

Очистка сточных вод путем окислительной деструкции органических соединений реактивом Фентона

*И. А. Васильева**, *Л. К. Густылева*, *Н. А. Самченко*, *А. И. Уколов*,
Е. И. Савельева

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Ленинградская обл., Россия, *e-mail: vasilyevaia@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

Аннотация – Одним из надежных способов обезвреживания токсичных органических соединений, содержащихся в промышленных сточных водах, является химическое окисление. Среди реагентов, используемых для окисления наиболее токсичных и устойчивых загрязнителей, хорошо зарекомендовал себя реактив Фентона – каталитическая система на основе пероксида водорода в сочетании с ионами железа(II). В статье приведены результаты лабораторного эксперимента по очистке образцов промышленных сточных вод по методу Фентона в статических условиях и с аэрацией образца на примере ряда индивидуальных антропогенных органических токсикантов различной природы. Показана динамика снижения концентраций токсикантов в результате очистки по методу Фентона в различных условиях. Так, окисление с аэрацией повысило эффективность очистки сточной воды с 72,2 до 96,8%. Одновременно предложенный способ очистки позволил улучшить органолептические свойства проб, о чем свидетельствуют результаты анализа паровой фазы. После проведения обработки в пробе был зафиксирован только ацетальдегид, содержание которого снизилось почти в 40 раз по отношению к исходному.

Ключевые слова: сточная вода, органические токсиканты, очистка воды, окислительные технологии, реагент Фентона.

Oxidative Destruction of Organic Compounds by Fenton's Reagent in Industrial Wastewater Treatment

*I. A. Vasilieva**, *L. K. Gustyleva*, *N. A. Samchenko*, *A. I. Ukolov*,
and E. I. Savelieva

Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology of Federal Medical and Biological Agency, Leningrad region, Russia, *e-mail: vasilyevaia@mail.ru

Received September 10, 2019

Abstract – Chemical oxidation is widely recognized as one of the most reliable ways of decontamination of toxic organic compounds which can occur in industrial wastewater. In particular, Fenton's reagent – a catalytic system based on hydrogen peroxide combined with iron (II) ions – has proven effective for oxidizing the most toxic and persistent organic pollutants. The paper presents results of laboratory experiment on treating industrial wastewater samples with Fenton's reagent under both static and aerated conditions as exemplified on a number of individual anthropogenic organic pollutants of different nature. Dynamics of reducing concentrations of toxicants resulting from Fenton's reagent-driven purification under various conditions is presented. Thus, oxidation under aeration has enhanced the increase of efficiency of wastewater treatment from 72.2 to 96.8%. Concurrently, the proposed water treatment method has improved organoleptic properties of the treated samples as evidenced from the results of vapor phase analysis. The

treatment procedure has led to registration of acetaldehyde alone in the treated sample, with its 40-fold level decrease relative to its initial content in the sample.

Keywords: waste water, organic toxicants, water treatment, oxidation technologies, Fenton's reagent.

ВВЕДЕНИЕ

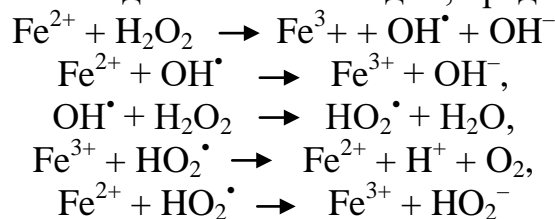
Промышленное загрязнение сточных вод на сегодняшний день является одной из самых существенных угроз благополучному состоянию природной среды. Основой для учета всех неблагоприятных факторов и начальным этапом системы обеспечения химической безопасности является экологический мониторинг. К функциям мониторинга относятся не только слежение и оценка фактов, но и экспериментальное моделирование, прогноз и рекомендации по управлению состоянием окружающей среды.

Одним из самых перспективных методов очистки сточных вод и загрязненных органическими токсикантами почв считается метод окисления, способный разлагать органические вещества, начиная с низкомолекулярных и заканчивая высокомолекулярными, включая фармацевтические препараты, трудно разлагаемые другими методами [1–5]. Для выбора способа проведения очистных мероприятий, а также для повышения их эффективности и прогнозирования негативного антропогенного воздействия поллютантов на гидросферу и экосистему в целом, необходима оценка качественного и количественного состава загрязнителей сточных вод. Чаще всего способы очистки подбирают на основе перечня компонентов, участвующих в конкретных технологических процессах, а эффективность очистки оценивают, исходя из величины нескольких, в том числе интегральных, показателей, сравнивая их значения до и после очистки. В число таких показателей входят: растворенный кислород, биологическое потребление кислорода (БПК₅), содержание тяжелых металлов (медь, марганец, кадмий и др.), суммарное содержание летучих фенолов, нефтепродуктов, синтетических поверхностно-активных веществ.

Значительно реже оценивают эффективность очистки на основе определения содержания в стоках отдельных токсичных органических веществ, несмотря на то, что токсичность водной среды многокомпонентных стоков может быть в значительной мере обусловлена присутствием в них отдельных высокотоксичных соединений. С этой точки зрения особый интерес для исследователей в качестве экспериментальной модели представляют общие (объединенные) стоки, содержащие органические загрязнители различных классов: альдегиды, спирты, простые и сложные эфиры, фенолы, кислоты, нефтепродукты и т.д. Способы очистки в таких случаях, с одной стороны, должны быть нацелены на устранение наиболее токсичных загрязнителей, а, с другой стороны, – быть универсальными, чтобы не допускать попадания недостаточно очищенных вод в открытые водоемы, что станет источником многих экологических проблем, начиная от вреда для популяций рыб и других водных организмов, загрязнения воздушной среды и заканчивая попаданием токсикантов в питьевую воду.

Проведенные многолетние исследования показали, что наиболее эффективными и экономичными являются химические методы очистки сточных вод [6]. Одним из наиболее надежных и широко используемых способов обезвреживания токсичных стоков считается глубокое окисление. В качестве окислителей наиболее часто выступают кислород, озон, пероксид водорода. Пероксид водорода относят к удобным в применении и экологически чистым окислителям. Продуктами его разложения являются кислород и вода. Окислительный потенциал пероксида водорода выше, чем у таких окислителей как перманганат калия, хлор, гипохлорит [7]. Однако и его окислительный потенциал недостаточен для окисления многих устойчивых загрязнителей, в связи с чем возникает необходимость активации пероксида водорода. Наиболее изученной каталитической системой, выступающей в качестве окислителя, является реактив Фентона – пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) [8]. Если окислительный потенциал пероксида водорода составляет 1,8 В, то окислительный потенциал OH^\bullet радикала – активной частицы реактива Фентона, составляет 2,8 В [9].

Окислительное действие реактива Фентона начинается со взаимодействия пероксида водорода с ионами Fe^{2+} с образованием гидроксильных радикалов. В настоящее время общепринятым механизмом действия реактива Фентона считается совокупность последовательных стадий, предложенных в [8, 10]:



Установлено, что гидроксильные радикалы, которые образуются в результате процесса обработки реактивом Фентона, являются очень сильными окислителями. Обладая высокой реакционной способностью, они легко окисляют при комнатной температуре многие, в том числе устойчивые, органические вещества. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} одновременно являются коагулянтами, поэтому метод Фентона выполняет двойную функцию в процессе очистки, а именно, окисление и коагуляцию [11].

Доказательством эффективности применения описанного окислительного процесса могут служить результаты, полученные при отработке схемы доочистки (после предварительной биологической обработки в системе с активным илом) муниципальных сточных вод, сбрасываемых в Женевское озеро. На очистных сооружениях в г. Лозанна (Швейцария) удалось добиться снижения содержания 32 органических загрязнителей (лекарственные препараты, ингибиторы коррозии, пестициды) на 97–98% в процессе обработки стоков по реакции Фентона, проводимой одновременно с облучением ультрафиолетом (254 нм) практически в нейтральной среде. При этом ввиду содержания в сточных водах железа (1,5 мг/л) оказалось возможным использовать только пероксид водорода без добавки металла [12].

Классическим подходом к снижению экологической напряженности является сбор стоков в аэрируемых прудах перед подачей на общие очистные

сооружения и/или перед сбросом в водоемы. Неблагоприятным фактором, сопутствующим применению прудов-накопителей, является наличие неприятного запаха, причиной которого могут быть как компоненты, изначально присутствующие в промышленных сбросах, так и продукты жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов. Перерождение микрофлоры прудов-накопителей в сторону угнетения сообщества аэробных микроорганизмов и распространения анаэробных происходит в силу действия целого комплекса негативных факторов, ведущим среди которых является наличие в стоках компонентов, обуславливающих их токсичность для водной флоры и фауны. Для исследования эффективности мероприятий, направленных на снижение содержания в прудах-накопителях легколетучих органических соединений в комплексе, или индивидуально обуславливающих неприятный запах на территориях прудов-накопителей, методом выбора является газовая хроматография (ГХ) в сочетании с твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) в режиме концентрирования компонентов из паровой фазы над образцом. Для экстракции из водной среды и концентрирования соединений, значительно различающихся по физико-химическим свойствам, по нашему опыту [13], в наибольшей степени подходит комбинированное микроволокно, покрытое углем и полидиметилсилоксаном. При работе с интегральным стоком, состав которого априори неизвестен, в качестве детектора оптимально применение масс-спектрометра. Хроматомасс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ обеспечивает не только достоверную идентификацию компонентов, но и количественную оценку их содержания в пробе.

Цель настоящего исследования состояла в изучении динамики изменения состава и содержания некоторых индивидуальных токсичных компонентов интегрального промышленного стока при проведении очистки его образца путем окисления по методу Фентона в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия проведения ТФМЭ с последующей термодесорбцией и ГХ-МС анализом компонентов паровой фазы. В качестве объекта исследований использовали образцы промышленных сточных вод предприятия Северо-Западного региона, использующего противообледенительные технологии.

Исследования проводили по процедуре, разработанной в лаборатории и основанной на твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) компонентов из паровой фазы над образцом, последующей термодесорбции сконцентрированных компонентов, хроматографическом разделении на капиллярной колонке и масс-селективном детектировании.

ТФМЭ является уникальным методом, позволяющим объединить в пределах одной стадии анализа извлечение из матрицы, концентрирование, при необходимости дериватизацию, и ввод пробы в инжектор хроматографа. Метод ТФМЭ основан на сорбционном извлечении определяемых соединений из жидкой или газообразной пробы на микроволокно, представляющее собой микропористый носитель, на который нанесена неподвижная жидкая фаза или твердый сорбент. Термодесорбцию соединений, сконцентрированных на

микроволоконке, проводят в инжекторе хроматографа. Сорбированные на микроволоконке соединения после термодесорбции разделяются на капиллярной колонке.

При проведении ТФМЭ для изучения состава летучих органических веществ (ЛОС) в образцах промышленных сточных использовали микроволоконно с неподвижной фазой Карбоксен 85 мкм/ПДМС (Carboxene/PDMS Stable Flex - Supelco. No 57334-U).

Для выполнения ТФМЭ аликвоты проб объемом 10 см³ помещали в виалы для парофазного анализа номинальной вместимостью 20 см³ (Supelco Cat. No SU860097) и укупоривали завинчивающимися магнитными крышками с тефлоновыми прокладками. Для оценки уровня загрязнения в пробы вносили по 10 мкг дейтерированного ацетона. Один из наиболее загрязненных образцов принимали в качестве исходного для последующей обработки окислением по методу Фентона.

Анализ компонентов, сконцентрированных из паровой фазы над образцами, выполняли с помощью автодозатора АОС-5000, установленного на газовом квадрупольном хроматомасс-спектрометре QP-2010 Plus (SHIMADZU, Япония). Термостатирование проб и ввод в инжектор хроматографа соединений, сконцентрированных из паровой фазы на микроволоконно, проводились в автоматическом режиме.

Условия работы автодозатора: температура термостатирования пробы – 60°C, время термостатирования пробы – 20 мин. Концентрирование летучих органических соединений из паровой фазы на микроволоконно начинали через 10 мин после начала термостатирования пробы, время экспозиции – 10 мин. Время десорбции сконцентрированных соединений с микроволоконна в инжекторе хроматографа составляло 1 мин. Время кондиционирования в токе азота микроволоконна перед следующим анализом – 40 мин при температуре 250°C.

Условия газохроматографического разделения. Газохроматографическое разделение десорбированных с микроволоконна компонентов проводили на капиллярной кварцевой колонке HP-5ms длиной 60 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм (Agilent, No 19091S-436) в режиме программирования температуры от 50°C (5 мин) до 250°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин, выдержка при 250°C – 10 мин. Температура инжектора – 250°C. Газ-носитель – гелий, расход газа-носителя через колонку – 1,0 см³/мин.

Параметры масс-спектрометрического анализа. Условия масс-спектрометрического анализа: температура ионного источника – 200°C, температура интерфейса – 270°C, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Режим работы масс-спектрометра – сканирование по полному ионному току в диапазоне масс от m/z 35 до m/z 350 а.е.м.

Идентификация и количественный анализ. Идентификацию летучих соединений в пробах проводили по масс-спектрам электронной ионизации с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14. Уровень концентраций идентифицированных соединений в пробах оценивали методом внутреннего

стандарта, в качестве которого использовали ацетон d3 (Sigma-Aldrich, кат. № 444863). Количественное определение приоритетных загрязнителей, представленных в таблице 1, проводили методом абсолютной градуировки с использованием следующих стандартов: толуол (ГСО 7814-2000), о-ксилол (ГСО 2913-84), этанол (СОП 0032-03), этиленгликоль (СТП ТУ КОМП 2-121-09), пропиленгликоль (СТП ТУ КОМП 2-116-09), мезитилен (СОП 0036-03), бутанол-1 (СОП 0004-03), ацетальдегид (Sigma-Aldrich, кат. № 402788), пропаналь (Supelco, кат. № 64409), нафталин (Sigma-Aldrich, кат. № 141141).

Проведение обработки сточных вод по методу Фентона. Для проведения обработки по методу Фентона отбирали 2 аликвоты образца исходной сточной воды объемом 8 см^3 , помещали их в виалы для парофазного анализа номинальной вместимостью 20 см^3 , подкисляли их до значения $\text{pH} = 4$. В каждую пробу добавляли 2 см^3 33%-ной перекиси водорода и сухой 7-водный сульфат железа ($\sim 0,001 \text{ г}$). Время обработки пробы – 30 мин, при этом одну из проб помещали в барботер и одновременно продували чистым воздухом. Далее выполняли ТФМЭ компонентов из паровой фазы над образцами с последующим ГХ-МС анализом в условиях, описанных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод твердофазной микроэкстракции имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с другими методами экстракции, важнейшими из которых являются отсутствие растворителя и высокая степень концентрирования. Эти факторы особенно важны при определении веществ, обладающих низким порогом запаха – сульфидов, тиолов и т.д. В результате проведения ГХ-МС анализа в исходном образце сточной воды было идентифицировано 49 органических соединений. После обработки образцов по методу Фентона, в том числе с аэрацией одного из образцов, проводили ГХ-МС анализ компонентов, сконцентрированных на комбинированном микроволокне из паровой фазы над образцами. В результате в образце без аэрирования и с применением аэрирования были идентифицированы 42 и 16 органических соединений, соответственно.

Из перечня идентифицированных летучих компонентов стока были выделены соединения, вносящие наибольший вклад в формирование неприятного запаха. В таблице 1 проиллюстрирована динамика снижения концентраций 11 наиболее органолептически активных органических веществ в сточной воде при проведении очистки образца окислением в лабораторных условиях.

Из данных таблицы 1 видно, что окислительный процесс позволяет наиболее эффективно бороться с самыми активными одорантами: альдегидами и полисульфидами (диэтилтрисульфид).

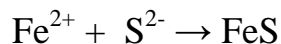
В ряду серосодержащих одорантов наиболее низким порогом восприятия запаха обладают сероводород, меркаптаны и сульфиды. По данным [15], этот порог составляет $0,00047 \text{ мг/дм}^3$ для сероводорода и $0,000001 - 0,0002 \text{ мг/дм}^3$ для меркаптанов и сульфидов.

Таблица 1. Результаты ГХ-МС анализа исходной и очищенной сточной воды

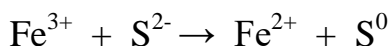
№ п/п	Название вещества	Порог запаха, мг/дм ³ воздуха [14]	Концентрация в водной пробе*, мг/дм ³ (n = 3)		
			Исходная	После обработки по методу Фентона	После обработки по методу Фентона с аэрацией
1	Ацетальдегид	0,0000002	6,7 ± 1,1	0,43 ± 0,06	0,17 ± 0,03
2	Этанол	0,00034	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	-
3	Пропаналь	0,0000225	7,3 ± 0,9	0,67 ± 0,11	-
4	Бутанол	0,00036	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,041 ± 0,005
5	Этиленгликоль	0,0625	0,69 ± 0,07	0,30 ± 0,04	0,073 ± 0,012
6	Пропиленгликоль		0,021 ± 0,003	0,012 ± 0,002	0,009 ± 0,001
7	Толуол	0,008025	0,18 ± 0,01	0,086 ± 0,011	-
8	о-Ксилол	0,000348	0,062 ± 0,004	0,029 ± 0,004	-
9	Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	0,0009 – 0,009	0,43 ± 0,03	0,095 ± 0,013	-
10	Диэтилтрисульфид	0,0000044	0,34 ± 0,04	0,011 ± 0,002	-
11	Нафталин	0,0015	0,045 ± 0,005	0,006 ± 0,002	-

Примечание: * Предел обнаружения компонентов - не более 0,001 мг/дм³

Увеличение количества атомов серы в молекуле серосодержащих одорантов в большинстве случаев способствует снижению порога восприятия запаха. Кроме того, концентрации, соответствующие порогу восприятия и выраженному запаху, у полисульфидов близки или даже совпадают, как, например, у диэтилтрисульфида [16], в то время как для большинства соединений других классов эти показатели могут различаться на два порядка и более. Продуктами взаимодействия сульфидов с пероксидом водорода являются молекулярная сера и сульфаты, не имеющие запаха. При взаимодействии сульфидов с ионами железа образуется нерастворимый сульфид железа по реакции



или молекулярная сера



Таким образом, реактив Фентона обеспечивает дезодорирование стоков за счет устранения сульфидов.

Низкомолекулярные альдегиды, в частности, уксусный и пропионовый, также характеризуются низким порогом восприятия запаха. В низких концентрациях их запах воспринимается как фруктовый, в более высоких – как резкий, «химический».

Гликоли не относят к одорантам, но при их окислении образуются соответствующие альдегиды. В то же время, из данных таблицы следует, что снижение концентрации этиленгликоля в стоке при окислительной обработке не привело к росту концентрации ацетальдегида. Напротив – концентрация

ацетальдегида заметно снизилась из-за трансформации образующихся альдегидов в процессе окисления в низшие карбоновые кислоты. Так, после обработки образца по методу Фентона в статическом варианте в пробе были идентифицированы летучие муравьиная и уксусная кислоты, содержание которых существенно снизилось при продувке воздухом. В целом, можно отметить, что предложенная схема обработки стока позволила обеспечить его дезодорирование, что следует не только из результатов химического анализа, но и ощущалось на органолептическом уровне.

Диаграмма, приведенная на рис. 1, демонстрирует эффективность очистки образцов методом окисления, если судить по изменению суммарного содержания органических соединений в пробе сточной воды (С, %) до и после обработки. В результате проведенной обработки образцов сточных вод по методу Фентона суммарное содержание органических соединений уменьшилось на 72,8% (по сравнению с содержанием органических соединений в исходном образце сточной воды, принятого за 100%). Однако наиболее эффективной оказалась обработка по методу Фентона с применением аэрации, в результате которой суммарное содержание органических соединений уменьшилось на 96,8%.

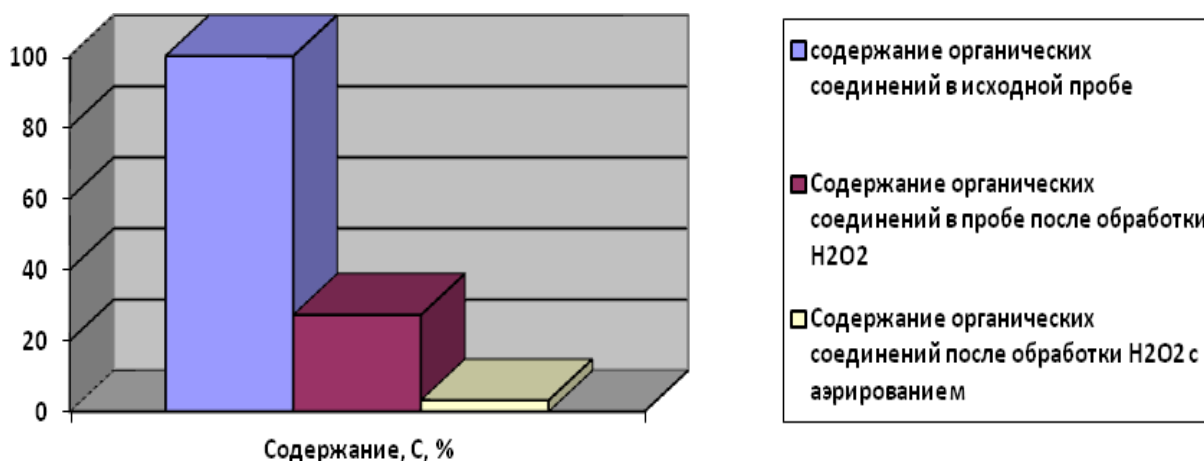


Рис. 1. Эффективность окислительного процесса с точки зрения деструкции органических соединений в пробах сточной воды.

Таким образом, пропускание через образец чистого воздуха в процессе обработки по методу Фентона существенно увеличивает эффективность очистки. Вероятно, при аэрации имеет место увеличение концентрации гидроксильных радикалов в системе, отчего напрямую зависит эффективность процессов деструкции органических соединений [4].

Как отмечено выше, активной частицей, обуславливающей эффективное разложение органических соединений реактивом Фентона, является радикал HO•. При необходимости более глубокой очистки применяют облучение, способствующее быстрому обратному восстановлению Fe³⁺ до Fe²⁺ [17]. Фото-Фентон процесс хорошо зарекомендовал себя при очистке стоков сложного состава [18, 19]. Недавно была предложена технология электроактивации

реактива Фентона [20], позволившая провести глубокую очистку стоков больницы от такого трудноразлагаемого вещества как ацетаминофен [21].

Важно отметить, что по данным недавно проведенных исследований [9], реактив Фентона как таковой, а также в сочетании с фото- и электроактивацией, повышает биоразлагаемость органических загрязнителей. Вследствие этого обработка стоков реактивом Фентона не только не снижает эффективность последующей биологической очистки, но напротив – способствует ее успешному проведению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании результатов проведенных лабораторных испытаний показано значительное увеличение эффективности очистки сточных вод от различных органических загрязнителей, в том числе веществ, обладающих токсичностью для водной среды, и активных одорантов, путем обработки реальных образцов по методу Фентона, причем одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от загрязняющих веществ является их обработка по методу Фентона с аэрацией.

Список литературы:

1. *Liu H., Chen Q., Yu Y. et al.* // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 263. P. 593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.021>.
2. *Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M.* // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. V. 154. No. 1-4. P. 57. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022931.58418.90.
3. *Barbusinski K.* // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. № 20. С. 73. *Ebrahiem E.E., Al-Maghrabi M.N., Mobarki A.R.* // Arabian Journal of Chemistry. 2017. No. 10. P. S1674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
6. *Pawar V., Gawande S.* // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE). 2015. V. 2. (Innovation in engineering science and technology (NCIEST-2015)). P. 127.
7. *Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. No. 24. P. 7881. DOI: <https://doi.org/10.1021/es060414d>.
8. *Walling C.* // Accounts of Chemical Research. 1975. V. 8. No. 4. P. 125. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
9. *Changotra R., Rajput H., Dhir A.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2019. V. 376. P. 175. DOI: 10.1016/j.jphotochem. 2019.02.029.
10. *Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C.* // Environmental Quality. 1991. V. 20. No. 4. P. 832. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000040021x.
11. *Badawy M.I., Ali M.E.M.* // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
12. *Hermosilla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A.* // Waste Management. 2012. V. 32. No. 6. P. 1236. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.011.
13. *Савельева Е.И., Гаврилова О.П., Гагкаева Т.Ю.* // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 7. С. 675. DOI: 10.7868/S0044450214050107.
14. *Ruth J.H.* // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1986. V. 47. No. 3. P. A142. DOI: 10.1080/15298668691389595.
15. *Talaiekhosani A. Bagheri M., Goli M., Reza M. Khoozani T.* // Journal of Environmental Management. 2016. V. 170. P. 186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.

16. Zhang X.L., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Journal of Environmental Management. 2013. V.124. P. 62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 36. P. 18. DOI: 10.1080/10643380500326564.
18. Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R. // J. Sol. Energy Eng. 2007. V. 129. P. 53. DOI: 10.1115/1.2391132.
19. de Souza D.R., Duarte E.T.F.M., de Souza Girardi G. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 179. P. 269. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.08.025.
20. Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 8493. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.
21. Ahmadzadeh S., Dolatabadi M. // Environ. Earth Sci. 2018. V. 77. P. 53. DOI: 10.1007/s12665-017-7203-7.

References:

1. Liu H., Chen Q., Yu Y. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 263. P. 593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.021>.
2. Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. V. 154. No. 1-4. P. 57. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022931.58418.90.
3. Barbusinski K. // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
4. Zhelovitskaya A.V., Dresvyannikov A.F., Chudakova O.G. // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]. 2015. V. 18. No. 20 P. 73 [in Russian].
5. Ebrahiem E.E., Al-Maghrabi M.N., Mobarki A.R. // Arabian Journal of Chemistry. 2017. No. 10. P. S1674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
6. Pawar V., Gawande S. // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE). 2015. V. 2. (Innovation in engineering science and technology (NCIEST-2015)). P. 127.
7. Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C. et al. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. No. 24. P. 7881. DOI: <https://doi.org/10.1021/es060414d>.
8. Walling C. // Accounts of Chemical Research. 1975. V. 8. No. 4. P. 125. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
9. Changotra R., Rajput H., Dhir A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2019. V. 376. P. 175. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.02.029.
10. Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C. // Environmental Quality. 1991. V. 20. No. 4. P. 832. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000040021x.
11. Badawy M.I., Ali M.E.M. // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
12. Hermosilla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A. // Waste Management. 2012. V. 32. No. 6. P. 1236. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.011.
13. Savelieva E.I., Gavrilova O.P., Gagkaeva T.Yu. // J. Analytical Chem. 2014. V. 69. No. 7. P. 609. DOI: 10.1134/S1061934814050086.
14. Ruth J.H. // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1986. V. 47. No. 3. P. A142. DOI: 10.1080/15298668691389595.
15. Talaiekhosani A., Bagheri M., Goli M., Reza M. Khoozani T. // Journal of Environmental Management. 2016. V. 170. P. 186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.
16. Zhang X.L., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Journal of Environmental Management. 2013. V.124. P. 62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 36. P. 18. DOI: 10.1080/10643380500326564.
18. Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R. // J. Sol. Energy Eng. 2007. V. 129. P. 53. DOI: 10.1115/1.2391132.
19. de Souza D.R., Duarte E.T.F.M., de Souza Girardi G. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 179. P. 269. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.08.025.

20. *Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 8493. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.
21. *Ahmadzadeh S., Dolatabadi M.* // Environ. Earth Sci. 2018. V. 77. P. 53. DOI: 10.1007/s12665-017-7203-7.