2.9 раза, а MO в 1.3 и 1.5 раза при концентрациях 10 и 100 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

Результаты экспериментов на модельных растворах позволяют предположить, что одной из причин снижения эффективности фотоокисления как анионного, так и катионного модельных органических загрязнителей является наличие гидрокарбонат- и сульфат-аниона в водах из малых рек.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод фотокаталитической водоочистки применительно к водам с различной антропогенной нагрузкой имеет определенные

перспективы применения с практической точки зрения. Используемые модельные органические загрязнители (катионный и анионный) способны обесцвечиваться под действием фотокатализатора (диоксид титана со структурой анатаза) за приемлемые временные промежутки в условиях вод с различным качественным и количественным составом органоминеральных примесей. Проведенные модельные эксперименты показали, что учет сезонных изменений значений гидрохимических показателей и концентрации органоминеральных примесей в очищаемых природных водах имеет ключевое значение в оценке временных промежутков эффективной фотокаталитической деструкции органических загрязнителей. Наличие предварительной водоподготовки перед фотокаталитической стадией должно основываться на исследовании сезонной динамики изменения значений гидрохимических показателей и концентраций органоминеральных примесей, а также на научно обоснованных данных о влиянии конкретного показателя/компонента на снижение эффективности фотодеструкции органических загрязнителей. Актуальным

направлением научных и прикладных исследований в области применения фотокаталитической водоочистки должно являться определение совокупного влияния растворенных в очищаемой воде органоминеральных компонентов на эффективность фотодеструкции конкретных органических загрязнителей бытовых, промышленных или природных вод.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-24-00244, <https://rscf.ru/project/23-24-00244/>).

Гидрохимические и спектрофотометрические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Института водных и экологических проблем ДВО РАН (“Центр экологического мониторинга”), Хабаровск. Исследование элементного состава растворенных в воде примесей выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования Института тектоники и геофизики ДВО РАН (“Хабаровский инновационно-аналитический центр”), Хабаровск.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nti E. K., Cobbina S. J., Attafuah E. E., Senanu L. D., Ameenyeke G., Gyan M. A., Forson D., Safo A.-R. Water pollution control and revitalization using advanced technologies: uncovering artificial intelligence options towards environmental health protection, sustainability and water security // *Heliyon*. 2023. Vol. 9, No. 7. Art. e18170.
- Hasan H. A., Muhammad M. H., Ismail N. A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources // *J. Water Process Eng.* 2020. Vol. 33. Art. 101035.
- Hosny N. M., Goma I., Elmahgary M. G. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: a review // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2023. Vol. 15. Art. 100395.
- Иванцова Н. А., Ахтямова А. И. Фотоокислительная очистка сточных вод фармацевтического производства // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021. Т. 29, № 6. С. 661–665.
- Garcés-Ordóñez O., Saldarriaga-Vélez J. F., Espinosa-Díaz L. F., Canals M., Sánchez-Vidal A., Thiel M. A systematic review on microplastic pollution in water, sediments, and organisms from 50 coastal lagoons across the globe // *Environ. Pollut.* 2022. Vol. 315. Art. 120366.
- Kalter V., Passow U. Quantitative review summarizing the effects of oil pollution on subarctic and arctic marine invertebrates // *Environ. Pollut.* 2023. Vol. 319. Art. 120960.
- Политаева Н. А., Челышева В. П., Абдулхуссейн А.-Ф. Ф. X. Сорбционный материал на основе хитозана, декорированный оксидом графена, для очистки сточных вод от катионов меди // *Экология и пром-сть России*. 2022. Т. 26, № 8. С. 22–27.
- Qadafi M., Wulan D. R., Notodarmojo S., Zevi Y. Characteristics and treatment methods for peat water as clean water sources: a mini review // *Water Cycle*. 2023. Vol. 4. P. 60–69.
- Коботаева Н. С., Скороходова Т. С. Синтез нанотрубок диоксида титана и их использование в фотокаталитических процессах очистки нефтепродуктов от сернистых соединений // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27, № 1. С. 13–18.
- Zaitsev A. V., Astapov I. A. Prospects for creating regenerated photocatalytic materials for solar water treatment units // *Mater. Lett.* 2022. Vol. 310. Art. 131509.
- Wang D., Mueses M. A., Márquez J. A. C., Machuca-Martínez F., Grčić I., Peralta Muniz Moreira R., Li Puma G. Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment // *Water Res.* 2021. Vol. 202. Art. 117421.
- Karthikeyan C., Arunachalam P., Ramachandran K., Al-Mayouf A. M., Karuppuchamy S. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 828. Art. 154281.
- Lee D.-E., Kim M.-K., Danish M., Jo W.-K. State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation // *Catal. Commun.* 2023. Vol. 183. Art. 106764.
- Dulian P., Nachit W., Jaglarz J., Zięba P., Kanak J., Żukowski W. Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO<sub>2</sub> coatings // *Opt. Mater.* 2019. Vol. 90. P. 264–272.
- Ma Z., Hu L., Li X., Deng L., Fan G., He Y. A novel nano-sized MoS<sub>2</sub> decorated Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic performance for methylene blue and tetracycline degradation // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, No. 13. P. 15824–15833.
- Zaitsev A. V., Kirichenko E. A., Kaminsky O. I., Makarevich K. S. Investigation into the efficiency of photocatalytic oxidation of aqueous solutions of organic toxins in a unit with an automatically cleaning bismuth-silicate photocatalyst // *J. Water Process Eng.* 2020. Vol. 37. Art. 101468.
- Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы: сб. науч. тр. / отв. ред. К. И. Замараев, В. Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17.
- Riaz S., Park S.-J. An overview of TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. Vol. 84. P. 23–41.
- De Souza Pereira M., Mendes R. P., Belletini G. C., Benetti R. M., Elyseu F., Bernardin A. M. Photocatalytic discoloration of methylene blue by TiO<sub>2</sub> P25 under UV light using ISO 10678 standard as a guide // *J. Photochem. Photobiol., A*. 2023. Vol. 435. Art. 114304.
- You J., Guo Y., Guo R., Liu X. A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: features and prospects // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 373. P. 624–641.
- Sundar K. P., Kanmani S. Progression of photocatalytic reactors and it's comparison: a review // *Chem. Eng. Res. Des.* 2020. Vol. 154. P. 135–150.
- Шестеркин В. П., Шестеркина Н. М., Гидрохимия малых рек города Хабаровск в половодье // *Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод: сб. ст., посвящ. 100-летию со дня образования Гидрохимического ин-та. Ч. 1. Ростов н/Д., 2020. С. 187–190.*
- Шестеркин В. П., Афанасьева М. И., Шестеркина Н. М. Особенности качества воды малых рек Хабаровска в зимний период // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2019. № 3. С. 42–51.
- Шестеркин В. П., Шестеркина Н. М., Шапов В. В. Загрязнение малых рек Хабаровска и его окрестностей // *Историко-культурное и природное наследие Дальнего Востока на рубеже веков: проблемы изучения и сохранения: материалы Вторых Гродековских чтений, 29–30 апреля 1999 г. / отв. ред. Н. И. Рубан. Хабаровск: Частная коллекция, 1999. С. 328–330.*
- Морина О. М., Шестеркин В. П., Шестеркина Н. М., Иванова Е. Г. Проблемы качества воды малых рек г. Хаба-

- ровск и его окрестностей // Дружининские чтения. Вып. 1. Города Дальнего Востока: экология и жизнь человека : материалы конференции, Хабаровск, 25–27 февраля 2003 г. Хабаровск: ДВО РАН, 2003. С. 104–106.
- 26 Шестеркин В. П., Афанасьева М. И., Шестеркина Н. М. Проблемы качества вод малых рек Хабаровска во время весеннего половодья // Экология и безопасность жизнедеятельности городов: проблемы и решения : материалы 19-й Междунар. конф. городов-побратимов “Формирование и управление экологической политикой городов” и 6-й Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием (Хабаровск, 8–9 октября 2019 г.) / под ред. Л. И. Никитиной. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2019. С. 255–258.
- 27 Петин А. Н., Лебедева М. Г., Крымская О. В. Анализ и оценка качества поверхностных вод : учеб. пособие. Белгород: Белгородский гос. ун-т, 2006. 250 с.
- 28 Шестеркин В. П. Гидрохимический режим среднего Амура // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. Вып. 6. Владивосток: Дальнаука, 2014. С. 742–747.
- 29 РД 52.18.595–96. Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды [Электронный ресурс] : Доступ из электрон. фонда правовых и нормативно-техн. док. “КОДЕКС”. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200036098?ysclid=lx8mvy13e5109179633> (дата обращения 10.12.2023).