

**Т.Н. Ситниченко, В.Ф. Вакуленко, В.В. Гончарук**

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФУЛЬВОКИСЛОТ КИСЛОРОДОМ В СУСПЕНЗИИ $TiO_2$**

*Приведен краткий обзор опубликованных данных по фотокаталитическому ( $O_2/TiO_2/УФ$ ) окислению гуминовых и фульвокислот – основных органических примесей природных вод. Показана возможность достижения глубокой деструкции ( $\geq 90\%$  по ООУ) фульвокислот, выделенных из днепровской воды, в процессе фотокаталитического окисления растворенным кислородом в широком интервале рН (3 – 8). Оценена фотокаталитическая активность ряда коммерческих образцов  $TiO_2$  в различном изоморфном состоянии и определено влияние некоторых параметров фотокаталитического окисления на степень полной деструкции фульвокислот.*

**Ключевые слова:** диоксид титана, окисление, фульвокислоты, фотокатализ.

**Введение.** Основную часть (50 – 90%) органических примесей поверхностных природных вод составляют гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) [1 – 3]. Максимальное удаление этих природных органических веществ (ПОВ) является одной из основных задач подготовки воды для питьевых и технологических целей [4, 5].

Соотношение фракций ГК и ФК в поверхностных водах может изменяться, однако в основном преобладают ФК [2, 6]. Например, в воде Киевского водохранилища концентрация ФК колеблется в интервале 14 – 54, концентрация ГК – 0,3 – 2,0 мг/дм<sup>3</sup> [6]. В настоящее время не существует четкого представления о структуре молекул ГК и ФК. Предложено несколько моделей строения определенных "первичных блоков" структуры данных веществ, в которой эти блоки повторяются с некоторыми вариантами [1, 7, 8]. Молекулы ФК содержат несколько ароматических и гетероциклических (кислород- и азотсодержащих) ядер, полизамещенных карбоксильными, карбонильными, гидроксильными и аминогруппами, и алифатические углеводородные цепи, включающие углеводные и аминокислотные структуры, карбоксильные, эфирные, спиртовые и другие группы [1, 7, 8].

Молекулярная масса (М.м.) ПОВ поверхностных вод колеблется от 0,5 до 10 кДа [1 – 3], однако основную долю составляют соединения с М.м. до 2 кДа [2, 4, 9].

Традиционные технологии централизованного водоснабжения обеспечивают удаление органических примесей из поверхностных вод не более чем на 50 – 60% [4, 10]. Поэтому в питьевой воде централизован-

© Т.Н. СИТНИЧЕНКО, В.Ф. ВАКУЛЕНКО, В.В. ГОНЧАРУК, 2011

ных систем водоснабжения присутствует значительное количество ПОВ. Их концентрация в пересчете на общий органический углерод (ОУ) или основную его часть – растворенный органический углерод (РОУ) достигает 7 – 9 мг/дм<sup>3</sup> [11, 12]. В [12] приведено следующее молекулярно-массовое распределение (ММР) органических веществ (% по РОУ) в водопроводной воде г. Киева (РОУ<sub>исх</sub> = 7,02 мг/дм<sup>3</sup>): < 200 Да (8); 200 – 1000 Да (18); 1000 – 3000 Да (24); 3000 – 4500 Да (39); 4500 – 6000 Да (9).

К перспективным методам глубокого удаления органических соединений из водной среды относятся методы фотокаталитической окислительной деструкции, базирующиеся на применении кислородсодержащих окислителей и полупроводниковых катализаторов [13 – 16]. В качестве катализатора чаще всего используют высокодисперсный диоксид титана [17].

Фотокаталитическое окисление органических веществ осуществляется по радикальному цепному механизму с участием разных активированных форм кислорода. При поглощении кванта света ( $200 < \lambda < 380$  нм) на поверхности частицы полупроводника (TiO<sub>2</sub>) образуются свободный электрон и электронная вакансия – "дырка". В водной среде при взаимодействии "дырки" с адсорбированными молекулами воды или гидроксильными ионами и электрона – с адсорбированным кислородом или другими акцепторами электронов образуются высокоактивные радикалы (гидроксильный, гидропероксильный, супероксидный). Фотогенерированные "дырки" и радикалы, обладая высокой реакционной способностью, окисляют адсорбированные на поверхности TiO<sub>2</sub> и растворенные в воде органические вещества (в приповерхностном слое), а также принимают участие в продолжении цепи, т.е. в образовании новых радикалов.

Перспективность гетерогенно-фотокаталитического окисления для очистки воды обусловлена возможностью достижения полной деструкции (до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) различных органических соединений кислородом [13, 14, 17].

Основные аспекты фотокаталитической деструкции ПОВ кислородом (O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/УФ) изучены на модельных растворах коммерческих ГК [18 – 24]. В этих исследованиях концентрация фотокатализатора (TiO<sub>2</sub> в суспензии или нанесенного на разные носители) при фотокаталитическом окислении ГК варьировала от 0,1 до 10 г/дм<sup>3</sup>, концентрация ГК – от 10 до 500 мг/дм<sup>3</sup> (в основном от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup>). Для УФ-облучения использовали ртутные лампы высокого и низкого давления различной мощности, излучающие в УФ-области А (315 – 400 нм) или С (200 – 280 нм). Продолжительность окисления изменялась от 0,5 до 6 ч. Широкий диапазон используемых параметров фотокаталитического окисления ГК затрудняет обобщение опубликованных данных [18 – 24] и выявление общих закономерностей.

Окисление молекул ГК и ФК, учитывая их высокую молекулярную массу, полидисперсность и сложную структуру, протекает многостадийно. Определение степени их деструкции осуществляют по разным показателям: снижению оптической плотности растворов в видимой и ультрафиолетовой областях (при определенных длинах волн в диапазоне 254 – 436 нм); изменению суммарной концентрации органических соединений в реакционной смеси по обобщенным показателям (ООУ, РОУ, ХПК); изменению содержания отдельных фракций (по М.м. или гидрофобности/гидрофильности). Поэтому описание кинетики деструкции ПОВ является сложной задачей, а полученные результаты зачастую противоречивы.

Скорость и степень фотокаталитической деструкции ГК кислородом зависит от их происхождения и концентрации, фазового состава и концентрации диоксида титана, рН раствора, длины волны и плотности мощности УФ-излучения ( $I_{\text{УФ}}$ ), присутствия ловушек ОН-радикалов, температуры и других факторов [15, 17].

В частности, скорость деструкции ГК возрастает при повышении концентрации  $\text{TiO}_2$  в интервале 0,1 – 1,0 г/дм<sup>3</sup> [18, 24], а оптимальная концентрация фотокатализатора равняется 0,4 – 1,0 г/дм<sup>3</sup> [18, 20]. При повышении начальной концентрации ГК (от 10 до 50 мг/дм<sup>3</sup>) наблюдается обратная зависимость: скорость обесцвечивания их растворов снижается на порядок [19], степень максимальной фотокаталитической деструкции – в два раза [20]. Однако, согласно [21], при фотокаталитическом окислении растворов ГК фирмы "Aldrich" равновесная скорость снижения концентрации РОУ остается неизменной (0,2 мг С/(дм<sup>3</sup>·мин)) в диапазоне его начальных концентраций 2,7 – 39,3 мг/дм<sup>3</sup>.

Значение рН существенно влияет на эффективность фотокаталитического процесса, что может быть обусловлено изменением заряда поверхности фотокатализатора, гидрофобности и заряда молекулы субстрата, степени или способа адсорбции субстрата, количества образующихся ОН-радикалов [17]. Следует отметить, что опубликованные данные о зависимости степени фотокаталитической деструкции ГК от рН раствора достаточно противоречивы. Так, согласно [20], более высокая степень деструкции ГК фирмы "Fluka" достигается в кислой среде. При оптимальных условиях фотокаталитического окисления концентрация ООУ в растворе ГК ( $C_{\text{ГК}} = 20$  мг/дм<sup>3</sup>) в течение трех часов снижается на 82; 62 и 40% при рН соответственно 3; 7 и 9. Однако в [21] максимальная скорость деструкции ГК фирмы "Aldrich" ( $\text{РОУ}_{\text{исх}} = 15$  мг/дм<sup>3</sup>) отмечена при рН 7; в кислой (рН 4) и щелочной (рН 9) средах скорость была существенно ниже.

Реакции фотокаталитической деструкции протекают в двух режимах по отношению к  $I_{\text{УФ}}$ . Существует пороговое значение  $I_{\text{УФ}}$ , ниже которого скорость фотокаталитической реакции повышается линейно с ее ростом,

а выше – пропорционально  $I_{\text{уф}}^{0,5}$  (корню квадратному из  $I_{\text{уф}}$ ). В целом, в лабораторных реакторах скорость деструкции органических соединений прямо пропорциональна  $I_{\text{уф}}$  при  $I_{\text{уф}} < 25$  мВт/см<sup>2</sup> [17]. Однако в [21] отмечено, что точка перелома при фотокаталитическом окислении ГК фирмы "Aldrich" была в ~ 20 раз ниже, чем при окислении фенола.

Повышение концентрации кислорода в большей степени ускоряет глубокую деструкцию органических соединений (по ООУ), чем начальную трансформацию их молекул [15]. Например, начальная скорость трансформации ГК фирмы "Aldrich" ( $\text{РОУ}_{\text{исх}} = 20$  мг/дм<sup>3</sup>) не зависит от концентрации кислорода в газе в диапазоне 20 – 75% [21], однако скорость деструкции по РОУ с повышением концентрации кислорода возрастает в 1,6 раза.

Влияние температуры на скорость фотокаталитической деструкции ГК менее существенно, что обусловлено низкой энергией активации [17]. Растворимость кислорода в воде при повышении температуры уменьшается. Тем не менее изменение температуры в интервалах 10 – 28 и 28 – 50°C повышает скорость фотокаталитической деструкции ГК фирмы "Fluka" соответственно на 22 и 15% [20]. Максимальная степень деструкции ГК (по ООУ) составляет 88% в течение 2 – 6 ч в зависимости от их исходной концентрации [18, 20, 22].

Кроме того, на скорость и эффективность фотокаталитического процесса оказывают влияние неорганические катионы и анионы, присутствующие в природных и сточных водах. Анионы неорганических кислот могут снижать скорость окисления органических соединений из-за конкурентной с органическим субстратом или гидроксильными ионами адсорбции и блокирования активных центров на поверхности  $\text{TiO}_2$ , а также из-за конкурентных реакций этих ионов с радикалами или фотонами ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) [18]. Например, адсорбция фосфат-ионов при их концентрации 1 ммоль/дм<sup>3</sup> снижает степень фотокаталитического окисления ряда органических соединений почти на 50% [18].

Изучение изменения концентрации отдельных фракций коммерческих ГК в процессе фотокаталитического окисления их водных растворов кислородом на  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 показало [22, 23], что в первую очередь окислению подвергались наиболее высокомолекулярные фракции гуминовых кислот, в частности фракция сильногидрофобных кислот. Фотокаталитическая деструкция ГК сопровождалась повышением концентрации соединений низкомолекулярных фракций (М.м. < 10 кДа), а также образованием гидрофильных заряженных соединений, концентрация которых при дальнейшем окислении быстрее снижалась в нейтральной среде.

Ряд работ посвящен гетерогенно-фотокаталитическому окислению фульвокислот или ПОВ поверхностных вод [8, 24 – 27]

Сравнительное исследование фотокаталитической деструкции речных ФК (Suwannee River) и ГК различного происхождения (речных, почвенных, коммерческих) при их концентрации в водных растворах 50 мг/дм<sup>3</sup> и рН 6,5 ± 0,5 проведено в [24]. Показано, что повышение концентрации TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 от 0,25 до 1 г/дм<sup>3</sup> в 2 – 4 раза ускоряет деструкцию ГК и ФК по спектрофотометрическим показателям (цветности, A<sub>254</sub>). Равновесная скорость фотокаталитической деструкции ФК по ООУ составляет 0,220 мг С/(дм<sup>3</sup>·мин) и превышает скорость деструкции речных и коммерческих образцов ГК (0,050 – 0,151 мг С/(дм<sup>3</sup>·мин)), но уступает скорости деструкции почвенных ГК (0,339 мг С/(дм<sup>3</sup>·мин)). Снижение концентрации ООУ раствора речных ФК (ООУ<sub>исх</sub> = 20,6 мг/дм<sup>3</sup>) на 50% достигается после фотокаталитического окисления в течение 65 мин. Для аналогичной степени деструкции ГК различного происхождения (ООУ<sub>исх</sub> = 15,5 – 19,5 мг/дм<sup>3</sup>) требуется фотокаталитическое окисление в течение ~ 0,5 – 4,3 ч. Однако приведенная в [21] равновесная скорость снижения концентрации РОУ в растворах ГК фирмы "Aldrich" (0,20 мг С/(дм<sup>3</sup>·мин)) лишь незначительно уступает установленной в [24] для речных фульвокислот.

В [9, 25] изучена фотокаталитическая деструкция отдельных фракций ПОВ воды двух поверхностных источников (Австралия). Доля четырех основных фракций ПОВ исследуемых вод составляет (по РОУ): 62 – 65% сильногидрофобных кислот; 20 – 21% слабогидрофобных кислот; 0 – 3% гидрофильных заряженных соединений; 12 – 17% гидрофильных нейтральных соединений [25]. Состав возможных органических соединений каждой фракции приведен в [4]. Максимальная суммарная степень деструкции ПОВ при фотокаталитическом окислении указанных вод составляет 80 – 85% по РОУ через 2,5 ч [25]. Наиболее устойчивой к фотокаталитическому окислению оказалась фракция гидрофильных нейтральных соединений. К аналогичному заключению привело изучение фотокаталитической деструкции ГК фирмы "Fluka" [22]. Отмечено, что эта фракция трудно удаляется также при других процессах водоочистки – коагуляции, ионном обмене, УФ-облучении, биологической очистке [25].

По данным высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (HPSEC), в процессе фотокаталитического окисления поверхностных вод (Австралия) интенсивность поглощения ( $\lambda = 205 - 280$  нм) соединений с М.м. > 1000 Да быстро снижалась, а соединений с М.м. < 500 Да – увеличивалась [9]. В состав ПОВ исследуемых вод входили следующие группы соединений: полисахариды или органические коллоиды (протеины) с М.м. ~ 20 кДа; гуминовые соединения с М.м. 1 – 20 кДа; структурные элементы гуминовых соединений (так называемые "первичные блоки") с М.м. 300 – 500 Да; низкомолекулярные кислоты, нейтральные соединения и амфолиты с М.м. < 350 Да [9]. При фотокаталитическом окисле-

нии высокомолекулярные полисахариды и гуминовые соединения эффективно разрушались. Фрагментация соединений указанных групп приводила к образованию "первичных блоков", низкомолекулярных кислот и нейтральных соединений, которые разлагались при дальнейшем окислении. После фотокаталитического окисления в течение четырех часов низкомолекулярные кислоты и нейтральные соединения доминировали в остаточном РОУ поверхностных вод.

Фотокаталитическая трансформация ПОВ озерной воды ( $\text{РОУ}_{\text{исх}} = 21 \text{ мг/дм}^3$ ) на  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 протекала в две стадии: без заметного снижения концентрации РОУ на первой стадии и с равновесным ее снижением – на второй [26]. Концентрация РОУ высокомолекулярной фракции ПОВ снижалась линейно в течение двух часов фотокаталитического окисления со скоростью  $0,05 \text{ мг С}/(\text{дм}^3 \cdot \text{мин})$ . Одновременно концентрации РОУ фракций со средней и низкой М.м. возрастали линейно в течение одного часа со скоростью, составляющей  $\sim 0,5$  от скорости деструкции высокомолекулярной фракции, хотя через 3,5 ч концентрации этих фракций снижались до  $< 1 \text{ мг/дм}^3$ .

Для удаления органических соединений из воды перспективно сочетание фотокаталитического окисления на  $\text{TiO}_2$  с фильтрованием через мембраны [15, 28]. Фотокаталитическое окисление ( $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ ) ПОВ, выделенных из речной воды ( $\text{ООУ}_{\text{исх}} = 10 \text{ мг/дм}^3$ ), в течение 20 мин при концентрации  $\text{TiO}_2$   $0,5 \text{ г/дм}^3$  было достаточным для полного предотвращения загрязнения микрофильтрационных и ультрафильтрационных мембран [29]. Константа скорости фотокаталитической деструкции ПОВ по ООУ увеличивалась в 1,6 раза при снижении концентрации ООУ в воде вдвое (с 10 до 5  $\text{мг/дм}^3$ ).

Фотокаталитическое окисление ФК ("Beijing BioChem. Corp") при исходной концентрации РОУ  $\sim 12 \text{ мг/дм}^3$  в мембранных фотокаталитических реакторах изучено в [8, 27]. Степень полной деструкции ФК составляла 73% по РОУ в течение двух часов при следующих параметрах фотокаталитического окисления:  $0,5 \text{ г/дм}^3$  катализатора ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), pH 3,4, скорость аэрации –  $60 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ,  $I_{\text{УФ}} = 0,75 \text{ мВт/см}^2$  ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) [27]. В другом фотокаталитическом реакторе, соединенном с ультрафильтрационным модулем, оптимальными параметрами фотокаталитического окисления указанных ФК были определены: pH 3,4, концентрация  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 –  $0,5 \text{ г/дм}^3$ ,  $I_{\text{УФ}} = 2,36 \text{ мВт/см}^2$  ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) [8]. Степень фотокаталитической деструкции ФК в течение двух часов составляла  $\sim 46\%$  по РОУ и в  $\sim 3$  раза превышала суммарное снижение концентрации РОУ за счет адсорбции на  $\text{TiO}_2$  и фотолитической деструкции. Скорость фотокаталитической деструкции ФК возрастала в кислой среде. Константа скорости фотокаталитической деструкции ФК по ООУ в диапазоне pH 3,4 – 8,2 снижалась в 2,3 раза (с  $8,4 \cdot 10^{-3}$  до  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ) [8]. При pH  $\sim 6,5$  кон-

станты скорости деструкции образцов ФК, выделенных из разных водоемких источников, различались в два раза [8, 24].

Таким образом, опубликованных в настоящее время данных недостаточно для определения основных закономерностей глубокой фотокаталитической деструкции фульвокислот кислородом. Кроме того, необходимо сопоставить опубликованные сведения с экспериментальными данными по фотокаталитическому окислению ФК, выделенных из воды водоемких источников Украины.

Цель данной работы – определение условий достижения глубокой фотокаталитической деструкции ФК в водной среде растворенным кислородом.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования использовали образцы ФК, выделенных из воды р. Днепр [30], следующего элементного состава (%): С – 36,8, Н – 3,9, О – 56,2, N – 1,2, S – 1,9. Рабочие растворы ФК (табл. 1) готовили путем разбавления основного раствора при концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> и рН 6,4 дистиллированной (рН<sub>0</sub> 6,1 ± 0,1) или модельной водой, имитирующей неорганический состав речной воды (рН 8 ± 0,1).

Таблица 1. Характеристика растворов фульвокислот

Раствор ФК	Цветность, град	$A_{254}, \text{см}^{-1}$	рН	ХПК	ПО	ООУ, мг/дм <sup>3</sup>
				мг О/дм <sup>3</sup>		
В дистиллированной воде	54 – 74	0,53 – 0,61	6,0 – 6,2	44 – 57	13,5 – 16,6	15,6 – 17,8
В модельной воде	59 – 80	0,56 – 0,70	7,9 – 8,1	49 – 56	14,0 – 16,3	15,2 – 17,6

Модельная вода содержала следующие ионы (мг/дм<sup>3</sup>): Ca<sup>2+</sup> (40,0), Mg<sup>2+</sup> (9,8), Na<sup>+</sup> (46,0), K<sup>+</sup> (3,9), Cl<sup>-</sup> (71,0), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (43,2), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (122,0). В частности, концентрация гидрокарбонат-ионов, ловушек ОН-радикалов, типичных для поверхностных вод, составляла 2 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

В качестве фотокатализатора использовали несколько коммерческих образцов TiO<sub>2</sub> разного фазового состава (табл. 2). Наиболее активным среди коммерческих образцов диоксида титана являлся TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 [17]. Однако при фотокаталитической деструкции некоторых соединений более активными могут быть образцы TiO<sub>2</sub>, состоящие из чистого анатаза или рутила [17].

Таблица 2. Характеристика образцов  $TiO_2$

Образец $TiO_2$	Марка (фирма)	Состав	$pH_{ТНЗ}$ [17,31]	Удельная поверхность ( $S_{БЭТ}$ ), $m^2/g$	Размер частиц, нм
A/P	Degussa P-25	70 – 80% анатаза, 20 – 30% рутила	6,25; 6,7	38,8	~ 30
A <sub>1</sub>	"Aldrich"	~ 100% анатаза	5,2 –	8,7	–
A <sub>2</sub>	То же	~ 100% анатаза	5,5	7,9	490
P <sub>1</sub>	ОСЧ-5-2	~ 100% рутила	–	0,5	–
P <sub>2</sub>	P-02	~ 100% рутила	–	6,9	–

Текстурные параметры образцов диоксида титана определены методом низкотемпературной (77 К) адсорбции азота ( $N_2$ ) на приборе Quantachrome NovaWin 2. Фазовый состав ряда коммерческих образцов  $TiO_2$  (кроме Degussa P-25) был установлен с помощью рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Дрон-2).

Фотокаталитическое окисление растворов ФК в присутствии  $TiO_2$  проводили при комнатной температуре ( $20 \pm 2$  °С) в стеклянном открытом реакторе растворенным кислородом, поступающим из воздуха, при перемешивании магнитной мешалкой. УФ-облучение суспензии ( $V = 70$  см<sup>3</sup>, толщина слоя ( $l$ ) – 1 см) осуществляли ртутно-кварцевой лампой высокого давления СВД-120, закрепленной на расстоянии 24 см от поверхности раствора (рис. 1). Плотность мощности УФ-излучения ( $\lambda = 200 – 400$  нм), рассчитанная, согласно [32], для расстояния 24 см, составляла 3,05 мВт/см<sup>2</sup>. После фотокаталитической обработки каждой пробы отдельно (0,5 – 2,5 ч) катализатор отделяли центрифугированием (8000 об/мин). Параллельно была проведена оценка степени фотолитической деструкции ФК без  $TiO_2$  и степени темновой адсорбции ФК на  $TiO_2$ .

Степень деструкции ФК оценивали по обесцвечиванию растворов ( $A_{364}$ ), изменению оптической плотности в УФ-области ( $A_{254}$ ), характеризующему разложение ароматической структуры ФК, снижению ХПК и концентрации ООУ. Концентрацию ООУ определяли на анализаторе Shimadzu TOC-VCSN. Спектры поглощения растворов ФК регистрировали с помощью спектрофотометров Specord UV-VIS и Shimadzu UV-2450.



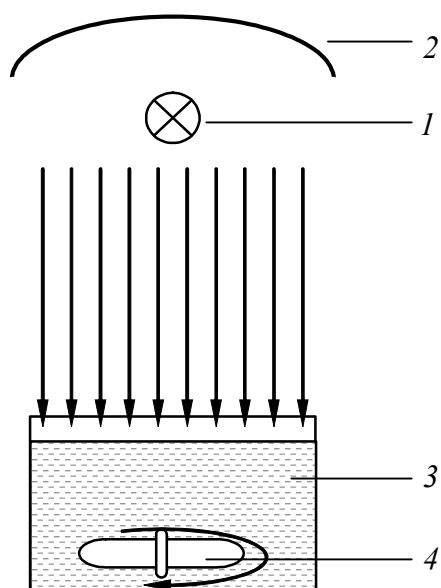


Рис. 1. Схема установки фотокаталитического окисления фульвокислот: 1 – лампа СВД-120; 2 – отражатель; 3 – реактор; 4 – магнитная мешалка

**Результаты и их обсуждение.** Степень деструкции ФК при УФ-облучении в отсутствие  $\text{TiO}_2$  была незначительной. Фотолитическая трансформация молекул ФК в присутствии растворенного кислорода ( $\text{O}_2/\text{УФ}$ ) в течение двух часов проявлялась в обесцвечивании их раствора на 40 – 60% и снижении оптической плотности в УФ-области ( $A_{254}$ ) на 20 – 40%, в то время как степень деструкции ФК по ХПК и ООУ в диапазоне рН 3 – 8 не превышала 10%.

При совместном действии УФ-излучения, растворенного кислорода и диоксида титана степень деструкции ФК по всем показателям в широком интервале рН (3 – 8) возрастала. Причем анализ кинетики фотокаталитической деструкции ФК в дистиллированной воде растворенным кислородом по разным параметрам ( $P$ ) показал, что фрагментация их молекул, сопровождающаяся снижением спектрофотометрических показателей растворов на ~ 90%, достигалась довольно быстро, в то время как снижение суммарного содержания органических соединений по обобщенным показателям (ХПК, ООУ), характеризующее более глубокую деструкцию этих веществ, происходило значительно медленнее (рис. 2). При использовании двухфазного  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 (образец А/Р) в качестве фотокатализатора обесцвечивание раствора и разложение ароматической структуры ФК на ~ 90% достигалось в течение 0,5 ч, а для  $\text{TiO}_2$  фирмы "Aldrich" (образец А<sub>2</sub>) – 2 ч. Дальнейшая фотокаталитическая деструкция ФК на образце А/Р происходила также быстрее и глубже.

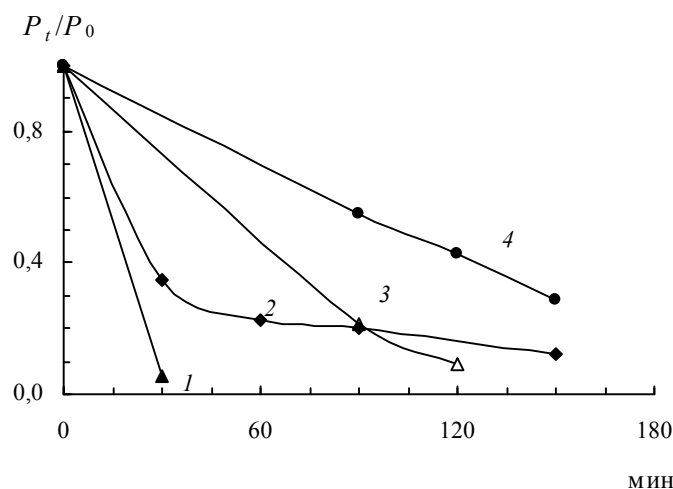


Рис. 2. Изменение  $A_{254}$  (1, 3) и величины ХПК (2, 4) раствора фульвокислоты в дистиллированной воде при фотокаталитическом окислении растворенным кислородом на  $TiO_2$  Degussa P-25 (1, 2) и анатазе фирмы "Aldrich" (3, 4). Концентрация  $TiO_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>,  $l$  – 1 см,  $T = 20 \pm 2^\circ C$

Значения констант скорости изменения спектрофотометрических показателей растворов ФК в дистиллированной воде при фотокаталитическом окислении кислородом последних на обоих образцах  $TiO_2$  превышали константы скорости их деструкции по ХПК и ООУ в 2 – 4 раза (табл. 3).

Таблица 3. Константы скорости псевдопервого порядка фотолитической и фотокаталитической деструкции фульвокислот в дистиллированной воде

Способ окисления	Образец $TiO_2$	$t$ , ч	$k$ (мин <sup>-1</sup> ) по			
			$A_{364}$	$A_{254}$	ХПК	ООУ
$O_2/TiO_2/УФ$	А/Р	0,5	0,109	0,087	0,0388	0,0365
	$A_2$	1,5	0,024	0,019	0,0066	0,0057
$O_2/УФ$	–	2,5	0,003	0,004	0,0001	0,0001

Примечание. Концентрация  $TiO_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>;  $T = 20 \pm 2^\circ C$ .

Эффективные константы скорости фотокаталитической деструкции ФК по отдельным параметрам на образце А/Р в 4,5 – 6 раз превышали аналогичные показатели при использовании образца  $A_2$ , что удовлетворительно согласуется с соотношением удельной поверхности указанных образцов  $TiO_2$ , равным 4,9 (см. табл. 2). Константы скорости фотокаталитической

деструкции ФК на более активном образце А/Р на один – два порядка превышали скорость их фотолитической деструкции, а на образце А<sub>2</sub> – в 5 – 70 раз. Рассчитанное значение эффективной константы скорости деструкции ФК по ООУ на TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 ( $3,65 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ) существенно выше опубликованных ранее значений для ФК из других источников при рН ~ 6,5 ( $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  [8] или  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$  [24]). Ближе к опубликованному значению константы полной деструкции ФК на образце А<sub>2</sub> (см. табл. 3).

Фотокаталитическое окисление растворов ФК не приводило к существенному снижению рН раствора. Значение рН исходных растворов ФК в дистиллированной воде (рН<sub>0</sub> 6 – 6,2) в процессе фотокаталитического окисления кислородом снижалось до рН ~ 5, а затем возрастало до исходных значений или несколько превышающих исходные (рис. 3), что свидетельствовало об адсорбции и разложении промежуточных продуктов их деструкции – низкомолекулярных карбоновых кислот [33]. Этим гетерогенно-фотокаталитическое окисление ФК отличалось от их деструкции озонем или О<sub>3</sub>/УФ, при которых значение рН растворов ФК быстро снижалось до 4,2 – 4,8 и в дальнейшем изменялось незначительно.

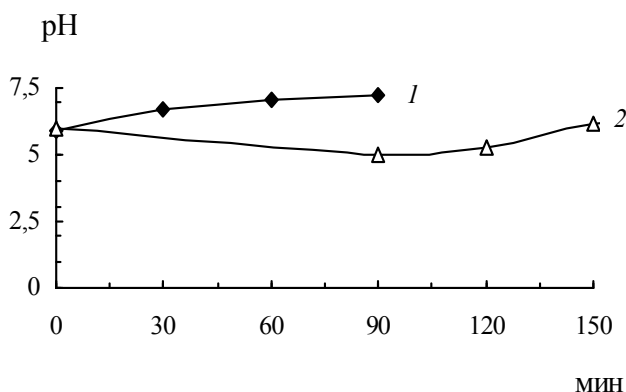


Рис. 3. Изменение рН растворов фульвокислот в процессе фотокаталитического окисления кислородом на образцах TiO<sub>2</sub> А/Р (1) и А<sub>2</sub> (2)

Сравнение фотокаталитической активности разных коммерческих образцов TiO<sub>2</sub> при продолжительном (2,5 ч) фотокаталитическом окислении растворов ФК в дистиллированной воде подтвердило, что образец А/Р обеспечивал наиболее высокую степень их деструкции (92% по ООУ) (рис. 4). Фотокаталитическая активность образцов TiO<sub>2</sub> (А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub>), состоящих из анатаза, была значительно меньшей. Так, при близкой степени (> 90%) фотокаталитической трансформации ФК по спектрофотометрическим показателям на трех образцах TiO<sub>2</sub> (А/Р, А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub>) степень их деструкции по ООУ при использовании анатазов была на ~ 20 – 30%

ниже. В то же время активность анатазов существенно превышала активность рутилов. Образцы  $\text{TiO}_2$  ( $P_1$ ,  $P_2$ ), состоящие из рутила, обеспечивали только частичное (на 25 – 50%) уменьшение спектрофотометрических показателей растворов ФК, при этом концентрация ООУ снижалась незначительно ( $\leq 7\%$ ).

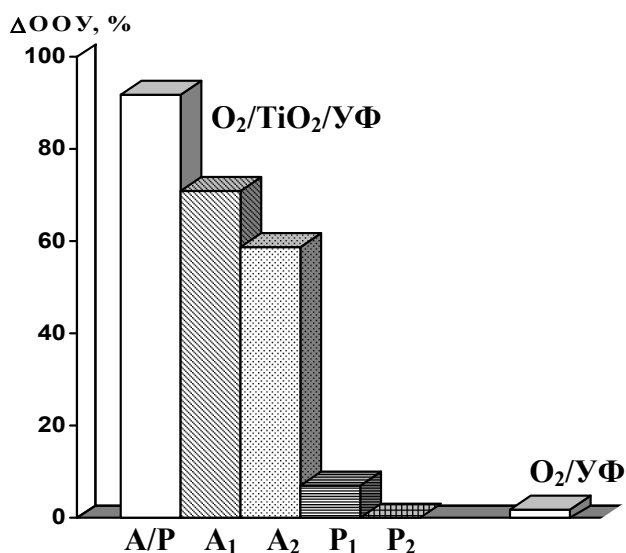


Рис. 4. Сравнение фотокаталитической активности разных образцов  $\text{TiO}_2$  в процессе фотокаталитического окисления растворов фульвокислот в дистиллированной воде. Концентрация  $\text{TiO}_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>;  $t$  – 2,5 ч;  $\text{pH}_0$   $6,1 \pm 0,1$ ;  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

Степень фотокаталитической деструкции органических соединений зависит от степени их адсорбции на поверхности катализатора. Зависимость скорости фотокаталитического окисления органических соединений кислотного типа от pH раствора обусловлена амфотерными свойствами  $\text{TiO}_2$ , поверхность которого заряжена положительно при низких значениях pH и отрицательно – при высоких вследствие протонирования и диссоциации поверхностных групп [15, 17]:



Значение pH изоэлектрической точки (точки нулевого заряда) разных образцов  $\text{TiO}_2$  варьирует от 4,5 до 7 [15, 19, 31]. Согласно [15] распределение поверхностных групп следующее: доля  $\text{TiOH}$  составляет  $\geq 80\%$

в диапазоне рН 3 – 10, доля  $\text{TiO}^-$  –  $\geq 20\%$  при рН > 10, а доля  $\text{TiOH}_2^+$  –  $\geq 20\%$  при рН < 3.

Степень диссоциации ФК возрастает с увеличением рН (усредненное значение  $\text{pK}_a$  фульвокислот равняется 5,7 [34]), но степень адсорбции их анионов будет возрастать за счет электростатического притяжения разноименно заряженных частиц лишь при рН <  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ .

Зависимость степени адсорбции ФК на образце А/Р от рН раствора подтверждена экспериментально (табл. 4). При подкислении растворов ФК до рН ~ 3 степень их адсорбции на указанном образце  $\text{TiO}_2$  повышается в 1,3 – 1,5 раза, а при увеличении рН до ~ 8 – снижается в 1,5 раза по сравнению с раствором в дистиллированной воде (рН 6). Количество фульвокислот (в пересчете на ООУ), адсорбированных на  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 (3,4 – 8,2 мг С/г  $\text{TiO}_2$ ), соответствует приведенным в [21] данным по адсорбции ГК фирмы "Aldrich" (от 4 до 8 – 9 мгС на 1 г  $\text{TiO}_2$ ). Степень адсорбции ФК на других образцах  $\text{TiO}_2$  ( $A_1$ ,  $A_2$ ) была незначительной ( $\leq 10\%$  по ООУ).

Таблица 4. Влияние рН на адсорбцию фульвокислот на  $\text{TiO}_2$

Образец $\text{TiO}_2$	рН	Степень адсорбции ФК по ООУ	
		мг С/г $\text{TiO}_2$	%
А/Р	3,3 ( $\text{ClO}_4^-$ )	8,2	55
	3,2 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	7,1	47
	6,0	5,5	36
	8,0 ( $\text{HCO}_3^-$ )	3,4	22
$A_1$	3,1 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	1,4	8
$A_2$	3,1 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	1,5	9
	7,8 ( $\text{HCO}_3^-$ )	1,8	10

Примечание. Концентрация  $\text{TiO}_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>;  $t$  – 2,5 ч,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Таким образом, регулирование рН может быть одним из способов повышения степени фотокаталитической деструкции ФК лишь для образцов  $\text{TiO}_2$  с высокой удельной поверхностью.

При оценке влияния рН раствора на степень фотокаталитической деструкции органических соединений необходимо учитывать, как отмечено ранее, что характер неорганических анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ ) может влиять на степень адсорбции и деструкции субстрата [15, 17].

При кратковременном (0,5 ч) фотокаталитическом окислении влияние рН раствора и характера неорганических анионов на степень фотокаталитической деструкции ФК растворенным кислородом на образце

А/Р проявлялось по всем показателям. В соответствии с изменением зависимости степени адсорбции фульвокислот от рН раствора (табл. 4) наивысшая степень их фотокаталитической деструкции растворенным кислородом на указанном образце  $\text{TiO}_2$  наблюдалась в растворе, подкисленном до рН 3,3 хлорной кислотой (табл. 5). В присутствии сульфат-ионов, которые прочно сорбируются на  $\text{TiO}_2$  и, по-видимому, блокируют часть активных центров, степень глубокой деструкции ФК в кислой среде снижалась на 30% по ООУ, причем была даже меньше (на 22%), чем при рН 6.

Таблица 5. Влияние рН раствора на степень фотокаталитической деструкции фульвокислот растворенным кислородом на  $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25

рН	Степень деструкции ФК (%) по			
	цветности	$A_{254}$	ХПК	ООУ
3,3 ( $\text{ClO}_4^-$ )	97	92	80	75
3,3 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	90	84	54	45
6	96	93	69	67
8,1 ( $\text{HCO}_3^-$ )	89	82	42	39

Примечание. Концентрация  $\text{TiO}_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>;  $t$  – 0,5 ч,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Меньшая степень глубокой фотокаталитической деструкции ФК растворенным кислородом в модельной воде была обусловлена влиянием одновременно двух факторов – уменьшением адсорбции ФК при росте рН (на 14% по ООУ, см. табл. 4) и присутствием гидрокарбонат-ионов (ловушек ОН-радикалов). Влияние конкурентной адсорбции неорганических анионов при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  уменьшалось из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных частиц. Степень деструкции ФК по ООУ в модельной воде снижалась на 28 и 36% по сравнению с их растворами в дистиллированной воде при рН соответственно 6 и 3,3. Аналогичная зависимость наблюдалась в [8]. Подкисление раствора ФК в дистиллированной воде (рН 6,5) до рН 3,4 повышало скорость их деструкции в 1,5 раза, а подщелачивание раствора до рН 8,2 – снижало в 1,5 раза.

Следует отметить, что заметное влияние рН растворов и присутствия сульфат-ионов на степень фотокаталитической деструкции ФК наблюдалось в течение ~ 1 ч и значительно ослабевало при более продолжительном окислении. При окислении в течение 2,5 ч степень деструкции ФК на образце А/Р в широком диапазоне рН превышала 90% по ООУ (табл. 6). Степень фотокаталитической деструкции ФК в присутствии сульфат-ионов (0,2 – 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> или 19,2 – 48 мг/дм<sup>3</sup>) при окислении в течение 2,5 ч не отличалась от таковой в дистиллированной воде при рН 6. Более того, степень полной фотокаталитической деструкции ФК

на других образцах ( $A_1$ ,  $A_2$ ) в кислой среде составляла около 90%, а в модельной воде – превышала 75% по ООУ (см. табл. 6).

Таблица 6. Максимальная степень фотокаталитической деструкции фульвокислот на образцах  $TiO_2$  при разных значениях pH

Образец $TiO_2$	pH <sub>0</sub>	Степень деструкции ФК (%) по		
		цветности	$A_{254}$	ООУ
A/P	3,3 ( $ClO_4^-$ )	98	96	97
	3,5 ( $SO_4^{2-}$ )	99	99	92
	6	96	98	92
	8,2 ( $HCO_3^-$ )	97	98	90
$A_1$	3,1 ( $SO_4^{2-}$ )	100	99	89
	5,5	95	96	71
	8 ( $HCO_3^-$ )	100	91	77
$A_2$	3,1 ( $SO_4^{2-}$ )	100	99	90
	6	91	94	59
	8 ( $HCO_3^-$ )	100	95	81
$P_1$	5,5	54	53	7
	8,2 ( $HCO_3^-$ )	61	47	12
$P_2$	6,1	25	24	0
	8 ( $HCO_3^-$ )	22	14	0

Примечание. Концентрация  $TiO_2$  – 1 г/дм<sup>3</sup>;  $t$  – 2,5 ч.

Степень деструкции ФК по ООУ при фотокаталитическом окислении их раствора в модельной воде (pH 8,2) на одном из образцов рутила ( $P_1$ ) была не меньше, чем в дистиллированной воде. Другой образец рутила ( $P_2$ ) является фотокаталитически неактивным. В его присутствии степень деструкции ФК снижалась даже по сравнению со степенью их фотолитического разложения при обоих значениях pH.

Степень фотокаталитической деструкции ФК по ООУ на  $TiO_2$  Degussa P-25 при всех значениях pH значительно (в 1,4 – 2,9 раза) превышала суммарное снижение концентрации ООУ за счет адсорбции и фотолитической деструкции, т.е. наблюдался эффект синергизма.

Анализ данных [29] показал, что при повышении концентрации  $TiO_2$  в 10 раз (от 0,1 до 1,0 г/дм<sup>3</sup>) константа скорости фотокаталитической деструкции ПОВ по ООУ возрастала в три раза (с 0,005 до 0,016 мин<sup>-1</sup>), однако в диапазонах концентраций  $TiO_2$  0,3 – 1,0 г/дм<sup>3</sup> или 0,5 – 1,0 г/дм<sup>3</sup> увеличение константы скорости деструкции ПОВ было незначительным – соответственно на 12 и 4,5%.

Для уточнения оптимальной концентрации фотокатализатора нами было проведено сравнение степени фотокаталитической деструкции ФК растворенным кислородом при концентрации  $\text{TiO}_2$  (образцов А/Р и А<sub>1</sub>) 0,5 и 1,0 г/дм<sup>3</sup>, рН растворов 3,5; 6 и 8,1 и продолжительности окисления 0,5 и 2,5 ч (табл. 7).

Таблица 7. Влияние концентрации  $\text{TiO}_2$  на степень фотокаталитической деструкции фульвокислот

Образец $\text{TiO}_2$	t, ч	Концентрация $\text{TiO}_2$ , г/дм <sup>3</sup>	Степень деструкции ФК (%) по					
			$A_{254}$ при рН			ООУ при рН		
			3,5	6,0	8,1*	3,5	6,0	8,1*
А/Р	0,5	0,5	76	94	89	31	74	48
		1,0	84	93	82	45	67	39
	2,5	0,5	99	98	99	94	94	83
		1,0	99	98	98	92	92	90
А <sub>1</sub>	2,5	0,5	-	95	91	-	78	71
		1,0	99	89	91	89	71	77

\*В модельной воде (2 мг-экв/дм<sup>3</sup>  $\text{HCO}_3^-$ ).

При кратковременном (0,5 ч) фотокаталитическом окислении ФК возрастание концентрации образца А/Р от 0,5 до 1,0 г/дм<sup>3</sup> повышало степень их деструкции по всем контролируемым показателям лишь в кислой среде (рН 3,5). В частности, степень деструкции ФК по ООУ возрастала на 14% (см. табл. 7). При двух других значениях рН растворов рост концентрации образца А/Р в два раза (от 0,5 до 1,0 г/дм<sup>3</sup>) не способствовал повышению степени фотокаталитической деструкции ФК в начальный период, более того, степень их полной деструкции при этом снижалась на 7 – 9%.

При максимальной продолжительности (2,5 ч) фотокаталитического окисления раствора ФК более высокая (на 6 – 7%) степень их деструкции по ООУ достигалась при повышении концентрации обоих образцов  $\text{TiO}_2$  (А/Р и А<sub>1</sub>) до 1,0 г/дм<sup>3</sup> лишь в модельной воде при рН 8,1 (см. табл. 7). Степень полной деструкции ФК в дистиллированной воде (рН 3,5 и 6) через 2,5 ч для обеих величин концентраций образца А/Р (0,5 и 1,0 г/дм<sup>3</sup>) практически не отличалась (92 – 94%), а при использовании образца А<sub>1</sub> – была выше при меньшей концентрации.

Необходимо отметить, что при начальной концентрации ООУ в растворах ФК  $15,4 \pm 0,2$  мг/дм<sup>3</sup> его остаточная концентрация после фотокаталитического окисления в течение 2,5 ч при всех значениях рН отвечала требованиям СанПиНа № 136/1940 для питьевой воды (3,0 мг/дм<sup>3</sup> согласно [35]), хотя в дистиллированной воде ее значение (0,9 – 1,3 мг/дм<sup>3</sup>) было в 1,5 – 2 раза ниже, чем в модельной воде, имитирующей речную (1,5 – 2,6 мг/дм<sup>3</sup>).



Следовательно, оптимальная концентрация образца А/Р при фотокаталитическом окислении растворов ФК в дистиллированной воде составляет 0,5, в модельной (т.е. речной) – 1,0 г/дм<sup>3</sup>. По-видимому, повышение концентрации TiO<sub>2</sub> компенсирует снижение фотокаталитической активности указанного образца, обусловленное уменьшением адсорбции ФК при рН 8, характерном для модельной воды.

Таким образом, полная деструкция ФК до неорганических соединений (снижение ООУ на 100%) при фотокаталитическом окислении кислородом не достигалась, что отмечено и в других работах [22, 29]. Максимальную степень деструкции ФК в дистиллированной и модельной водах (90 – 97% по ООУ) обеспечивало фотокаталитическое окисление растворенным кислородом на TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 (0,5 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>) в течение 2,5 ч. Устойчивая к окислению фракция речных ФК составляла от 3 до 8% в дистиллированной воде (при рН соответственно 3,3 и 6) и 10 – 17% – в модельной (т.е. речной), что согласуется с установленной в [29] долей трудноокисляемых фракций ПОВ речной воды, равной 18% по ООУ.

**Выводы.** Установлена возможность достижения глубокой деструкции (≥90% по ООУ) фульвокислот в процессе фотокаталитического окисления растворенным кислородом в широком интервале рН (3 – 8).

Наиболее высокую фотокаталитическую активность в процессе окисления ФК растворенным кислородом проявляет TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, состоящий из 70 – 80% анатаза и 20 – 30% рутила. Анатазы фирмы "Aldrich" обладают меньшей фотокаталитической активностью, однако при продолжительном фотокаталитическом окислении ФК кислородом обеспечивают степень их полной деструкции более 70%. Коммерческие рутилы фотокаталитически неактивны и непригодны для глубокой деструкции ФК кислородом.

Концентрация TiO<sub>2</sub>, рН раствора и характер неорганических анионов существенно влияют на степень фотокаталитической деструкции ФК растворенным кислородом в начальный период (0,5 ч). При продолжительном окислении (2,5 ч) влияние этих параметров значительно уменьшается.

Степень полной фотокаталитической деструкции (по ООУ) ФК кислородом в модельной воде, имитирующей речную (рН 8 ± 0,1; 2 мг-экв/дм<sup>3</sup> гидрокарбонат-ионов), в начальный период (0,5 ч) снижается в 1,4 – 1,8 раза по сравнению с их раствором в дистиллированной воде. Однако при продолжительном окислении (2,5 ч) различие в степени полной деструкции ФК в дистиллированной и модельной водах не превышает 10%.

**Резюме.** Наведено короткий огляд опублікованих даних по фотокаталітичному (O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/УФ) окисненню гумінових і фульвокислот – основних органічних домішок природних вод. Показано можливість досягнення

глибокої деструкції ( $\geq 90\%$  по ЗОВ) фульвокислот, виділених з води р. Дніпро, у процесі фотокаталітичного окиснення розчиненим киснем у широкому інтервалі рН (3 – 8). Оцінено фотокаталітичну активність декількох комерційних зразків  $\text{TiO}_2$  у різному ізоморфному стані та визначено вплив деяких параметрів фотокаталітичного окиснення на ступінь повної деструкції фульвокислот.

*T.N. Sytnichenko, V.F. Vakulenko, V.V. Goncharuk*

## THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF FULVIC ACIDS BY OXYGEN IN $\text{TiO}_2$ SUSPENSION

### Summary

The short review of the published data on photocatalytic ( $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{УФ}$ ) oxidation of humic and fulvic acids – the basic organic impurity of natural waters is presented. The opportunity of achievement of high extent of complete degradation ( $\geq 90\%$  on TOC) of fulvic acids from Dnipro water during photocatalytic oxidation in a wide pH interval (3 – 8) has been shown. The photocatalytic efficiencies of several commercial  $\text{TiO}_2$  brands of different crystal structure and effects of some operational parameters of photocatalytic oxidation on the extent of complete degradation of fulvic acid have been estimated.

1. *McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – **527**, N 2. – P. 105 – 124.
2. *Thurman E.M., Wershaw R.L., Malcolm R.L., Pinckney D.J.* // *Org. Geochem.* – 1982. – **4**, N 1. – P. 27 – 35.
3. *Amy G.L., Sierka R.A., Bedessem J. et al.* // *J. Amer. Water Works Assoc.* – 1992. – **84**, N 6. – P. 67 – 75.
4. *Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А. и др.* // *Химия и технология воды.* – 2006. – **28**, № 1. – С. 3 – 95.
5. *Стельмашук В., Савчина Л.А., Антонюк Н.Г.* // *Наук. записки НУКМА.* – 2003. – **22**. – С. 460 – 471.
6. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Болелая Н.В.* // *Гидробиол. журн.* – 1995. – **31**, № 2. – С. 74 – 81.
7. *Савчина Л.А.* // *Дис. ... канд. хим. наук.* – Киев, 2003. – 163 с.
8. *Fu J., Ji M., Zhao Y., Wang Z.* // *Separ. and Purif. Technol.* – 2006. – **50**, N1. – P. 107 – 113.
9. *Liu S., Lim M., Fabris R. et al.* // *Water Res.* – 2010. – **44**, N 8. – P. 1525 – 1532.
10. *Гончарук В.В., Клименко Н.А., Вакулєнко В.Ф. и др.* // *Химия и технология воды.* – 1999. – **21**, № 2. – С. 173 – 184.
11. *Гончарук В. В., Вакулєнко В.Ф., Самсони-Тодоров А.О. и др.* // *Там же.* – 2010. – **32**, № 1. – С. 67 – 86.

12. Митченко А.А. // Дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 2004. – 128 с.
13. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. // Chem. Rev. – 1995. – **95**, N 1. – P. 69 – 96.
14. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 2. – С. 125 – 159.
15. Gaya U. I., Abdullah A. H. // J. Photochem. and Photobiol., C. – 2008. – **9**, N1. – P. 1 – 12.
16. Chong M.N., Jin B., Chow C.W., Saint C. // Water Res. – 2010. – **44**, N 10. – P. 2997–3027.
17. Carp O., Huisman C.L., Reller A. // Progr. in Solid State Chem. – 2004. – **32**, N 1/2. – P. 33 – 177.
18. Wiszniowski J., Robert D., Surmacz-Gorska J. et al. // J. Photochem. and Photobiol., A. – 2002. – **152**, N 1/3. – P. 267 – 273.
19. Bekbolet M., Suphandag A.S., Uyguner C.S. // Ibid. – 2002. – **148**, N 1/3. – P. 121 – 128.
20. Qiao S., Sun D.D., Tay J.H., Easton C. // Water Sci. and Technol. – 2003. – **47**, N 1. – P. 211 – 217.
21. Palmer F. L., Eggins B.R., Coleman H. M. // J. Photochem. and Photobiol., A. – 2002. – **148**, N 1/3. – P. 137 – 143.
22. Liu S., Lim M., Fabris R. et al. // Chemosphere. – 2008. – **72**, N 2. – P. 263 – 271.
23. Uyguner C. S., Bekbolet M. // Catal. Today. – 2005. – **101**, N 3/4. – P. 267 – 274.
24. Uyguner C. S., Bekbolet M. // Desalination. – 2005. – **176**, N 1/3. – P. 167 – 176.
25. Liu S., Lim M., Fabris R. et al. // Org. Geochem. – 2010. – **41**, N 2. – P. 124 – 129.
26. Tercero Espinoza L.A., ter Haseborg E., Weber M., Frimmel F.H. // Appl. Catal., B. – 2009. – **87**, N 1/2. – P. 56 – 62.
27. Fu J., Ji M., Wang Z. et al. // J. Hazard. Materials. – 2006. – **131**, N 1/3. – P. 238 – 242.
28. Кочкодан В.М., Роля Е.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, № 4. – С. 399 – 416.
29. Huang X., Leal M., Li Q. // Water Res. – 2008. – **42**, N 4/5. – P. 1142 – 1150.
30. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н. и др. // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, № 5. – С. 407 – 427.
31. Kritikos D.E., Xekoukoulotakis N.P., Psillakis E., Mantzavinos D. // Water Res. – 2007. – **41**, N10. – P. 2236 – 2246.
32. Додин Е.И. Фотохимический анализ. – М.: Металлургия, 1979. – 176 с.
33. McMurray T.A., Byrne J.A., Dunlop P.S.M. et al. // Appl. Catal., A. – 2004. – **262**, N 1. – P. 105 – 110.
34. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. – Л.: Гидрометеоздат, 1977. – 542 с.
35. Вода питна. Нормативні документи: У 2-х т. / Під ред. В.Л. Іванова. – Львів: НТЦ "Леонорм-стандарт", 2001. – 496 с.

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

Поступила: 11.06.2010