

**Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук**

## **ГЕТЕРОГЕННЫЙ ФОТОКАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ОБРАБОТКИ ВОДЫ**

*Рассмотрены механизм и основные закономерности окислительной деструкции органических соединений на полупроводниковых фотокатализаторах (преимущественно  $TiO_2$ ). Обсуждается влияние физико-химических факторов (концентрации и природы фотокатализатора и субстрата, pH и окислительно-восстановительного потенциала среды, окислителей и др.) на кинетику разложения поллютантов. Проанализированы способы повышения эффективности деструкционного процесса путём поверхностного и объёмного модифицирования фотокатализаторов благородными и другими металлами, металлооксидами, иммобилизацией их на различных носителях и др. Показано, что разработка высокоэффективных и малоэнергоёмких способов очистки воды от токсичных органических соединений на основе рассматриваемых гетерогенных фотокаталитических систем с применением окислителей ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  и др.) является перспективным направлением в экологии гидросферы.*

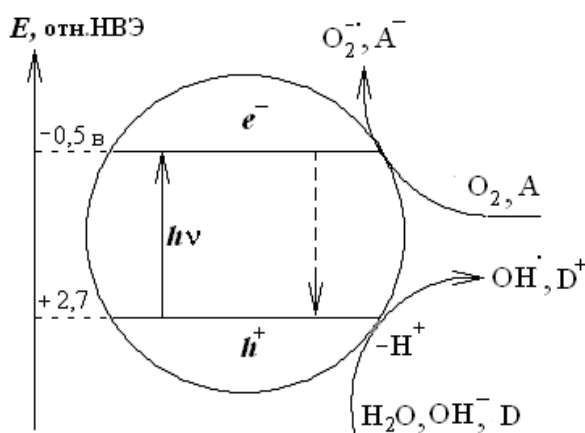
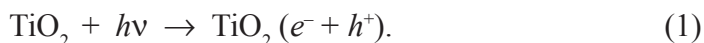
Гетерогенный фотокатализ на полупроводниковых материалах находит всё более широкое применение в процессах очистки природных вод от загрязняющих веществ естественного и техногенного происхождения, искусственном фотосинтезе, при разработке способов запасания энергии солнечного света и фотохимического разложения воды [1 – 8].

Большой научный и практический интерес к рассматриваемым системам в экологическом аспекте обусловлен возможностью окисления органических веществ с высокой степенью минерализации при сравнительно низкой температуре, особенно в присутствии кислорода, озона и пероксида водорода, и существенным снижением энергоёмкости водочистки при использовании солнечного света [7, 9, 10].

Наиболее информативными в изучении кинетики и энергетики элементарных процессов, лежащих в основе фотокаталитической деструкции субстрата, являются методы ЭПР, ЯМР, электронной и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, ВЭЖХ и ГЖХ в соединении с масс-спектрометрией [11].

В большинстве работ [12 – 19] рассматриваются гетерогенные системы на основе высокодисперсного диоксида титана с кристаллической модификацией анатаза (Degussa P25, Hombikat UV-100, Aldrich и др.). Практическое применение других полупроводников ( $WO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $SnO_2$ ,  $SrTiO_3$  и др.) осложнено растворимостью их в воде или

CdS, ZnS, SnO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> и др.) осложнено растворимостью их в воде или токсичностью, благодаря чему они существенно уступают в технологическом отношении диоксиду титана, который является высокоактивным, недорогим, нетоксичным и химически устойчивым продуктом крупнотоннажного производства. Фотокаталитические свойства TiO<sub>2</sub> обусловлены особенностями его электронной структуры [2 – 7], а именно существованием в нём валентной зоны и зоны проводимости (рисунок). При поглощении кванта света в объёме частицы TiO<sub>2</sub> образуются свободный электрон (*e*<sup>-</sup>) и электронная вакансия – дырка (*h*<sup>+</sup>), которые рекомбинируют или мигрируют в теле полупроводника, частично локализуясь на структурных дефектных центрах его кристаллической решётки:



*Схема фотогенерирования первичных окисляющих агентов на поверхности TiO<sub>2</sub> в присутствии электронодонорных (D) и электроноакцепторных (A) соединений*

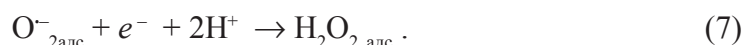
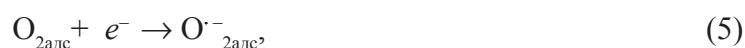
Вероятность переноса электрона в системе фотокатализатор (ФК) – адсорбат (окислитель, субстрат) определяется относительным положением валентной зоны, зоны проводимости ФК и величиной окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) окислителя и субстрата. Фотогенерирование электрических зарядов находится в динамическом равновесии с их рекомбинацией, существенно снижающей квантовый выход фотокаталитического процесса.

ОВП окисления воды, гидроксильных ионов и большинства органических соединений ниже ОВП восстановления фотогенерированных дырок (>2,15 отн. н.в.э.) в широком интервале рН, вследствие чего обра-

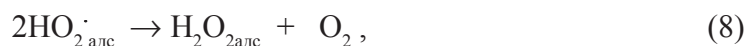
зование гидроксильных радикалов и органических катион-радикалов на поверхности ФК, согласно приведенному рисунку, являются термодинамически возможными процессами [12, 13]:



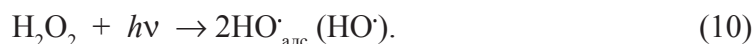
В результате восстановления кислорода электронами образуются супероксидный, гидропероксидный радикалы и пероксид водорода:



Пероксид водорода образуется также при взаимодействии гидропероксидных и рекомбинации гидроксильных радикалов:



Под действием УФ-света (< 300 нм) пероксид водорода диссоциирует с образованием гидроксильных радикалов:



Пероксид водорода (как и растворённый кислород) является эффективным снейвинджером фотогенерируемых электронов:



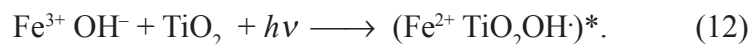
Как и в случае гомогенных высокоэффективных окислительных каталитических систем, использующихся в технологии водоочистки [9], основными окисляющими агентами в рассматриваемых гетерогенных фотокаталитических реакциях являются гидроксильные, пероксидные и гидропероксидные радикалы.

Кроме указанных энергетических факторов, скорость фотокаталитического процесса существенно зависит от удельной поверхности катализатора, природы поверхностных активных центров, степени локализации фотогенерируемых зарядов и других параметров системы, которые определяются кристаллической структурой, методом синтеза и последующей обработкой  $\text{TiO}_2$ . Благодаря амфотерным свойствам  $\text{TiO}_2$  скорость фотореакции зависит от кислотно-основного равновесия в системе.

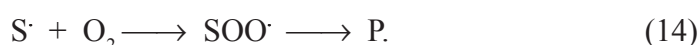
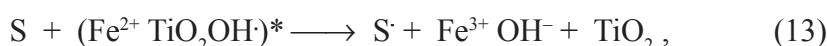
Конструирование новых высокоэффективных фотокаталитических систем на основе полупроводниковых материалов возможно только с учётом термодинамических, кристаллохимических, а также фото- и электрофизических свойств ФК на молекулярно-кластерном уровне [1 – 7, 16].

Повышение фотокаталитических свойств полупроводниковых материалов, целенаправленное изменение энергетики их электронных состояний, увеличение химостойкости и расширение диапазона спектральной чувствительности ФК в длинноволновую область достигаются путём допирования их переходными металлами (Pt, Pd, Au, Ni, Cr, Mo, Nb, W, Mn, Fe, Ce, Co и др.), прививкой на поверхности ФК полимеров и красителей, применением смешанных двойных и тройных металлооксидных систем, наноструктурированного  $\text{TiO}_2$  и др. [3, 17 – 35]. Наноразмерные частицы  $\text{TiO}_2$  в комбинации с оксидами и сульфидами других элементов (Si, Ce, Zr, Nb и др.) входят в состав целого ряда композитов, обладающих по сравнению с исходным  $\text{TiO}_2$  более высокими фотокаталитическими свойствами, а также термо- и химостойкостью. Разработаны золь-гелевые методы получения новых наноструктурных полупроводниковых композитов на основе силикатных материалов с инкорпорированными наночастицами сульфидов кремния и цинка. Положительный эффект при использовании указанных систем ( $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}/\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdS}/\text{AgI}$  и др.) обусловлен стабилизацией электронов, фотогенерируемых в одной из составляющих системы (например,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$  и др.), в результате перехода в зону проводимости другого компонента (например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и др.) [3, 34].

Скорость окислительной фотодеструкции органических поллютантов значительно возрастает при одновременном использовании гомогенного (в присутствии ионов  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и др.) и гетерогенного катализа [36 – 39]. С увеличением ОБП окислителя с некоторого порогового значения ( $\sim 0,3$  В) степень разложения субстрата симбатно возрастает [38]. В основе сенсбилизации в гетерогенно-гомогенной каталитической системе  $\text{Fe}^{+3}/\text{TiO}_2$  лежит фотоперенос электрона в гидроксокомплексах  $\text{FeOH}^{2+}$  с образованием возбужденного кластера  $(\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_2\text{OH})^*$ , содержащего гидроксильные радикалы [39]:



Органические радикалы, генерируемые в результате передачи радикального состояния от возбужденного кластера субстрату (S), участвуют в дальнейших окислительных процессах, приводящих к образованию продуктов (P) его минерализации через промежуточную стадию накопления в системе гидропероксидов:



При введении в систему окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{O}_3$  и др.) [1, 40 – 43] снижается скорость рекомбинации электронно-дырочных пар в ФК и образуются дополнительные каналы генерирования радикалов:



Активность  $\text{TiO}_2$  повышается после предварительной его термообработки (400 – 700°C), а также при воздействии на облучаемую среду ультразвука [44 – 46].

Фотокаталитическое разложение осуществляется в результате прямого окисления поллютанта дырками валентной зоны  $\text{TiO}_2$  на поверхности и/или непрямого окисления субстрата высокоактивными кислородсодержащими радикалами в прилегающем к  $\text{TiO}_2$  слое раствора [2, 47 – 52]. Концентрацию поллютанта на границе  $\text{TiO}_2$  – раствор можно увеличить путём применения веществ, хорошо сорбирующихся на поверхности ФК и способных к образованию изолированных микрополостей – ловушек для субстрата [51].

Прямое окисление протекает по двум различным механизмам: Лэнгмюра-Гиншельвуда и Илей-Райдила [52]. В основе механизма Лэнгмюра-Гиншельвуда лежит процесс адсорбции субстрата на поверхности ФК с последующим окислением его дырками. Скорость фотореакции ( $\nu$ ) пропорциональна степени связывания адсорбционных центров ФК субстратом, которая зависит от концентрации последнего ( $C_s$ ) и константы адсорбционного равновесия (K):

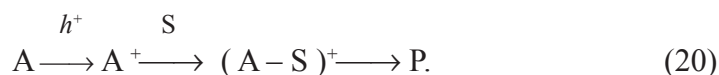
$$v = k K C_s / (1 + K C_s), \quad (18)$$

где  $k$  – константа скорости фотореакции.

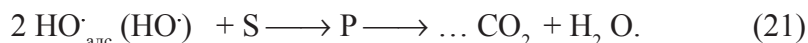
Продукт окисления субстрата ( $S_{\text{адс}}^+$ ) восстанавливается электронами валентной зоны до исходного состояния или трансформируется в продукты реакции:



Механизм Илей-Райдила реализуется через первичную стадию образования активных центров ( $A^+$ ) в результате захвата дырок дефектами поверхности катализатора ( $A$ ), на которых происходит хемосорбция субстрата:



Непрямое окисление осуществляется при взаимодействии субстрата с адсорбированными и находящимися в растворе гидроксильными радикалами:



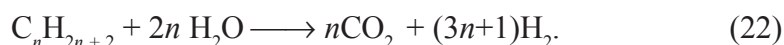
Адсорбционные свойства ФК можно существенно повысить путём введения его в виде распирающих столбиков в межслоевое пространство дисперсных алюмосиликатов [53]. Межслоевая поверхность последних в большинстве случаев имеет гидрофобный характер, что благоприятствует адсорбции и концентрированию субстрата. Высокая степень удаления поллютантов, особенно при низких уровнях содержания их в очищаемой среде, достигается на  $\text{TiO}_2$ , импрегнированном в мезопористый цеолит с высокой удельной поверхностью ( $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [54]. Наблюдающийся сдвиг спектральных полос в спектрах  $\text{TiO}_2$ -фиксированных глин с размером частиц  $< 10 \text{ нм}$  обусловлен квантово-размерным эффектом, приводящим к значительному возрастанию активности ФК.

В фотореакторах, в которых используется суспендированный  $\text{TiO}_2$ , глубина проникновения действующего света в значительной степени уменьшается вследствие поглощения излучения составляющими среды. Кроме того, применение суспендированного ФК в водоочистке сопряжено с необходимостью отделения его в конце технологического цикла. Указанные недостатки реакторов данного типа можно исклю-

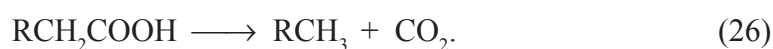
чить путём применения ФК, таблетированных или иммобилизованных на различных носителях (стеклянных, керамических, оксидно-металлических, тканевых и др.). Глубина проникновения света в реакторе увеличивается при использовании стеклянного волокна в качестве носителя для  $\text{TiO}_2$  [55 – 57].

Эффективность фотодеструкционного процесса можно повысить также путём использования комбинированных способов водочистки. В этом случае воду предварительно очищают фильтрованием через мембраны с последующей деструкцией загрязняющих веществ путём фотокаталитической обработки, или фотокаталитическое разложение поллютантов предшествует биологической очистке воды [58 – 60].

**Фотокаталитическое окисление органических соединений различных классов.** *Углеводороды.* Конечными продуктами фотоокисления алканов и ароматических углеводородов на  $\text{Pt} - \text{TiO}_2$  являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  [61, 62]:

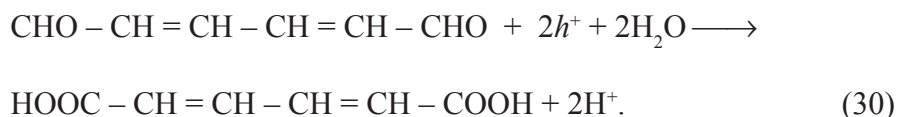
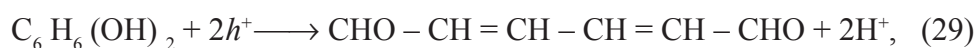
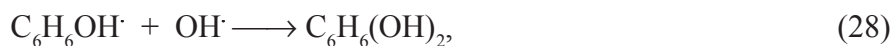


На начальных стадиях фотокаталитического процесса происходит гидроксирование субстрата с образованием спиртов, которые в результате дегидрогенизации превращаются в альдегиды и кислоты, разлагающиеся до  $\text{CO}_2$  и углеводородов более низкой молекулярной массы:



Скорость процесса возрастает при повышении рН среды и снижается с увеличением молекулярной массы углеводорода.

Фотокаталитическое окисление бензола в воде на  $\text{TiO}_2$  происходит путём последовательного гидроксирования субстрата с образованием фенола, катехола, гидрохинона и др. [62]. Образующиеся циклические 1,2-диолдиенильные соединения окисляются дырками, превращаясь в диенильные диальдегиды, а затем – в муконовую кислоту:

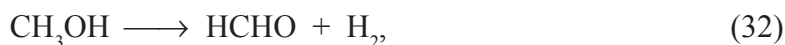


Возможно также прямое окисление субстрата дырками:



Окисление муконовой кислоты гидроксильными радикалами или дырками и декарбоксилирование интермедиатов протекает сравнительно легко с образованием, в конечном счёте, насыщенных углеводородов более низкой молекулярной массы. В присутствии  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , применяющегося в качестве акцептора фотогенерированных электронов, выход  $\text{CO}_2$  при фотоокислении бензола снижается в ряду:  $\text{WO}_3 > \text{SnO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{SrTiO}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Алифатические спирты.* В результате фотокаталитической дегидрогенизации метанола в воде на  $\text{TiO}_2$  образуются молекулярный водород и углекислый газ [63]:



На  $\text{Pd} - \text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt} - \text{TiO}_2$  и  $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$  выход водорода увеличивается. Интермедиатами разложения первичных и вторичных спиртов являются водород и соответствующие карбонилсодержащие производные, в то время как разложение третичных спиртов приводит к образованию также димерных продуктов.

В процессах дегидрогенизации спиртов на  $\text{TiO}_2$ , допированном ионами металлов, наблюдается корреляция между электрофизическими и фотокаталитическими параметрами катализатора [31]. Существенное влияние на скорость процесса оказывает изменение содержания анатаза



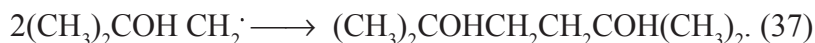
в модифицированном ФК, обусловленное изоморфным внедрением допирующего металла в кристаллическую решётку последнего.

Образующиеся на первых стадиях фотоокислительной деструкции спиртов гидроксиалкильные радикалы подвергаются окислению до карбонильных производных [64 – 68]:

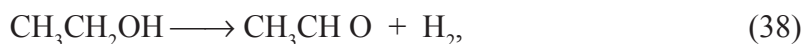


где  $\text{R}, \text{R}_1, \text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{СНОНСН}_3, -(\text{СН}_3)_2\text{СОН}, -\text{СН}_2\text{С}(\text{СН}_3)_2\text{ОН}, -\text{СНОНСН}_2\text{ОН}$  и  $-\text{СН}_2\text{С ОСН}_3$ .

В случае 2-метилпропан-2-ола, в котором отсутствуют  $\alpha$ -атомы водорода, интермедиатом окислительного процесса является диол – продукт димеризации первичных гидроксиалкильных радикалов:



При разложении этанола на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiSe}_2$ , кроме ацетальдегида и уксусной кислоты, среди интермедиатов присутствуют ацетальдегиддиэтилацеталь, этилен и метан [66, 67]:



Ацетальдегид образуется также при взаимодействии субстрата с кислородом возбуждённого ФК [66]:

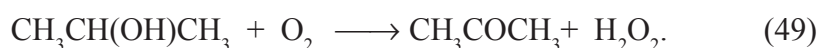


В присутствии кислорода существенную роль на начальных стадиях фотореакции играют процессы с участием супероксидных и пероксидных радикалов [67]:



При снижении концентрации молекулярного кислорода происходит главным образом восстановление ацетальдегида электронами, вследствие чего наблюдается увеличение выхода этилена, а не окисление интермедиата до уксусной кислоты.

Фотокаталитическое окисление 2-пропанола в водных растворах на ZnO сопровождается образованием пероксида водорода и ацетона [67, 68]:



Активность ZnO при допировании ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  снижается с увеличением энергии активации образования электронно-дырочных пар (в скобках указана энергия активации):  $\text{Al} - \text{ZnO}$  (4,4 ккал/моль) >  $\text{ZnO}$  (8,1 ккал/моль) >  $\text{Li} - \text{ZnO}$  (11,5 ккал/моль) [69]. Оптимальное содержание допирующих ионов  $\text{Al}^{3+}$  в ZnO в реакции фотогенерирования  $\text{H}_2\text{O}_2$  (49) составляет 0,35 %.

Зависимость скорости фотоокисления 2-пропанола молекулярным кислородом в суспензии анатаза от интенсивности света ( $I$ ), константы адсорбционного равновесия ( $K$ ) в системе субстрат – ФК, концентраций активных (кислотных) центров на поверхности  $\text{TiO}_2$  ( $C_a$ ) и субстрата в контактирующей фазе описывается уравнением [70]

$$v = k I^{1/2} K C_a C_s. \quad (50)$$

На начальной стадии фотореакции происходит захват электронов ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , связанными с гидроксильными группами, с образованием  $\text{Ti}^{3+}$ . Взаимодействие последних с  $\text{O}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к генерированию  $\text{O}_2^{\cdot-}$  и  $\text{OH}^\cdot$ . Существенное влияние на скорость окисления 2-пропанола оказывают процессы образования водородных связей субстратом с гидроксильными группами ФК. Зависимость квантового выхода ( $\Phi$ ) фотокаталитического разложения алифатических спиртов от их концентрации ( $C_{\text{сп}}$ ) можно представить уравнением [64]:

$$\Phi = f k_{\text{ок}} C_{\text{сп}} / (k_{\text{р}} + k_{\text{ок}} C_{\text{сп}}), \quad (51)$$

где  $f$  – квантовая эффективность фотовозбуждения системы ( $0 < f < 1$ ),  $k_{\text{р}}$  и  $k_{\text{ок}}$  – константы скорости рекомбинации электронно-дырочных пар и окисления субстрата.

Учитывая высокую скорость рекомбинации зарядов по сравнению с окислением спирта ( $k_{\text{р}} \gg k_{\text{ок}} C_{\text{сп}}$ ), вторым слагаемым в знаменателе (51) можно пренебречь:

$$\Phi = k_1 k_{\text{ок}} C_{\text{сп}}, \quad (52)$$

где  $k_1 = f / k_{\text{р}}$ .

Скорость окисления спиртов на  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованном на стенках трубчатого стеклянного реактора, описывается уравнением Лэнгмюра-Гиншельвуда и снижается в ряду: этанол > *n*-пропанол > метанол > 2-пропанол [65]. Несмотря на то, что сорбируемость 2-пропанола в четыре раза выше, чем метанола, последний почти в два раза быстрее разлагается благодаря более высоким значениям константы скорости взаимодействия его с окислителем. Первичными продуктами фотокаталитического окисления 2-этоксиэтанола при высоких начальных концентрациях являются этилформиат и поверхностный (привитый) формиат, а при низких концентрациях субстрата дополнительно образуются ацетильные производные формальдегида [71]. В начале деструкции этоксилатных производных вторичных спиртов, соответствующих формуле  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ , происходит накопление олигомерных продуктов более низкой молекулярной массы [72]. На поздних стадиях процесса образуются алкилпроизводные фуранона. Деструкционный процесс сопровождается агломеризацией ФК вследствие сорбции на его поверхности гидрофобных продуктов фотореакции, отличающихся низкой растворимостью в воде. Фотодеструкция в кислых средах протекает с более высокой скоростью, чем в щелочных.

**Фенол.** В реакции фоторазложения фенола в воде активность необработанного анатаза значительно выше частично восстановленного минерала [73, 74]. Оптимальный размер частиц ФК находится в интервале 25 – 40 нм. При размерах частиц < 25 нм снижаются эффективность разделения носителей заряда и степень поглощения света вследствие рассеяния [75 – 78]. Фотоокисление протекает в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка с образованием гидрохинона, хлоргидрохинона, пирокатехина, 1,2,4 - бензатриола, пирогаллола и 2-окси-1,4-бензохинона, подвергающихся полной минерализации через

промежуточное окисление до альдегидов и кислот. Квантовый выход фотодеструкции растёт с уменьшением длины волны действующего света.

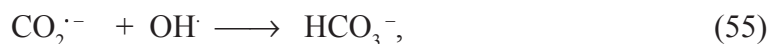
В присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  скорость и степень фотоокисления субстрата пероксидом водорода на  $\text{TiO}_2$  существенно увеличиваются по сравнению с обычной системой Фентона вследствие генерирования гидроксильных радикалов по дополнительным маршрутам. При этом ионы железа в восстановленной форме взаимодействуют с дырками, а ионы трёхвалентного железа являются эффективными ловушками для электронов [76, 77].

Фоторазложение фенола и его ортопроизводных (6-метоксифенол, 2-хлорфенол и катехол) в водных средах протекает в соответствии с кинетической моделью Лэнгмюра-Гиншельвуда. Константа скорости процесса снижается в ряду: орто-метоксифенол > 2-хлорфенол > фенол > катехол. За исключением катехола, указанная последовательность сохраняется для констант устойчивости их комплексов с гидроксильными радикалами. Фотоминерализация фенола и его хлорпроизводных на  $\text{TiO}_2$ , допированном Ag, с высокой скоростью протекает под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и воздуха.

*Кислоты.* Фотокаталитическое декарбоксилирование карбоновых кислот на  $\text{TiO}_2$  осуществляется главным образом в результате взаимодействия карбоксильной группы или карбоксилатного аниона с дырками и кислородсодержащими радикалами. Относительный вклад каждого из этих механизмов в квантовый выход фотореакции зависит от физико-химических параметров среды и особенностей строения ФК [37, 79 – 81]. Интермедиатами процесса являются  $\text{H}_2$ , спирты, альдегиды, кетоны, эфиры и алканы, соответствующие алкильным радикалам в субстрате и их димерам.

Фотоокисление муравьиной кислоты на Dequssa P25 протекает согласно кинетическому уравнению нулевого порядка по субстрату. Платинирование и допирование  $\text{TiO}_2$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  приводит к увеличению скорости разложения муравьиной кислоты. При легировании ФК Mo, V и W обнаружен отрицательный эффект при разложении муравьиной и бензойной кислот. Муравьиная кислота в анаэробных условиях подвергается декарбоксилированию в результате окисления гидроксильными радикалами и/или дырками. Образующиеся анион-радикалы также окисляются:

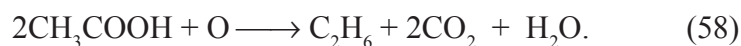
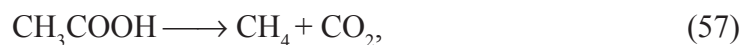




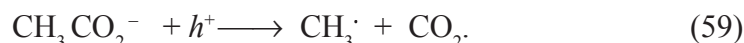
Муравьиная и малеиновая кислоты на  $\text{TiO}_2$ , допированном ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , разлагаются после предварительного образования комплексов с  $\text{Fe}^{3+}$  [20, 21].

Квантовый выход фоторазложения муравьиной и щавелевой кислот на пленках  $\text{TiO}_2$ , иммобилизованных на боросиликатном стекле, возрастает на порядок по сравнению с диспергированным ФК [82]. Разложение муравьиной кислоты в водных растворах на силикагелевых композитных пленках  $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}^n/\text{SiO}_2$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$ ) и на иммобилизованном на стекле  $\text{TiO}_2$  протекает по механизму Лэнгмюра-Гиншельвуда [83].

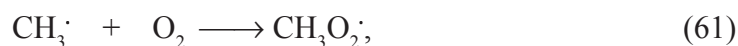
Уксусная кислота в анаэробных условиях разлагается по механизму фото-Кольбе, а в присутствии кислорода вместо метана в продуктах разложения обнаруживается этан [84]:



Окисляющим агентом является кислород кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$ . При  $\text{pH} < 6,5$  ацетатный ион образует прочные координационные связи с группами  $>\text{TiOH}$ , что благоприятствует рекомбинации электронов с дырками, существующими в валентной зоне ФК или захваченными ловушками на его поверхности [85]:



Интермедиатами процесса являются:  $\text{HCO}_2^-$ ,  $\text{CHOCO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OON}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OOSCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ . Образование глиоксильной кислоты свидетельствует о том, что окисление осуществляется дырками и гидроксильными радикалами. Присутствие среди интермедиатов метилгидропероксида и пероксиуксусной кислоты обусловлено взаимодействием метильных радикалов с гидропероксидными и/или с молекулярным кислородом, а также субстрата с пероксидом водорода:





В щелочных средах ацетатный ион плохо сорбируется на отрицательно заряженной поверхности  $\text{TiO}_2$  и окисляется преимущественно гидроксильными радикалами с образованием глиоксилатных и формиатных анионов.

Фотоокисление пропионовой кислоты в присутствии солей  $\text{Cu(II)}$  осуществляется дырками и  $\text{O}_2$  на комплексах субстрат –  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием уксусной кислоты.

Скорость фотоокисления щавелевой кислоты снижается в ряду  $\text{ZnO} > \text{TiO}_2$  (Dequssa P25)  $> \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{FeO}_2 > \text{WO}_3$  симбатно со снижением ОВП в указанной группе ФК [86, 87]. В отличие от фоторазложения субстрата на  $\text{ZnO}$ , зависимость скорости процесса на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  имеет экстремальный характер с максимальным значением при pH 1,3, несмотря на то, что максимальная сорбируемость оксалатных ионов достигается при pH 4,8 – 4,5. При низких значениях pH в деструктивном процессе возрастает роль гидроксильных радикалов, образующихся при взаимодействии пероксида водорода с пероксидными радикалами:



Глиоксилатные ионы под действием света в коллоидных растворах  $\text{ZnO}$  с высокой скоростью разлагаются до формиатных анионов [85] путём окисления моногидратной формы субстрата дырками с образованием диольных радикалов. Последние являются хорошими донорами электронов и легко окисляются дырками:



Окисление глиоксилатных ионов осуществляется также пероксидом водорода:



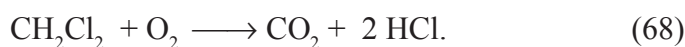
Скорость фоторазложения салициловой, транскоричной и *n*-гидроксибензойной кислот увеличивается при легировании  $\text{TiO}_2$  оксидами лан-

таноидов, снижении рН раствора и практически не зависит от ионной силы среды [88 – 90].

*Галогенорганические соединения.* Именно для галогенорганических соединений впервые была установлена перспективность использования гетерогенно-фотокаталитических процессов в технологии дезактивации водных сред [2,90 – 94].

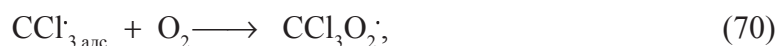
Хлорпроизводные углеводородов в воде эффективно разлагаются на диоксиде титана и различных продуктах легирования его переходными металлами, а также на двойных и тройных металлооксидных полупроводниковых системах [3,34 – 36].

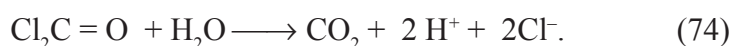
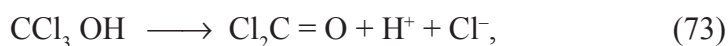
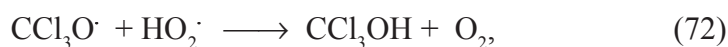
Зависимость скорости фоторазложения хлорметанов от концентрации субстрата в отсутствие влияния интермедиатов можно описать уравнением Лэнгмюра. Константа скорости разложения снижается в ряду  $CCl_3H > CCl_2H_2 > CCl_4$  в отношении 29 : 9 : 1. Процесс ингибируется ионами  $Cl^-$  и  $H^+$  [36, 65, 91 – 93]. Окисление дихлорметана в насыщенных кислородом водных суспензиях аморфного и кристаллического  $TiO_2$ , а также  $Ti$ -замещённых и  $TiO_2$ -фиксированных форм монтмориллонита под действием УФ-света ( $\lambda > 300$  нм) протекает в адсорбированном состоянии:



Адсорбция  $CH_2Cl_2$  сопровождается переносом протона на кислород в решётке  $TiO_2$  с образованием хлоркарбониевых анионов, электростатически связывающихся с поверхностью ФК [92]. Ионы  $Cl^-$  ингибируют фотореакцию, конкурируя с последними в адсорбционном процессе. Несмотря на высокую активность рутила, он обладает меньшей удельной поверхностью и по сравнению с анагасом более чувствителен к отравлению хлоридными ионами. Разложение дихлорметана в присутствии  $TiO_2$ , нанесённого на стеклянные шарики, протекает в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка и линейно зависит от относительного количества  $TiO_2$  на поверхности носителя, его объёмной концентрации и интенсивности света в степени 0,3 [91].

Фотокаталитическая минерализация хлороформа в водных суспензиях  $TiO_2$  включает следующие стадии [93]:



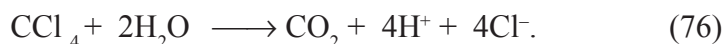


Квантовый выход фотореакции зависит от поверхностной концентрации субстрата ( $A_s$ ) и интенсивности света в соответствии с уравнением

$$\Phi = k A_s / (k_p I^{1/2}). \quad (75)$$

Ингибирующее действие различных катионов, анионов и неионогенных соединений в рассматриваемых процессах осуществляется по двум каналам – в результате конкурирующей сорбции на поверхности ФК и дезактивации гидроксильных радикалов. При низких значениях pH ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  заметно ингибируют фотореакцию вследствие высокой сорбции на положительно заряженной поверхности  $\text{TiO}_2$ . В отличие от  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , анионы  $\text{F}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  в рассматриваемых процессах химически инертны.

Четыреххлористый углерод минерализуется также и в отсутствие кислорода в результате гидролиза [92]:



Гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), в отличие от  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , практически не обладает активностью в данных процессах из-за более высокого значения ОВП электронов в зоне проводимости ( $E_{\text{зп}} = +0,3$  В) по сравнению с  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  (соответственно +0,05 и 0 В) [94].

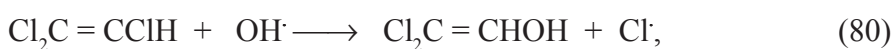
Фоторазложение 1,2-дихлорэтана на  $\text{TiO}_2$  включает стадию взаимодействия субстрата с гидроксильными радикалами с образованием винилхлорида, подвергающегося быстрой минерализации [95, 96]:





Введение ионов церия в столбики диоксида титана, находящиеся в межслоевом пространстве монтмориллонита, существенно увеличивает активность последнего в процессах фотокаталитической деструкции дихлорметана и 1-2-дихлорэтана. При фотоминерализации указанных соединений, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$ , образуются также низшие карбоновые кислоты [36].

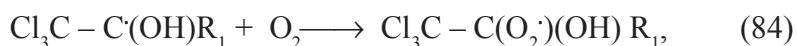
Трихлорэтилен сравнительно легко минерализуется на  $\text{TiO}_2$ , допированном серебром или платиной (1 масс. %) [35]. Основным интермедиатом фоторазложения является дихлорацетальдегид [95, 96]:



Как и в случае трихлорэтилена, гидроксильные радикалы замещают атомы хлора в тетрахлорэтилене [97]:

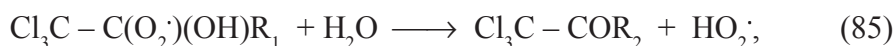


Однако приведенный выше механизм фотокаталитического окисления хлорпроизводных этилена не объясняет влияние ряда факторов на кинетику процесса. Более универсальным является механизм, описывающий протекание фотореакции с участием дырок и электронов в соответствии с двумя возможными маршрутами – окислительным и восстановительным [98]. Первичной стадией в первом случае является присоединение гидроксильного радикала с переносом радикального состояния на атом углерода и последующее взаимодействие с молекулярным кислородом с образованием пероксильного радикала:



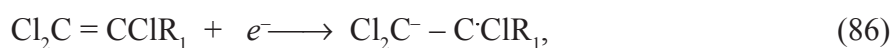
где  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{Cl}$ .

При фотодеструкции трихлорэтилена и тетрахлорэтилена в результате элиминирования гидропероксидного радикала образуются соответственно трихлорацетальдегид и трихлоруксусная кислота:

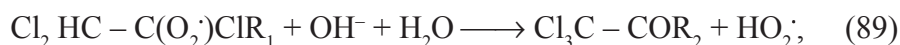


где  $\text{R}_2 = \text{H}$ , если  $\text{R}_1 = \text{H}$ , и  $\text{R}_2 = \text{OH}$ , если  $\text{R}_1 = \text{Cl}$ .

В случае восстановительного механизма деструкционный процесс инициируется восстановлением субстрата электронами с образованием анион-радикалов и включает стадию присоединения к последним водородных ионов:



Интермедиатами процесса являются дихлорпроизводные ацетальдегида и уксусной кислоты, образующиеся при гидролизе пероксильных радикалов ( $\text{Cl}_2\text{HC} - \text{C}(\text{O}_2\cdot)\text{CIR}_1$ ), генерируемых в процессах присоединения молекулярного кислорода к хлоралкильным радикалам:



где  $\text{R}_2 = \text{H}$ , если  $\text{R}_1 = \text{H}$ , и  $\text{R}_2 = \text{OH}$ , если  $\text{R}_1 = \text{Cl}$ .

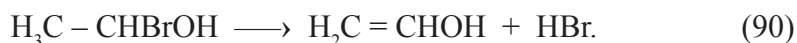
Константы скорости восстановления трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и кислорода гидратированными электронами довольно высоки и сравнимы по величине, что способствует протеканию реакции по восстановительному маршруту.

При введении в систему ионов  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  или пероксида водорода скорость фотоокисления хлорпроизводных этана и этилена существенно возрастает [99 – 101].

Максимальная степень разложения и дехлорирования субстратов наблюдается при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$   $7,0 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-2}$  М. При более высоких концентрациях окислителя степень деструкции снижается. В присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит не только повышение скорости разложения субстратов, но изменяется также и состав интермедиатов данного процесса. Среди них отсутствует дихлорацетальдегид и в незначительных количествах обнаруживается уксусная кислота. Наиболее высокая скорость деструкции тетрахлорэтилена и 1,2-транс-дихлорэтилена происходит при добавлении в облучаемый раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,184$  моль/дм<sup>3</sup>), в то время как 1,1,2,2-тетрахлорэтан в тех же условиях устойчив к разложению [100, 101].

Хлороформ в природных водах в присутствии бромидных ионов превращается сначала в хлорбромметаны, а затем в бромформ [96]. Последний, как и дибромметан, на  $\text{TiO}_2$  полностью минерализуется.

При фотоокислении 1,2-дибромэтана происходит замещение атома галогена на гидроксильную группу в молекуле субстрата и последующая дегидратация продукта с превращением его в винилбромид. В случае 1,1-дибромэтана вместо дегидратации образующегося на первых стадиях бромэтанола происходит отщепление бромистого водорода [102]:



Константа скорости разложения галометанов на  $\text{TiO}_2$  снижается в ряду  $\text{CHBr}_3 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Br}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CCl}_4$ .

В отличие от трихлоруксусной кислоты, моно- и дихлоруксусная кислоты на  $\text{TiO}_2$  подвергаются практически полной минерализации. Квантовый выход разложения дихлоруксусной кислоты на ФК Hombicat UV-100 составляет 15 % и превышает значения, полученные на других модификациях  $\text{TiO}_2$  [103]. Квантовый выход фотореакции повышается при введении в раствор ионов  $\text{Cu}^{2+}$  или платинировании катализатора. Допирование ФК ионами  $\text{Cr}^{3+}$  значительно снижает эффективность процесса. Фотодекарбоксилирование дихлоруксусной кислоты на  $\text{TiO}_2$  протекает преимущественно в адсорбированном состоянии в результате переноса электрона с карбоксилатной группы на ФК. Поэтому скорость фоторазложения дихлоруксусной кислоты на  $\text{TiO}_2$ , частично покрытом  $\text{SiO}_2$ , заметно снижается [47 – 49].

С ростом pH скорость фоторазложения трихлоруксусной кислоты ( $\text{pK}_a \approx 0,7$ ) снижается и при  $\text{pH} > 7$  деструкция её практически не протекает. В этом случае влияние pH на скорость фотокаталитического процесса обусловлено изменениями адсорбционных параметров системы ФК – субстрат, а не смещением уровня Ферми в ФК [93].

Скорость фоторазложения 2- и 4-галогензамещённых бензиловых спиртов на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , в отличие от 3-галогензамещённых, возрастает при переходе от фтор- к бромпроизводным [104].

Основными интермедиатами фотокаталитической трансформации 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты являются 4-хлор-2-метилфенол и хлорхинон [105]. Скорость разложения субстрата на  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) выше, чем на  $\text{TiO}_2$  (Millenium PC-50, PC-100, PC-105 и PC-500) и  $\text{ZnO}$ . Кинетика процесса описывается уравнением первого порядка. Степень деструкции возрастает с увеличением pH среды. Добавки пероксида водорода не приводят к увеличению скорости процесса, а добавки хлоридных, бикарбонатных ионов и этанола снижают скорость фоторазложения вследствие дезактивации гидроксильных радикалов.

Разложение 4-хлорбензойной кислоты на смешанном ФК, приготовленном золь-гелевым методом из анатаза и рутила, протекает более эффективно, чем на чистом анатазе [106].

*Хлорфенолы* Полупериод фотокаталитического разложения хлорпроизводных фенола возрастает с увеличением количества атомов хлора в молекуле субстрата [34, 107 – 112]. Фотодеструкция 2-хлорфенола, 3,5- и 2,4-дихлорфенолов, 2,3,5-трихлорфенола и пентахлорфенола на  $\text{TiO}_2$ , CdS и ZnS протекает легко и практически полностью. В реакциях разложения хлорфенолов (рН 3, л > 310) активность ФК снижается в ряду  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{CdS} > \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{SnO}_2$ .

Из оксидов и гидроксидов железа наиболее высокой активностью обладает  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая на порядок ниже активности  $\text{TiO}_2$  [111]. Скорость фоторазложения на комбинированных составах  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  выше, чем на  $\text{TiO}_2$  [112].

Разложение 2-хлорфенола протекает более легко в кислых средах (рН < 5) и описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Окисление происходит в результате гидроксилирования ароматического ядра субстрата [49]. Степень деструкции монохлорфенолов снижается в ряду 4-хлор->3-хлор->2-хлорфенол, а дихлорфенолов – в ряду 2,6-дихлор->2,5-дихлор->2,4-дихлор->2,3-дихлорфенол. В отличие от моно- и дифенолов, пентахлорфенол не подвергается полной минерализации, несмотря на то, что его деструкция протекает наиболее быстро [113, 114]. Скорость фотокаталитического разложения 2,4-дихлорфенола увеличивается в несколько раз на  $\text{TiO}_2$  с нанесённым на его поверхность MgO [115].

Фотодеструкция дихлорфенолов приводит к образованию конденсированных продуктов – полигидроксиполихлорированных бифенилов, скорость разложения которых сравнима со скоростью разложения субстрата [109, 116]. В присутствии кислорода образуются дегалогенированные гидроксифенолы и гидрокситрихлорбифенилы.

При введении в систему  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и др. скорость фотоокислительного процесса возрастает [117, 118]. Нанесение на поверхность  $\text{TiO}_2$  полиоксометалата способствует повышению степени локализации фотогенерируемых зарядов на поверхности ФК, вследствие чего наблюдается ускорение гидроксилирования 2,4-дихлорфенола, однако степень минерализации субстрата снижается [119].

*N-содержащие органические соединения.* Кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , продуктами фоторазложения N-содержащих органических соединений (амины, амиды, нитро и др.) в воде являются ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  [120 – 127]. Скорость и степень разложения соединений данного класса на платинированном  $\text{TiO}_2$  значительно выше, чем на немодифицированном ФК. Фотоокисление метиламмонийных катионов общей формулы  $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$  гидроксильными радикалами в широком интервале варьирования рН (3 – 11) протекает как на поверхности  $\text{TiO}_2$ , так и в контактирующем растворе [121].

Можно выделить два основных маршрута фотоокисления ЭДТА и других производных глицина в смеси зольей  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и Pt со средним размером частиц, (соответственно 9 и 2 нм) [122]. Деструкционный процесс может осуществляться через отщепление электронов от ацетатных групп или свободной электронной пары от атома азота. Основными интермедиатами фотореакции в первом случае являются формальдегид и муравьиная кислота, во втором – глиоксалева и щавелевая кислоты. Оба маршрута осуществляются через промежуточное образование карбониевых ионов. Конечными продуктами являются молекулярный водород,  $\text{CO}_2$  и этилендиамин. Скорость деструкционного процесса заметно повышается при увеличении количества донорных групп в молекуле субстрата, хорошо сорбирующихся на поверхности ФК. Зависимость скорости разложения поллютанта от pH среды обусловлено влиянием рассматриваемого параметра на степень ионизации карбоксильных групп субстрата и, следовательно, на его сорбируемость.

Скорость фотоокисления молекулярным кислородом комплекса  $\text{Pb}^{2+}$ : ЭДТА (1:1) в водных суспензиях  $\text{TiO}_2$  практически не зависит от pH раствора, несмотря на то, что кислотность среды на адсорбцию субстрата оказывает существенное влияние. Это свидетельствует, что деструкционный процесс протекает, главным образом, в объеме раствора. Образование  $\text{CO}_2$  и формальдегида подтверждает вывод о том, что центрами атаки окисляющих агентов (гидроксильных радикалов или дырок) являются ацетатные группы лиганда. Координационно связанные ацетатные группы ЭДТА более легко разлагаются по механизму Кольбе, чем свободные, вследствие чего выход фотореакции по  $\text{CO}_2$  в присутствии ионов  $\text{Pb}^{2+}$  выше, чем в случае свободного субстрата. При  $[\text{Pb}] > [\text{ЭДТА}]$  наблюдается снижение выхода  $\text{CO}_2$  с увеличением pH. Это обусловлено снижением концентрации сорбированных комплексов  $\text{Pb}^{2+}$ : ЭДТА и блокированием ионами  $\text{Pb}^{2+}$  активных центров поверхности ФК, на которых происходит окисление воды или гидроксильных ионов дырками с генерированием гидроксильных радикалов [123].

Скорость фотокаталитического окисления алкиламинов и гетероциклических азотсодержащих соединений в сточных водах до аммонийного азота, нитратов и нитритов увеличивается при одновременном использовании озонирования и облучения УФ-светом [43].

Фотокаталитическая деструкция анилина, *n*-толуидина и 2,4-ксилидина более эффективно протекает в кислых или сильнощелочных средах. Метилированные аминосоединения (*n*-толуидин, 2,4-ксилидин) окисляются легче, чем анилин. В рассматриваемых процессах  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) обладает более высокой активностью, чем  $\text{TiO}_2$  (Aldrichanatas) [124].

Конечными продуктами фоторазложения нитрофенолов, кроме  $\text{CO}_2$  и воды, являются нитритные и нитратные ионы [125 – 129]. Деструкция 3-нитрофенола протекает значительно труднее, чем 2- и 4-нитрофенолов. Кинетика фотодеструкционного процесса описывается уравнением псевдопервого порядка по концентрации субстрата. Введение хлоридных и сульфидных ионов приводит к снижению фотокаталитического эффекта. Основными промежуточными продуктами прямой (под действием света  $\lambda > 340$  нм) и сенсibilизированной (под действием света  $\lambda > 375$  нм) фотодеструкции 4-нитрофенола являются 4-нитрокатехол, гидрохинон и бензтриол [129]. Несмотря на более низкий квантовый выход сенсibilизированной фотореакции, возможность применения в этом случае солнечного света является существенным преимуществом в технологическом отношении.

Допирование  $\text{TiO}_2$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (0,01 – 5 атом. %) не изменяет активности ФК в процессах разложения 4-нитрофенола, а в ряде случаев даже снижает её. Способ допирования (методом пропитки или соосаждения гидроксидов Fe и Ti) практически не влияет на концентрацию центров Льюиса на поверхности  $\text{TiO}_2$  [126]. Максимальная степень удаления нитрофенола из сточных вод и снижение ХПК на гранулированном активном угле с нанесённым тонким слоем  $\text{TiO}_2$  (0,3 масс. %) достигается при pH 3,8 [127].

Фоторазложение нитротолуолов осуществляется путём гидроксирования ароматического ядра с образованием уксусной, муравьиной кислот и муравьиного альдегида. Конечными продуктами минерализации субстрата являются ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и углекислый газ [130].

Кинетика фоторазложения нитротолуолов описывается уравнением Лэнгмюра-Гиншельвуда. При увеличении количества электроноакцепторных нитрогрупп в субстрате скорость фотоокисления снижается в ряду: толуол > 3 нитротолуол > 2 нитротолуол > 2,4 динитротолуол > 2,6 динитротолуол. Введение в систему пероксида водорода и  $\text{Cu}^{2+}$  не приводит к повышению скорости реакции [131].

Тринитротолуол в водных суспензиях  $\text{TiO}_2$  под действием света ( $\lambda > 340$  нм) минерализуется более чем на 90 %. Эффективность фотореакции при повышении pH падает в результате снижения адсорбции интермедиатов в анионной форме на отрицательно заряженной поверхности ФК. В присутствии гуминовых кислот (ГК), которые частично поглощают действующий свет, эффективность удаления растворённого углерода заметно снижается [132, 133].

*Пиридин.* Начальной стадией фоторазложения пиридина на  $\text{TiO}_2$  является гидроксирование субстрата в 2-положение с последующим раскрытием ядра. В отличие от других ароматических соединений, при низ-



ких начальных концентрациях пиридина ( $\leq 0,165$  мМ/дм<sup>3</sup>) единственным интермедиатом, относящимся к классу ароматических соединений, является 2-гидроксипиридин. Это обусловлено тем, что пиридин сорбируется на TiO<sub>2</sub> в результате образования донорной связи между гетероатомом и поверхностным кислотным центром Льюиса, вследствие чего углеродный атом в 2-положении находится ближе остальных углеродных атомов к поверхности ФК и поэтому в наибольшей степени подвержен атаке дырками. Скорость разложения 2-гидроксипиридина приблизительно равна скорости разложения субстрата. Поэтому его концентрация в продуктах фоторазложения пиридина составляет всего 3,7 % от исходной концентрации субстрата, в то время как суммарное содержание ацетатных и формиатных ионов значительно выше [134].

Образующиеся на более глубоких стадиях разложения субстрата интермедиаты имеют в основном линейное строение и содержат группы –ОН, –NH–, –CH=CH– и –C=O–. Среди них присутствует N-формил-3-карбамоилпропеналь – единственное алифатическое соединение, содержащее одинаковое с субстратом количество атомов углерода и азота. Указанное соединение является, очевидно, продуктом разложения образующегося на более ранних стадиях фотореакции 2,3-дигидрокси-6(1H)-пиридинона.

При исходных концентрациях поллютанта, превышающих 2,5 ммоль/дм<sup>3</sup>, кроме карбамоильных производных, образуются продукты димеризации пиридина. На глубоких стадиях деструкционного процесса основными продуктами являются уксусная и муравьиная кислоты, углекислота, аммонийные и нитратные ионы.

В процессах разложения дихлорпиколиновой кислоты (ДХПК) технические поликристаллические модификации анатаза по активности не уступают эталонным образцам TiO<sub>2</sub> (Degussa). При введении в кристаллическую решётку анатаза ионов железа активность ФК увеличивается за счёт сенсбилизации к видимому свету, а также хемосорбции субстрата на Fe(O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) – Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>- центрах [1].

Хинолин фотокаталитически разлагается на TiO<sub>2</sub> в результате гидроксирования бензольного и пиридинового колец, а также образования 2-аминобензальдегида и 2-(N-формил)аминобензальдегида. Наличие этих соединений в интермедиатах процесса указывает на участие в нём, кроме гидроксильных, супероксидных радикалов. Последние взаимодействуют с катион-радикалами, образующимися при окислении субстрата дырками. Это нашло подтверждение в исследованиях влияния супероксидазы на кинетику рассматриваемых реакций [135].

Скорость образования ионов NH<sub>4</sub><sup>4+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> при фотокаталитическом окислении циклических органических соединений, содержащих атом

азота в ядре (теофиллин, пролин, пиридин и пиперидин), заметно превышает скорость образования  $\text{CO}_2$ . Отношение  $[\text{NH}_4^{4+}]/[\text{NO}_3^-]$  в ходе окислительного процесса снижается на несколько порядков по сравнению с начальной стадией фотореакции [136, 137].

*Гуминовые кислоты.* Высокая степень фотокаталитической минерализации ГК ( $> 80\%$  по ООУ) и снижение цветности воды (до  $99\%$ ) достигается под действием УФ-света ( $\lambda > 300$  нм) на  $\text{TiO}_2$  ( $1$  г/дм<sup>3</sup>, удельная поверхность  $50$  м<sup>2</sup>/г). Концентрация образующихся при этом галометанов не превышает  $0,10$  мг/дм<sup>3</sup> [138].

Адсорбционная способность ГК и скорость их деструкции при pH 3 более чем в два раза выше, чем при pH 11.

Скорость фотокаталитического процесса значительно возрастает в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,01$  М), достигая максимальных значений при pH 6. Бикарбонатные ионы ингибируют фотореакцию, дезактивируя гидроксильные радикалы. Эффективность фотодеструктивного процесса снижается при введении в систему анионов независимо от их природы [139, 140].

*Красители.* Поскольку в состав красителей, как правило, входят N, Cl и S, глубокое фотокаталитическое окисление их приводит к образованию, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , также ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Хлор, связанный с ароматическим кольцом, отличается более высокой устойчивостью к фотохимическому разложению по сравнению с хлором, находящимся в боковых цепях [141 – 143]. Скорость деструкции поллютантов значительно выше в озонородной смеси благодаря участию в процессе фотовысокоактивных кислородсодержащих радикалов.

Минерализация метиленового голубого в суспензиях  $\text{TiO}_2$  под действием УФ-света протекает в результате гидроксирования и раскрытия ароматического кольца красителя [144].

Константа скорости разложения метилового оранжевого на композитных плёнках  $\text{TiO}_2$  поверхностно легированном железом, более чем в  $1,5$  раза выше по сравнению с объёмно легированным ФК [145]. Оптимальное отношение Fe/Ti в ФК составляет  $1,5\%$  при поверхностном легировании и  $0,12\%$  – при объёмном.

Окисление бенгальского розового на ZnO осуществляется преимущественно гидроксильными радикалами, образующимися при окислении воды и гидроксильных ионов дырками на поверхности катализатора, и существенно зависит от pH среды [146].

Обесцвечивание анионных азокрасителей (кислотного оранжевого 7, реактивного красного 45 и кислотного жёлтого) на  $\text{TiO}_2$  под действием УФ-света ( $\lambda < 366$  нм) значительно ускоряется в присутствии  $\text{FeCl}_3$ . Применение последнего при удалении катионных азокрасителей (основной



голубой 41 и основной оранжевый 66) оказывает на процесс ингибирующее действие [147].

При фоторазложении красителей различных классов (флуоресцеина, оранжевого 11 и красного кислого G) под действием УФ- и видимого света высокой активностью и стабильностью обладает магнитоотделяемый ФК, приготовленный на основе системы  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (TSF). По активности этот ФК незначительно уступает  $\text{TiO}_2$  (Degussa 25) (из-за поглощения УФ-излучения входящим в его состав  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [148].

Фотоокисление азокрасителя кислотного оранжевого 7 в насыщенных воздухом водных суспензиях  $\text{TiO}_2$  под действием УФ-света ( $\lambda > 400$  нм) протекает с участием радикалов  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ , а также синглетного кислорода. Начальной стадией фотореакции является разрыв связей в молекуле красителя вблизи азогруппы с дальнейшим окислением фрагментов до полной минерализации субстрата. Разлагающийся краситель является в то же время фотосенсибилизатором. В основе механизма сенсибилизации лежит процесс инжекции электрона от возбужденного субстрата в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  с последующим захватом его адсорбированным кислородом [149].

Деструкция реактивного красного 198, кислотного чёрного 1, кислотного голубого 7 и прямого зелёного 99 в водных суспензиях  $\text{TiO}_2$  при pH 2 протекает непосредственно на поверхности ФК, в то время как при pH 12 в процессе участвуют гидроксильные радикалы контактирующей фазы [150]. Высокая степень разложения азокрасителей достигается в комбинированном способе, в котором биологической обработке сточных вод предшествует фотокаталитическая предочистка под действием УФ- и солнечного света [151].

В присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  степень разложения реактивных азокрасителей на  $\text{TiO}_2$  увеличивается более чем в четыре раза по сравнению с проведением процесса в отсутствие окислителя [152].

Кинетика деструктивного окисления азокрасителя кислотного красного 3В в водном растворе гетерополивольфрамовой кислоты хорошо описывается моделью Лэнгмюра-Гиншельвуда. Фотокаталитический процесс осуществляется на комплексных соединениях, образуемых катализатором с красителем. Скорость фотореакции возрастает с увеличением интенсивности света, содержания растворённого кислорода, катализатора и красителя [153].

Активность  $\text{TiO}_2$  существенно повышается при его прививке и последующей кристаллизации на поверхности частиц силикагеля, являющегося одновременно носителем и диспергатором ФК. В реакциях разложения азокрасителей (реактивного 15 и катионного голубого X-GRL) при массовом отношении  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  в ФК 3 : 7 достигается 3-кратный фотокаталитический эффект относительно чистого  $\text{TiO}_2$  [154].

В [155] установлена высокая скорость обесцвечивания красителей под действием солнечного света на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

*ПАВ.* Эффективность фоторазложения на  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) снижается в ряду: анионактивные > неионогенные > катионактивные соединения [156]. По скорости разложения анионактивные ПАВ составляют ряд: N- додеcanoил-L-глутамат натрия >> додецилбензолсульфонат натрия > додецил-трис(оксиэтилен)сульфат натрия > додецилсульфат натрия. Бензилдиметилдодециламмоний хлорид разлагается быстрее, чем гексадецилтриметиламмоний бромид. Степень разложения ионогенных соединений уменьшается в ряду: алкил( $\text{C}_{14-16}$ )нонакис-оксиэтиленовый эфир > N,N-бис-(2-гидроксиэтил)алканамид > алкил( $\text{C}_{12-14}$ )нонакис-оксиэтиленовый эфир > полиоксиэтиленовый эфир жирных кислот( $\text{C}_{12-14}$ ). Наблюдается хорошая корреляция между устойчивостью к фотокаталитической деструкции и сорбируемостью ПАВ, которая определяется  $\xi$ -потенциалом поверхности ФК, электростатическим зарядом и электронодонорными свойствами субстрата.

При реализации фотохимических способов очистки воды от катионных ПАВ на основе пиридинпроизводных значительный положительный эффект достигается в присутствии кислорода, пероксида водорода, озона и других кислородсодержащих окислителей, а также с применением ФК на основе легированного переходными металлами  $\text{TiO}_2$ . В последнем случае это обусловлено расширением спектрального диапазона фотохимической активности системы как в длинноволновую (за счёт носителя), так и в коротковолновую (за счёт модификатора) стороны [30].

*Пестициды.* При глубоком фотокаталитическом разложении пестицидов различных классов в водных средах образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др. Интермедиатами рассматриваемых процессов являются продукты окисления, дегалогенирования, раскрытия ароматического кольца, декарбоксилирования, изомеризации и циклизации субстрата [157].

Фоторазложение мекопропа (2-(4-хлор-*o*-толуокси)-пропионовая кислота) приводит к его полной минерализации с образованием ацетальдегида, уксусной,  $\alpha$ -кетопропионовой,  $\alpha$ -гидроксипропионовой кислот и продуктов *o*- и *n*-замещения в ароматическом кольце [158, 159].

Гербицид монурон (3-(4-хлорфенил)-1,1-диметилмочевина) под действием солнечного света на  $\text{TiO}_2$  минерализуется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}^-$ , в то время как окисление образующегося на начальных стадиях  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}_3^-$  протекает медленнее. Кинетика разложения поллютанта описывается уравнением первого порядка по субстрату. Основным интермедиатом реакции является гидрофобное соединение 4-хлорфенилизотиоцианат. Способность ряда гербицидов на основе фенилмочевины (метобромурон, изопротурон, хлортолурун и хлорбромурон) к фоторазложению в водных суспен-

зиях  $\text{TiO}_2$  определяется их дипольным моментом, зависящим от электроотрицательности заместителей в ароматическом кольце [160]. В присутствии  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  скорость разложения монурона на  $\text{TiO}_2$  значительно возрастает симбатно с увеличением доли моногидроксикомплексов в общем содержании гидроксикомплексов железа(III) [161].

Скорость фотодеструкции иммобилизованных на стеклянном носителе пестицидов на основе карбаминовой кислоты под действием солнечного света при увеличении pH возрастает. На начальных стадиях минерализации карбарила (1-нафтил-N-метилкарбамата) происходит отрыв N-метилкарбаматной группы от нафтолового ядра и его гидроксильное окисление. В результате дальнейшего окисления образуются гидроксипроизводные нафтола, которые превращаются в нафтохиноны. Одним из продуктов окисления последних является 1,3-индандион, обладающий более высокой персистентностью, чем исходные соединения. Максимальная скорость фотоминерализации карбаминовой кислоты и карбофурана 0-(2,3-дигидро-2,2-диметилбензофуралин-N-метилкарбамат) достигается соответственно при pH 9 и 6 [162,163].

На первых стадиях фотокаталитической деструкции 3-амино-2-хлорпиридина на  $\text{TiO}_2$  аминогруппы и атомы хлора в субстрате замещаются гидроксильными радикалами с элиминированием ионов аммония и хлора [164]. Как и при фотокаталитическом разложении пиридина [127], в дальнейшем происходит окисление субстрата с превращением его в пиридиноновое соединение. Разрыв гетероциклического ядра в последнем приводит к образованию алифатических азотсодержащих интермедиатов, которые разлагаются до муравьиной и уксусной кислот, аммонийных и нитратных ионов.

Интермедиатами окисления S-триазиновых гербицидов (атразина, симазина, тритавина, прометона и прометрина) в водной суспензии  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) под действием искусственного солнечного света являются продукты дехлорирования и гидроксильного окисления субстрата: 2,4-диамино-6-гидрокси-N-этил-N<sup>1</sup>-(1-метилэтил)-1,3,5-триазин, 2,4-диамино-6-хлор-1,3,5-триазин, 2,4-диамино-6-гидрокси-1,3,5-триазин и 2-амино-4,6-гидрокси-1,3,5-триазин. Прометрин и прометон под действием монохроматического света (254 нм) в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  разлагаются до циануровой кислоты на мембранах, содержащих 30 % иммобилизованного  $\text{TiO}_2$ . Квантовый эффект разложения прометрина и прометона составляет соответственно 0,40 и 0,66. В отличие от других классов, данные соединения не подвергаются полной минерализации. Конечным продуктом их разложения является циануровая кислота [165,166], которая полностью минерализуется только после дополнительной гидротермальной обработки (при давлении 23 МПа и температуре 623 К) [167].

Зависимость начальной скорости фотоокисления бикатиона метилвиологена ( $MV^{2+}$ ) в водных растворах метилвиологендихлорида (1,1-диметил-4,4-бипиридинийхлорида) на  $TiO_2$  (Degussa P25) от pH раствора в отсутствие и присутствии  $H_2O_2$  от pH находится в хорошей корреляции с сорбируемостью субстрата и кинетикой разложения окислителя на поверхности ФК [168].

Диметоат (О,О-диметил S-метилкарбомоилметилфосфордитионат) почти полностью минерализуется в водной суспензии  $TiO_2$  под действием солнечного света в течение одного часа на пилотной установке, оснащённой тремя параболическими зеркальными концентраторами излучения, интенсивность которого составляет  $\approx 30 \text{ Вт/м}^2$  [169].

Таким образом, в обзоре рассмотрены механизм и основные закономерности окислительной деструкции органических соединений, относящихся к распространённым загрязнителям гидросферы, на полупроводниковых ФК (преимущественно  $TiO_2$ ). Обсуждается влияние физико-химических факторов (концентрации и природы ФК и субстрата, pH и окислительно-восстановительного потенциала среды, окислителей и др.) на кинетику разложения поллютантов. Проведен сравнительный анализ существующих способов повышения эффективности деструкционного процесса путём поверхностного и объёмного модифицирования ФК благородными и другими металлами, металлооксидами, иммобилизацией их на различных носителях и др. Показано, что разработка высокоэффективных и малоэнергоёмких способов очистки воды от токсичных органических соединений на основе рассматриваемых гетерогенных фотокаталитических систем с применением дополнительных окислителей ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  и др.) является перспективным направлением решения проблем в экологии гидросферы.

**Резюме.** Розглянуто механізм і основні закономірності окислювальної фотодеструкції органічних сполук, що відносяться до поширених забруднювачів гідросфери, на напівпровідникових ФК (головним чином,  $TiO_2$ ). Обговорюється вплив фізикохімічних факторів (концентрації і природи фотокаталізатора і субстрата, pH і окисно-відновного потенціалу середовища, окислювачів та ін.) на кінетику розкладу поллютантів. Проаналізовано способи підвищення ефективності деструкційного процесу шляхом об'ємного і поверхневого модифікування ФК благородними і іншими металами, металлооксидами, іммобілізацією їх на різних носіях та ін. Показано, що розробка високоефективних і малоенергоємких способів очистки води від токсичних органічних сполук на основі розглянутих гетерогенних фотокаталітичних систем з використанням додаткових

окислювачів ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  та ін.) є перспективним напрямком у вирішенні проблем в екології гідросфери.

*N.M. Soboleva N.M., A.A. Nosonovich, V.V. Goncharuk*

## HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS IN THE TREATMENT OF WATER

### Summary

The mechanism and underlying regularities of photo-oxidative destruction of organic compounds belonging to widespread aqueous medium contaminants over semiconductor photocatalysts (predominantly,  $TiO_2$ ) are reviewed. The effect of physical-chemical factors (concentrations and nature of photocatalysts and substrates, pH and redox potential of medium, use of additional oxidants etc.) on the kinetic of pollutant decomposition have been discussed. The evaluation has given for methods to enhance activity photocatalysts by surface and bulk modification with noble and another metals, metal oxides, immobilization on the different supports etc. It has been demonstrated, that developing of high effective and energetically profitable methods of removal of toxic organic compounds from water on basis of discussed heterogeneous photocatalytic systems in combination with oxidative agents ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  etc.) is promising way in decision of the water ecology problems.

1. *Гончарук В.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – **5**, № 2. – С. 345 – 355.
2. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.* // Chem. Rev. – 1995. – **95**, N 1. – P. 69 – 96.
3. *Kamat P.V.* // Ibid. – 1993. – **93**, N 1. – P. 267 – 300.
4. *Fox M.A., Dulay M.D.* // Ibid. – 1993. – **93**, N 1. – P. 341 – 357.
5. *Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д.* // Теор. и эксперим. химия. – 2000. – **36**, № 2. – С. 69 – 89.
6. *Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Jr.* // Chem.Rev. – 1995. – **95**. – P. 735 – 758.
7. *Herrmann J.-M.* // Topics in Catalysis. – 2005. – **34**, N 1. – P. 49 – 65.
8. *Пат. 33565 Украина, МКИ6 B01 J 27/28* / В.П. Корюкова, Г.Л. Камалов, В.В. Гончарук, Н.М. Соболева. – Пром. власність, №1. – Оpubл. 10.05.2001.
9. *Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.* // Chem. Rev. – 1993. – **93**, N 2. – P. 671 – 698.
10. *Goslich R., Dillert R., Bahnemann D.* // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 137 – 148.
11. *Nelson J., Krogh E., Gill C., Friesen D.* // J. Environ. Sci. and Health, A. – 2004. – **39**, N 9. – P. 2307 – 2317.

12. *Anpo M., Shima T., Kubokawa Y.* // Chem. Lett. – 1985. – N 12. – P. 1799 – 1802.
13. *Turchi C.S., Ollis D.F.* // J. Catal. – 1990. – **122**, N 1. – P. 178 – 192.
14. *Fujishima A., Rao T.N., Truk D.A.* // J. Photochem. and Photobiol., C. – 2000. – N 1. – P. 1 – 21.
15. *Hufschmidt D., Liu L., Selzer V., Bahnemann D.* // Water Sci. and Technol. – 2004. – **49**, N 4. – P. 135 – 140.
16. *Крюков А.И., Походенко В.Д.* // Теор. и эксперим. химия. – 1997. – **33**, № 5. – С.306 – 321.
17. *Wilke K., Breuer H.D.* // Z. Phys.Chem. – 1999. – **213**. – S.135 – 140.
18. *Wang C., Bahnemann D.W., Dormann T.F.* // Chem.Commun. – 2000. – N 16. – P. 1539 – 1540.
19. *Fuerte A., Hernandez -Alonso M.D., Maira A.T. et al.* // Ibid. – 2001. – N 24. – P. 2718 – 2719.
20. *Araca J., Dias O.G., Saracho M.M. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2001. – **32**, N 1/2. – P. 49 – 61.
21. *Araca J., Dias O.G., Saracho M.M. et al.* // Ibid. – 2002. – **36**, N 1. – P. 113 – 124.
22. *Dobosz A., Sobczynski A.* // Water Res. – 2003. – **37**, N 7. – P. 1489 – 1496.
23. *Пат. 767770 Австралия, МПК<sup>6</sup> B01 J 035/00, C 02 F 001/30/ R. Amal, D. Beydoun, G. Low, S. McEvoy* – Оpubл. 20.11.2003.
24. *Zhou Ya-song, Quan Changang* // Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec. – 2003. – **19**, N 3. – P. 20 – 26.
25. *Yuranova T., Mosteo R., Bandara J. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – **244**. – P. 160 – 167.
26. *Tada H., Hattori A., Tokihisa Y. et al.* // J. Phys. Chem. – 2000. – **104**, N19. – P. 4585 – 4587.
27. *Torimoto T., Ito S., Kuwabata S., Yoneyama H.* // Environ. Sci. and Technol. – 1996. – **30**, N 4. – P. 1275 – 1281.
28. *Peill N., Hoffmann M.* // Ibid. – 1995. – **29**, N 12. – P. 2974 – 2981.
29. *Tennakone K., Tilakaratne C.T.K., Kottegoda I.R.M.* // Water Res. – 1997. – **31**, N 8. – P. 1909 – 1912.
30. *Носонович А.А., Соболева Н.М., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. – 1995. – **17**, № 5. – С.451 – 456.
31. *Коваленко А.С., Кучмий С.Я., Маковская Т.Ф. и др.* // Теор. и эксперим. химия. – 2003. – **39**, № 2. – С.111 – 117.
32. *Ningzhong B., Xin F., Zhuhong V. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 2004. – **38**, N 9. – P. 2729 – 2736.
33. *Chen Xiaoquan, Gu Guobang* // J. Catal. – 2002. – **23**, N 4. – P. 312 – 316.
34. *Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P. et al.* // J. Photochem. Photobiol., A. – 1995. – **85**. – P. 247 – 255.
35. *Crittenden J.C., Liu J., Hand D.W. et al.* // Water Res. – 1997. – **31**, N 3. – P. 429 – 438.
36. *Костоглод Н.Ю., Подрезов О.Н., Сычѐв М.В., Гончарук В.В.* // Материалы конф. "Регион. эконом. пробл. Крыма и пути их решения"(Севастополь, 2 – 4 сентября 1991). – Севастополь, 1991. – С. 28.
37. *Bideau M., Claudel B., Faure L.* // J. Photochem. – 1987. – **39**, N 1. – P. 107 – 128.



38. *Prairie M.R., Evans L.R., Stange B.M. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 1993. – **27**. – P. 1776 – 1782.
39. *Dominquez C., Garcia J., Pedraz M.A. et al.* // Catal. Today. – 1998. – **40**, N 1. – P. 85 – 101.
40. *Hisanaga T., Harada K., Tanaka K.* // J. Photochem. Photobiol., A. – 1990. – **54**. – P. 113 – 118.
41. *Yu Zhi-yong, Zhu Yan, Sun Zhen, Song Lin* // J. Tianjin Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. – 2002. – N 2. – P. 18 – 21.
42. *Li L., Zhu W., Zhang P. et al.* // Water Res. – 2003. – **37**, N 15. – P. 3646 – 3651.
43. *Klare M., Waldner G., Bauer R. et al.* // Chemosphera. – 1999. – **38**, N 9. – P. 2013 – 2027.
44. *Tanaka K., Hisanaga T., Rivera A.P.* Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. – Amsterdam : Elsevier, 1993. – P. 169 – 178.
45. *Peller J., Wiest O., Kamat P.* // Environ. Sci. and Technol. – 2003. – **37**, N 9. – P. 1926 – 1932.
46. *Халывка Т.А., Шимановская В.В., Капинус Е.И. и др.* // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, N 3. – С. 242 – 250.
47. *Bahneman D.W., Kholuiskaya S.N., Dillert R., et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2002. – **30**, N 1/2. – P. 161 – 169.
48. *Franch M.I., Ayllon J.A., Peral J. et al.* // Catal. Today. – 2002. – **76**. – P. 221 – 223.
49. *Enriquez R., Beaugiraud B., Pichat P.* // Water Sci. and Technol. – 2004. – **49**, N 4. – P. 147 – 152.
50. *Яцькив В.И, Гранчак В.М., Коваленко А.С. и др.* // Теор. и эксперим. химия. – 2003. – **39**, № 1. – С. 41 – 45.
51. *Enriquez R., Pichat P.* // Langmuir – 2001. – **17**. – P. 6132 – 6137.
52. *Serpone S., Emelie V.* // Int. J. Photoenergy. – 2002. – **4**. – P. 91 – 131.
53. *Ooka C., Yoshida H., Suzuki K., Hattori T.* // Microporous and Microporous Materials. – 2004. – **67**. – P. 143 – 150.
54. *Пат. 6585863 США, МПК7 B01 D 53/00, C02 F 1/48 / L. Davydov, P.A. France, P. Smirniotis.* – Оpubл. 01.07.2003.
55. *Ray A.K., Beenackers A.A.C.M.* // Catal. Today. – 1998. – **40**, N 1. – P. 73 – 83.
56. *Hofstadler K., Bauer R., Ruppert G. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 1994. – **28**, N 4. – P. 670 – 674.
57. *Zertal A., Molnar-Gabor D., Malouki M.A. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2004. – **49**, N 4. – P. 239 – 249.
58. *Yue B., Zhou Y., Xu J. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – **36**. – P. 1325 – 1329.
59. *Molinari R., Palmisano L., Drioli E., Schiavello M.* // J. Membr. Sci. – 2002. – **206**, N 1. – P. 399 – 415.
60. *Aye T., Mehrvar M., Anderson W.* // J. Environ. Sci. and Health, A. – 2004. – **39**, N 1. – P. 113 – 126.
61. *Izumi I., Dunn W.W., Wilbourn K.O. et al.* // J. Phys. Chem. – 1980. – **84**, N 24. – P. 3207 – 3210.
62. *Hashimoto K., Kawai T., Sakata T.* // Ibid. – 1984. – **88**, N 18. – P. 4083 – 4088.
63. *Kawai T., Sakata T.* // J. Chem. Com. – 1980. – P. 694.

64. *Nishimoto S., Ohtani B., Kagiya T. // J. Chem. Soc. – 1985. – 81, N 10. – P. 2467 – 2474.*
65. *Matthews R.W. // J. Catal. – 1988. – 111. – P. 264 – 272.*
66. *Iseda K. // Bull.Chem. Soc. Jap. – 1991. – 64, N 4. – P. 1160 – 1166.*
67. *Iseda K., Osaki T., Taoda H. et al. // Ibid. – 1991. – 66, N 4. – P. 1038 – 1042.*
68. *Komuro I., Fujita Y. // Bull.Chem. Soc. Jap. – 1959. – 32, N 8. – P. 882 – 883.*
69. *Yesodharan S., Ramakrishnan V., Kuriacose J.C. // Ind. J. Technol. – 1985. – 23. – P. 71 – 73.*
70. *Fraser I.M., MacCallum J.R. // J.Chem. Soc., Farad. Trans. I. – 1986. – 82. – P. 2747 – 2754.*
71. *Brezov6 V., Vodny S., Vesely M. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. – 1991. – 56, N 1. – P. 125 – 134.*
72. *Sherrard K., Marriott P., Amiet R. et al. // Environ. Sci. and Technol. – 1995. – 29, N 9. – P. 2235 – 2242.*
73. *Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H. et al. // Bull.Chem. Soc. Jap. – 1985. – 58, N 7. – P. 2015 – 2022.*
74. *Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H. et al. // Ibid. – 1985. – 58, N 7. – P. 2023 – 2028.*
75. *Alberici R., Jardim W. // Water Res. – 1994. – 28, N 8. – P. 1845 – 1849.*
76. *Wei T.-Y., Wang Y.-Y., Wan Ch.-Ch. // J. Photochem. Photobiol., A. – 1990. – 55, N 1. – P. 115 – 126.*
77. *Sciafani A., Palmisano L., David E. // Ibid. 1991. – 56, N 1. – P. 113 – 123.*
78. *Almquist C.B., Biswas P. // J. Catal. – 2002. – 212, N 2. – P. 145 – 156..*
79. *Harada H., Sakata T., Ueda T. // J. Amer. Chem.Soc. – 1985. – 107. – P. 1773 – 1776.*
80. *Sakata T., Kawai T., Hashimoto K. // J. Phys. Chem. – 1984. – 88. – P. 2344 – 2347.*
81. *Bideau M., Claudel B., Otterbein M. // J. Photochem. – 1980. – 14. – P. 291 – 302.*
82. *McMurray T.A., Byrne J.A., Dunlop P.S.M. et al. // Appl. Catal. A: General. – 2004. – 262, N1. – P. 105 – 110.*
83. *Feng L.D., Hang G.Y., Wen H.Ch. et al. // Chin. Chem. Lett. – 2002. – 13, N 6. – P. 575 – 578.*
84. *Muggli D.S., Falconer J.L. // J. Catal. – 1999. – 187. – P. 230 – 237.*
85. *Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffmann M.R. // Environ. Sci. and Technol. – 1991. – 25. – P. 786 – 793.*
86. *Harbour J.R., Hair M.L. // J. Phys. Chem. – 1979. – 83. – P. 625 – 629.*
87. *Domenech J., Peral J. // J. Chem. Res. – 1987. – P. 360 – 361.*
88. *Piscopo A., Robert D., Weber F.V. // Appl.Catal. B: Environ. – 2002. – 36, N1. – P. 75 – 85.*
89. *Ranjit K.T., Willner I., Bossmann S.H. et al. // J. Catal. – 2001. – 204, N 2. – P. 305 – 313.*
90. *Blake D.M. Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. – 1999. – National Renewable Energy Laboratory Golden Co.*
91. *Keisuke M., Tokuji T. // Sci. and Ind. – 2001. – 75, N 9. – P. 462 – 467.*
92. *Hsiao C.-Y., Lee C.-L., Ollis D.F. // J. Catal. – 1983. – 82. – P. 418 – 423.*



93. *Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R.* // Environ. Sci. and Technol. – 1991. – **25**. – P. 494 – 500.
94. *Kormann C., Bahnemann D.W., Hoffmann M.R.* // J. Photochem. Photobiol., A. – 1989. – **48**. – P. 161 – 169.
95. *Ollis D.F., Hsiao C.-Y., Budiman L. et al.* // J. Catal. – 1984. – **88**. – P. 89 – 96.
96. *Ollis D.* // Environ. Sci. and Technol. – 1985. – **19**, N 6. – P. 480 – 484.
97. *Pruden A.L., Ollis D.F.* // Ibid. – 1983. – **17**. – P. 628 – 633.
98. *Glaze W.H., Kenneke J.F., Ferry J.L.* // Ibid. – 1993. – **27**. – P. 177 – 184.
99. *Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K.* // Water Res. – 1992. – **35**, N 4. – P. 1022 – 1028
100. *Remiezowicz E., Pajak M., Skrzypinski W.* // Inz. chem. i proces. – 2003. – **24**, N 4. – P. 651 – 669.
101. *Tanaka K., Hisanaga T., Harada K.* // New J. Chem. – 1989. – **13**. – P. 5 – 7.
102. *Nguyen T., Ollis D.F.* // J.Phys.Chem. – 1984. – **88**, N 6. – P. 3386 – 3388.
103. *Lindner M., Theurich J., Bahnemann D.W.* // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 79 – 86.
104. *Wissiak K., Sket B., Vrtacnik M.* // Chemosphera. – 2000. – **41**, N 9. – P. 1451 – 1455.
105. *Djebbar K., Sehili T.* // Pestic. Sci. – 1998. – **54**, N 3. – P. 269 – 276.
106. *Balasubramaniana G., Dionysiou D.D., Suidan M.T. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2004. – **47**, N 3. – P. 209 – 213.
107. *Malato S., Blanco J., Fernandez-Ibaces P.* // J.Solar Eng. – 2001. – **123**, N 2. – P. 138 – 142.
108. *Davis A.P., Huang C.P.* // Water Res. – 1990. – **24**, N 5. – P. 543 – 550.
109. *Barbeni M., Pramauro E., Pelizzetti E. et al.* // Chemosphere. – 1986. – **15**, N 9/12. – P. 1913 – 1916.
110. *Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Bacos M.A. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2004. – **47**. – P. 219 – 256.
111. *Bandara J., Mielczarski J.A., Lopez A. et al.* // Ibid. – 2001. – **34**. – P. 321 – 333.
112. *Doong R.A., Chen C.H., Maithreepala R.A. et al.* // Water Res. – 2001. – **35**, N 12. – P. 2873 – 2880.
113. *Ku Y., Leu R.M., Lee K.C.* // Ibid. – 1996. – **30**, N 11. – P. 2569 – 2578.
114. *Tseng J.M., Huang C.P.* // Water Sci. and Technol. – 1991. – **23**. – P. 377 – 387.
115. *Bandara J., Hadapangoda C.C.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2004. – **50**. – P. 83 – 88.
116. *Minero C., Pellizzetti E., Pichat P. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 1995. – **29**. – P. 2226 – 2234.
117. *Rideh L., Wehrer A., Ronze D. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – **36**. – P. 4712 – 4718.
118. *Chen J.N., Chan Y.Ch., Lu M.C.* // Water Sci. and Technol. – 1999. – **39**, N 10/11. – P. 225 – 230.
119. *Chen Ch., Lei P., Ji H. et al.* // Environ. Sci. and Technol. – 2004. – **38**, N 1. – P. 329 – 337.
120. *Lee Jaesang, Choi Wonyong* // Ibid. – 2004. – **38**, N14. – P. 4026 – 4033.
121. *Kim Soonhyun, Choi Wonyong* // Ibid. – 2002. – **36**, N 9. – P. 2019 – 2025.

122. *Furlong D.N., Wells D., Sasse W.H.F.* // Aust. J. Chem. – 1986. – **39**. – P. 757 – 769.
123. *Vohra M., Davis A.P.* // Water Res. – 2000. – **34**, N 3. – P. 952 – 964.
124. *Preis S., Krichevskaya M., Kharchenko A.* // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 265 – 272.
125. *Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 1991. – **69**. – P. 323 – 340.
126. *Palmisano L., Shiavello M., Sclafani A. et al.* // Chem. Lett. – 1994. – **24**. – P. 303 – 315.
127. *Peng Shuchuan, Wang Shisheng, Chen Tianhu et al.* // Ind. Water Treat. – 2003. – **23**, N 11. – P. 34 – 36.
128. *Chen D., Hay A.K.* // Water Res. – 1998. – **32**, N 11. – P. 3223 – 3234.
129. *Dieckmann M.S., Gray K.A.* // Ibid. – 1996. – **30**, N 5 – P. 1169 – 1183.
130. *Vohra M.S., Tanaka K.* // Ibid. – 2002. – **36**, N 1. – P. 59 – 64.
131. *Kumar S.* // Water Environ. Res. – 1997. – **69**, N 7. – P. 1238 – 1245.
132. *Schmelling D.S., Gray K.A.* // Water Res. – 1995. – **29**, N 12. – P. 2651 – 2662.
133. *Schmelling D.S., Gray K.A., Kamat P.V.* // Ibid. – 1997. – **31**, N 6. – P. 1439 – 1447
134. *Maillard-Dupuy C., Guillard C., Courbon H., Pichat P.* // Environ. Sci. and Technol. – 1994. – **28**, N 12. – P. 2176 – 2183.
135. *Pichat P.* // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 73 – 78.
136. *Low G.K., Mcevoy S.R., Matthews R.W.* // Chemosphera. – 1989. – **19**, N 10. – P. 1611 – 1621.
137. *Low G.K.-C., Mc Evoy S.R., Matthews R.W.* // Environ. Contam. Technol. – 1991. – **25**, N3. – P. 460 – 467.
138. *Bekbolet M., Ozkosemen G.* // Water Sci. and Technol. – 1996. – **33**, N 6. – P. 189 – 194.
139. *Bekbolet M., Balcioglu I.* // Ibid. – 1996. – **34**, N 9. – P. 73 – 80.
140. *Bekbolet M., Boyaioglu I., Ozkaraova B.* // Ibid. – 1998. – **38**, N 6. – P. 155 – 162.
141. *Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S. et al.* // Chemosphera. – 2002. – **46**, N 8. – P. 1173 – 1181.
142. *Lia J., Chena Ch., Zhao J. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2003. – **45**, N 4. – P. 293 – 300.
143. *Nagaveni K., Sivalingam G., Hegde M.S. et al.* // Ibid. – 2004. – **48**, N 3. – P. 223 – 233.
144. *Артемов Ю.М., Артемов М.А., Виноградов М.Г. и др.* // Журн. общей химии. – 1994. – **67**, № 9. – С. 1542 – 1546.
145. *Yuan-guan L., Xin-jun L., Liang-yan W. et al.* // Chin. J. Nonferrous Metals. – 2002. – **12**, N 6. – P. 1304 – 1308.
146. *Ajay S., Ravi S., Sing R.S. et al.* // J. Ind. Chim. Soc. – 2002. – **79**, N 12. – P. 929 – 931.
147. *Baran W., Makowski A., Wardas W.* // Chemosphere. – 2004. – **55**, N 1. – P. 129 – 134.
148. *Feng Ch., Yingl X., Jincai Zh. et al.* // Ibid. – 2001. – **44**, N 5. – P. 1159 – 1168.
149. *Stylidi M., Kondarides D., Verykios X.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2004. – **48**, N 3. – P. 205 – 211.

150. Zieliska B., Grzechulska J., Ryszard J. et al. // Ibid. – 2003. – **46**, N1. – P. 77 – 85.
151. Стилкий С.В. // Автореф. дис... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2003. – 16 с.
152. Genz N. // Water SA. – 2004. – **30**, N 3. – P. 399 – 405.
153. Xi Y., Gang Y., Lingren K. et al. // Chin.J. Environ. Sci. – 2002. – **23**, N 3. – P. 40 – 43.
154. Chun H., Yizhong W., Hongxiao T. // Appl. Catal. B: Environ. – 2001. – **31**, N2. – P. 277 – 285.
155. Jun-Zhen W., Xi-Xian F., Qiu-Hua Y. et al. // Chin. J. Appl. Chem. – 2002. – **19**, N 5. – P. 473 – 485.
156. Hidaka H., Yamada S., Suenaga S., Zhao J. // J. Mol. Catal. – 1990. – **59**, N3. – P. 279 – 290.
157. Konstantinou I.K., Albanis T.A. // Appl. Catal. B: Environ. – 2003. – **42**, N 4. – P. 319 – 335.
158. Topalov A., Gabor H., Csandal J. // Water Res. – 2000. – **34**, N 5. – P. 1473 – 1478.
159. Zertal A., Molnar-Gabor D., Sehili T. et al. // Appl. Catal. B: Environ. . – 2004. – **49**, N1. – P. 83 – 89.
160. Pramauro E., Vincenti M., Auguliaro V. et al. // Environ. Sci. and Technol. – 1993. – **27**. – P. 1790 – 1795.
161. Mestancowd. H., Mailhot G., Krysa J. et al. // Water Sci. and Technol. – 2004. – **49**, N 4. – P. 165 – 170.
162. Pramauro E., Prevot A.B., Vincenti M., Brizzolesi G. // Environ. Sci. and Technol. – 1997. – **31**, N 11. – P. 3126 – 3131.
163. Marinas A., Guillard C., Marinas T.M. et al. // Appl. Catal. B: Environ. – 2001. – **34**, N2. – P. 241 – 252.
164. Abramovic B., Anderluh V., Topalov A. et al // Ibid. – 2004. – **48**. – P. 213 – 221.
165. Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N. // Environ. Sci. and Technol. – 1991. – **25**. – P. 1523 – 1529.
166. Borio O., Gawlik B.M., Bellobono I.R. et al. // Chemosphere. – 1998. – **37**, N 5. – P. 975 – 989.
167. Horikoshi S., Hidaka H. // Ibid. – 2003. – **51**, N 2. – P. 139 – 142.
168. Мартыянов И.Н., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. – 1997. – **38**, N 1. – С. 83 – 89.
169. Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I. et al. // Environ. Chem. Lett. – 2005. – **3**. – P. 118 – 121.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 12.10.2005