

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЦИАНИД-СОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

А.А. Батоева¹, М.Р. Сизых¹, В.А. Мункоева¹, Б.А. Цыбикова¹

¹ Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,
Улан-Удэ, Россия, e-mail: abat@binm.ru

Аннотация: Цианидсодержащие сточные воды горнодобывающих производств нередко содержат трудноокисляемые тиоцианаты, мешающие процессам водоочистки. Необходимо разработать методы минимизации поступления тиоцианатов в окружающую среду по причине их острой и хронической токсичности для водной биоты, а также способности препятствовать синтезу тиреоидных гормонов у высших организмов. Показана перспективность комбинированного метода для очистки от тиоцианатов сточных вод предприятий горнодобывающей промышленности, который основан на фотохимическом окислении загрязнителей в Фентон-подобной системе $\{Solar+S_2O_8^{2-}+Fe^{3+}\}$, где в качестве источника излучения используется естественный солнечный свет. Добавление в раствор ионов Fe^{3+} приводит к увеличению константы скорости реакции окисления тиоцианатов в 20 раз и полной их деструкции. Установлено, что, варьируя концентрацию окислителя и увеличивая продолжительность экспозиции, возможно добиться окисления тиоцианатов до менее токсичных соединений. Экспериментально доказано, что процесс фотохимического окисления тиоцианатов протекает по сопряженному ион-радикальному механизму через формирование промежуточных железосодержащих комплексов, проявляющих свойства фотосенсибилизаторов и инициирующих генерирование *in situ* активных форм кислорода, преимущественно сульфатных анион-радикалов.

Ключевые слова: тиоцианаты, цианид-содержащие сточные воды, комбинированные методы очистки, фотохимическое окисление, активные формы кислорода, сульфатные анион-радикалы, фотосенсибилизаторы, пероксодисульфат, естественное солнечное излучение.

Благодарность: Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Бурятия (проект РФФИ-РБ № 18-48-030005) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0273-2021-0006).

Для цитирования: Батоева А. А., Сизых М. Р., Мункоева В. А., Цыбикова Б. А. Перспективы использования солнечного излучения для обезвреживания цианид-содержащих сточных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 7. – С. 53–69. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_7_0_53.

Solar irradiation prospects in cyanide-bearing wastewater decontamination

A.A. Batoeva¹, M.R. Sizykh¹, V.A. Munkoeva¹, B.A. Tsybikova¹

¹ Baikal Institute of Nature Management, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, e-mail: abat@binm.ru

Abstract: Cyanide-bearing wastewater of mines often contains oxidation-resistant thiocyanates which prevent water purification. It is required to develop methods to minimize entry of thiocyanates to the environments due to their acute and chronic toxicity for aquatic biota, and also because of their ability to impede synthesis of thyroid hormones in higher organisms. The promising nature of the combination method for removal of thiocyanates from mine wastewater is demonstrated. The method consists in photochemical oxidation of pollutants in a Fenton-like system $\{\text{Solar} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{3+}\}$, with natural sunlight as a source of radiation. Addition of ions Fe^{3+} increases constants of oxidation rate of thiocyanates by 20 times and results in their total destruction. It is found that variation in concentration of the oxidant and the increased exposure duration enables oxidation of thiocyanates down to a lesser number of toxic compounds. It is experimentally proved that photochemical oxidation of thiocyanates follows the joint ion-radical mechanism via formation of intermediate iron-bearing complexes which act as photosensitizers and initiate generation of in-situ active oxygen species, mainly sulfate anion-radicals.

Key words: thiocyanates, cyanide-bearing wastewater, combination treatment methods, photochemical oxidation, active oxygen species, sulfate anion-radicals, photosensitizers, peroxidi-sulfate, natural sunlight.

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research and by the Government of the Republic of Buryatia, Joint Project No. 18-48-030005, and by the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Project No. 0273-2021-0006.

For citation: Batoeva A. A., Sizykh M. R., Munkoeva V. A., Tsybikova B. A. Solar irradiation prospects in cyanide-bearing wastewater decontamination. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021;(7):53-69. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_7_0_53.

Введение

Благодаря высокой эффективности и низкой стоимости реагентов процесс цианирования, внедренный в производство золота и серебра в конце XIX в., до сих пор остается самым распространенным способом извлечения драгоценных металлов из упорных руд [1 – 3]. Селективность цианидов низкая, что требует использования высококонцентрированных растворов при переработке труднообогатимых сульфидных руд и ведет к образованию в растворе тиоцианатов в значительных количествах (до 1,5 г/л). При

этом накопление тиоцианатов в оборотной воде оказывает негативное влияние на основные процессы сорбционного выщелачивания золота и приводит к увеличению расхода NaCN при цианировании [5]. Летальная доза тиоцианатов значительно ниже, чем у цианидов [6], однако доказана их острая и хроническая токсичность для водной биоты, включая планктон и различные виды рыб [7, 8], а при длительном воздействии на высшие организмы тиоцианаты проявляют свойства стромогенов, веществ, препятствующих синтезу тиреоидных гормо-

нов [9]. Кроме того, при неполном окислении тиоцианатов в растворе могут накапливаться цианиды [10]. Таким образом, очевидна необходимость в проведении мероприятий по минимизации поступления тиоцианатов в окружающую среду.

Физико-химические и биологические методы, традиционно используемые для очистки производственных сточных вод, малоэффективны для удаления тиоцианатов [11, 12]. Использование биологической очистки затруднено из-за ингибирующего действия тиоцианатов и продуктов их разложения — цианидов — на биоконсорциумы активного ила и биопленки [13, 14]. Стоит отметить, что ведутся исследования по выделению из цианидсодержащих стоков микроорганизмов, сохраняющих жизнеспособность в высококонцентрированных тиоцианатсодержащих растворах [15, 16]. Однако продолжительность процесса биологической очистки стоков при этом остается большой, и требуется строгий контроль за соблюдением температурного режима.

Наибольшее распространение в практике обезвреживания цианидсодержащих сточных вод получило хлорирование в щелочной среде [17–20]. Но при этом велик риск образования высокотоксичного хлорциана, а применяемые реагенты представляют опасность для человека, что требует обеспечения дополнительных мер охраны труда, а низкое содержание в них активного вещества приводит к образованию значительных объемов осадков.

Теоретический и практический интерес представляет изучение возможности применения инновационных методов, основанных на комбинированных окислительных процессах (AOPs — Advanced Oxidation Processes) [21–25]. Сущность их заключается в жидкофазном окислении загрязнителей активными формами

кислорода (АФК), генерируемыми в растворе *in situ*. Преимуществами комбинированных окислительных процессов является использование экологически безопасных химических окислителей (пероксида водорода, озона и т.п.), реализация при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и возможность добиться полного разложения загрязнителей до простых нетоксичных соединений — H_2O , N_2 , CO_2 [26, 27].

Наиболее часто в качестве окислителя используется пероксид водорода благодаря высокой активности и небольшой стоимости. Для его активации, как правило, используют соединения железа, при этом реализуется система Фентона или Фентон-подобная система, и в растворе генерируются гидроксильные радикалы. Однако ОН — радикалы крайне неселективны, и время их существования в растворе непродолжительно, что вызывает затруднения при реализации процессов в реальных стоках [28, 29]. Кроме того, пероксид водорода взрывоопасен и нестойк, поэтому его транспортировка, хранение и применение требуют соблюдения мер повышенной безопасности.

В связи с этим внимание исследователей все больше привлекают перекисные соединения серы (пероксомоносульфат, пероксодисульфат) (рис. 1) как прекурсоры сульфатных анион-радикалов, характеризующихся более длительным временем существования в растворе, окислительным потенциалом, сравнимым с гидроксильными радикалами, и относительно большей селективностью [30–33]. При этом соли сохраняют активность в течение длительного времени (срок хранения 3 года), просты в транспортировке, хранении и использовании, генерировании АФК.

Для активации перекисных соединений серы используют физические (нагревание, ультразвук, микроволны,

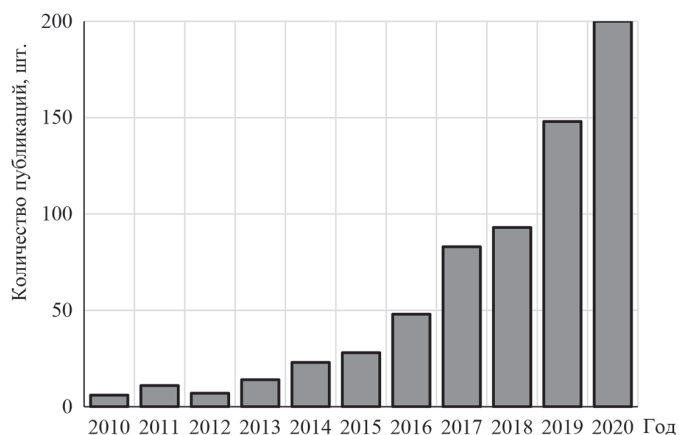


Рис. 1. Рост числа публикаций по использованию персульфатов в комбинированных окислительных процессах по данным базы данных «Scopus». Поиск проводился по ключевым словам «(Advanced Oxidation Processes) and (persulfate)»

Fig. 1. Proliferation of publications on application of persulfates in combination oxidation processes in Scopus Database. Search keywords: advanced oxidation processes and persulfate

ультрафиолет (УФ) или химические (соединения переходных металлов, щелочная среда, органические соединения) методы воздействия [31, 32, 34, 35]. При этом использование нескольких методов активации одновременно позволяет добиться максимального эффекта обезвреживания загрязнителей.

Так, ранее была показана возможность окислительной деструкции тиоцианатов в широком концентрационном диапазоне (1,72 – 17,2 мМ) сульфатными анион-радикалами, формирующимися в растворе при активации пероксодисульфата ионами Fe^{3+} [24]. Установлены оптимальные условия (молярные соотношения реагирующих веществ, pH, температура), позволяющие окислить 99% тиоцианатов за 60 мин обработки. Основным продуктом окисления являлись цианиды, которые можно вернуть в основной процесс обогащения руд [24]. При комбинированной активации пероксодисульфата ионами Fe^{3+} и УФ-излучением скорость окисления тиоцианатов растет, и возникает синергический эффект, обусловленный образованием активных форм кислорода как за счет

разложения пероксодисульфата, так и за счет восстановления Fe^{3+} из неактивных Fe^{3+} -интермедиатов.

При этом рассмотрены три источника УФ-излучения – KrCl-эксилампа ($\lambda_{max} = 222$ нм), ртутные лампы низкого давления ($\lambda_{max} = 254$ нм) и высокого давления ($\lambda_{max} = 356$ нм) – и установлено, что по удельной конверсии тиоцианатов наиболее предпочтительно использовать эксилампы [36].

Использование искусственных источников УФ-излучения всегда сопряжено с рядом трудностей, это прежде всего значительные затраты электроэнергии, необходимость периодической замены ламп, а при использовании ртутных ламп – организация их сбора и утилизации. В настоящее время уже разработаны промышленные установки, позволяющие использовать естественное солнечное излучение для реализации процессов очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, содержащих загрязнители органической природы, и доказана высокая эффективность их применения [37–39]. Целью данной работы являлось изучение основ-

ных закономерностей фотохимического окисления тиоцианатов пероксодисульфатом с использованием в качестве источника излучения естественного солнечного света.

Материалы и методы

Исследования проводили на растворах тиоцианатов с концентрацией 100 мг/л (1,72 мМ), приготовленных на дистиллированной воде (рН 5,7±0,2). В экспериментах использовали: KSCN, Fe₂(SO₄)₃·9H₂O и K₂S₂O₈ (99%, АО «Химреактивснаб», Россия).

Натурные эксперименты («open-air») проводили без термостатирования в солнечные дни с мая по сентябрь 2020 г. в г. Улан-Удэ (51°48'47,747" с.ш. 107°7'19,536" в.д.) в экспериментальной установке, подробно описанной ранее [40]. Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин, объем — 1 л. Установка была оснащена измерительными приборами («ТКА-ПКМ», «ТКА-ПКМ-6», WTW Multi 3410), позволяющими «он-лайн» контролировать освещенность, уровень ультрафиолетового излучения, рН, температуру, удельную электрическую проводимость обрабатываемого раствора, а также содержание в нем растворенного кислорода. Диапазон измеренных во время экспериментов значений интенсивности солнечного излучения представлен в таблице. Температура обрабатываемого раствора при проведении эксперимента постепенно увеличивалась и к окончанию эксперимента составляла 40±2 °С.

Эксперименты проводились при оптимальных условиях, установленных

ранее для полного фотоокисления тиоцианатов в железо-пероксодисульфатной системе с использованием в качестве источника излучения квазисолнечной лампы — [S₂O₈²⁻]:[SCN⁻]:[Fe³⁺] = (3–5):1:(0,5–0,6), рН без корректировки [41].

Содержание тиоцианатов в растворе контролировалось фотометрическим экспресс-методом с азотнокислым железом [42]. Определение концентрации аммония, нитритов, нитратов и цианидов проводилось стандартными фотометрическими методами [43–46].

Эффективность окисления оценивали по изменению концентрации тиоцианатов в обрабатываемом растворе по формуле:

$$\Xi(\%) = (1 - C_{\tau}/C_0) \times 100,$$

где C₀ и C_τ — исходная и в момент времени τ (мин) концентрация соответственно.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV – Vis Agilent 8453 с использованием кварцевой кюветы (l = 1 см).

Методики расчета доз естественного солнечного излучения не стандартизированы и остаются эмпирическими при проведении экспериментальных работ. Известны два основных подхода. Так, в ряде работ [37–39] для сравнительной оценки результатов, полученных при естественном солнечном облучении в разные дни, принимают величину накопленной УФ-энергии, отнесенную на единицу объема обработанной воды. Расчет проводится по формуле:

$$Q_{UV} = \sum UV_{n-1} \times A_r / V_t \times (t_n - t_{n-1}),$$

где n — номер экспериментальной точ-

Интенсивность солнечного излучения при проведении натурных экспериментов Solar radiation intensity in in-situ tests

Интенсивность солнечного излучения в УФ-диапазонах, Вт/м ²			Освещенность, Лк
УФ-А (315–400 нм)	УФ-В (280–315 нм)	УФ-С (200–280 нм)	
8,0–46,6	0,51–3,08	0,49–3,42	20 500–121 000

ки отбора пробы; t_{n-1} — продолжительность экспозиции в предыдущей точке отбора пробы; UV_n — интенсивность излучения в диапазоне (A+B) в момент отбора пробы в точке n , Вт/м²; V_t — общий объем обрабатываемого раствора, л; A_r — освещаемая поверхность коллекторов-трубок, м².

В других работах группы [47, 48] используют величину интенсивности солнечного излучения в диапазоне спектра A+B (280–400 нм), равной 30 Вт/м², к которой нормализуют все экспериментальные значения интенсивности в данном спектральном диапазоне. Продолжительность экспозиции для каждой экспериментальной точки $t_{30Вт, n}$ рассчитывают относительно интенсивности, «нормализованной» к 30 Вт/м²:

$$t_{30Вт} = t_{n-1} + \Delta t_n \times I/30 \times (V_i/V_t),$$

где n — номер экспериментальной точки отбора пробы; t_{n-1} — продолжительность экспозиции в предыдущей точке отбора пробы; Δt_n — изменение экспозиции между двумя точками отбора проб; I — интенсивность излучения в

диапазоне (A+B) в момент отбора пробы в точке n ; V_i — общий объем обрабатываемого раствора; V_t — объем освещаемого раствора.

Именно этот подход использовался в нашей работе. Полагаем, что он является более корректным для сравнительной оценки полученных результатов. Далее результаты экспериментов и расчеты кинетических параметров приведены от «нормализованного» времени.

Результаты и обсуждение

Предварительно оценена фотохимическая активность тиоцианатов при естественном солнечном излучении в кислой, щелочной и нейтральной средах. Установлено, что независимо от реакции среды тиоцианаты устойчивы к солнечному излучению, их концентрация в растворе существенно не изменялась. С пероксодисульфатом (соотношение $[S_2O_8^{2-}]:[SCN^-] = 3$) тиоцианаты практически не взаимодействуют, однако при дополнительном солнечном облучении их концентрация снижается (рис. 2), константа скорости реак-

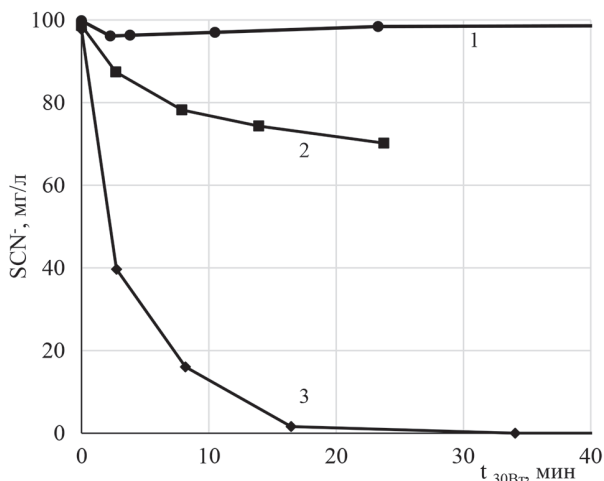


Рис. 2. Окисление тиоцианатов в различных комбинированных системах: 1 — {Solar}; 2 — {Solar+S₂O₈²⁻}; 3 — {Solar+S₂O₈²⁻+Fe³⁺} [SCN⁻] = 1,72мМ (100 мг/л) [Fe³⁺] = 0,86 мМ, [S₂O₈²⁻] = 5,16 мМ

Fig. 2. Oxidation of thiocyanates in various combination systems: 1 — {Solar}; 2 — {Solar+S₂O₈²⁻}; 3 — {Solar+S₂O₈²⁻+Fe³⁺} [SCN⁻] = 1.72mM (100 mg/L) [Fe³⁺] = 0.86 mM, [S₂O₈²⁻] = 5.16 mM

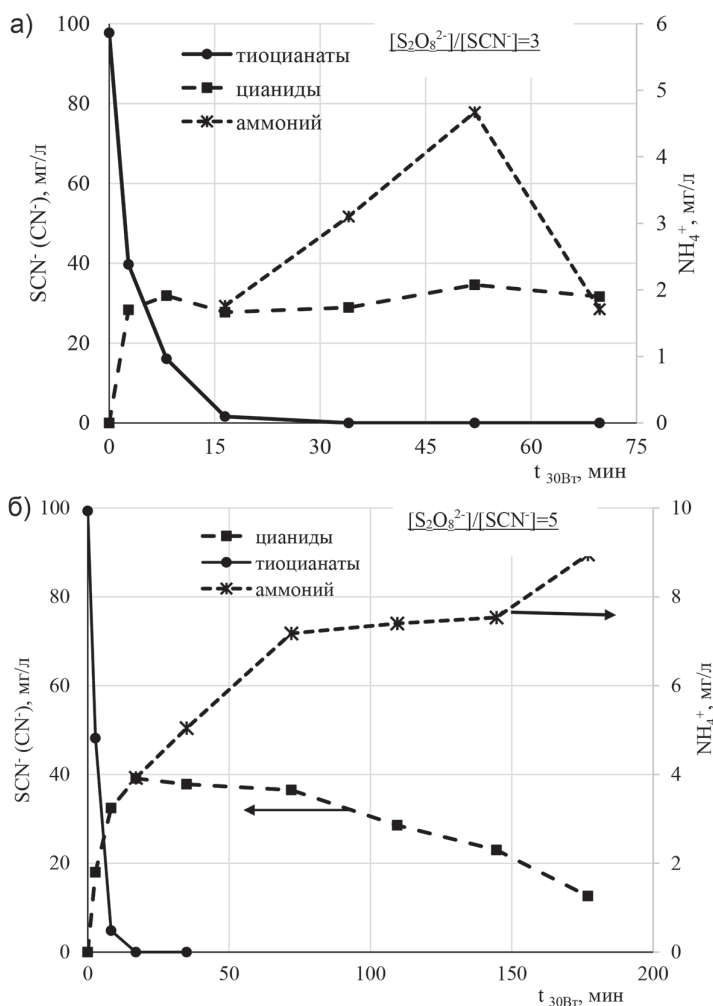


Рис. 3. Окисление тиоцианатов, образование цианид-ионов и ионов аммония в комбинированной системе $\{Solar+S_2O_8^{2-}+Fe^{3+}\}$ при концентрации пероксодисульфата 5,16 мМ (а) и 8,6 мМ (б). $[SCN^-] = 1,72$ мМ (100 мг/л), $[Fe^{3+}] = 0,86$ мМ

Fig. 3. Oxidation of thiocyanates, generation of cyanide ions and ammonium ions in combination system $\{Solar+S_2O_8^{2-}+Fe^{3+}\}$ at peroxodisulfate concentrations of 5.16 mM (a) and 8.6 mM (b). $[SCN^-] = 1.72$ mM (100 mg/L), $[Fe^{3+}] = 0.86$ mM

ции окисления тиоцианатов составляет $0,012 \text{ мин}^{-1}$ ($R^2 = 0,949$). При моделировании процесса с квазисолнечным источником излучения (ксеноновой лампой) данного явления не наблюдалось [41].

В комбинированной окислительной системе $\{Solar+S_2O_8^{2-}+Fe^{3+}\}$ при добавлении в раствор ионов Fe^{3+} ($[SCN^-]$:

$[Fe^{3+}] = 0,5$) наблюдается существенный рост скорости реакции окисления тиоцианатов, константа скорости увеличилась в 20 раз ($k = 0,246 \text{ мин}^{-1}$ при $R^2 = 0,989$), и достигается полная конверсия тиоцианатов (рис. 2). При увеличении концентрации окислителя ($[S_2O_8^{2-}]: [SCN^-] = 5$) наблюдается дальнейший рост скорости реакции окисления тио-

цианатов ($k = 0,356 \text{ мин}^{-1}$ при $R^2 = 0,986$) (рис. 3).

Согласно литературным данным, окисление тиоцианатов пероксосоединениями (пероксидом водорода, пероксомоносульфатом, пероксодисульфатом) в кислой среде происходит с образованием цианид и сульфат-ионов в качестве конечных продуктов [23, 24, 49].

Установлено, что основными промежуточными продуктами окисления тиоцианатов в комбинированной системе $\{\text{Solar} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{3+}\}$ являются цианиды и аммоний (рис. 3). Нитраты и нитриты в растворе обнаружены не были. Выход цианида составил около $0,4 \text{ г CN}^- / 1 \text{ г SCN}^-$, что хорошо коррелирует с теоретическим значением (0,44).

При увеличении концентрации окислителя ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] : [\text{SCN}^-] = 5$) на первом этапе происходит накопление цианидов в растворе, а затем их концентрация

снижается. При этом содержание ионов аммония в растворе увеличивается.

Полученные экспериментальные данные доказывают, что, варьируя концентрацию окислителя и увеличивая продолжительность экспозиции, возможно добиться окисления тиоцианатов до менее токсичных соединений.

Известно, что процесс окисления тиоцианатов в комбинированной системе $\{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{3+}\}$ протекает через формирование промежуточных железосодержащих комплексов, инициирующих процесс образования сульфатных анионрадикалов [23].

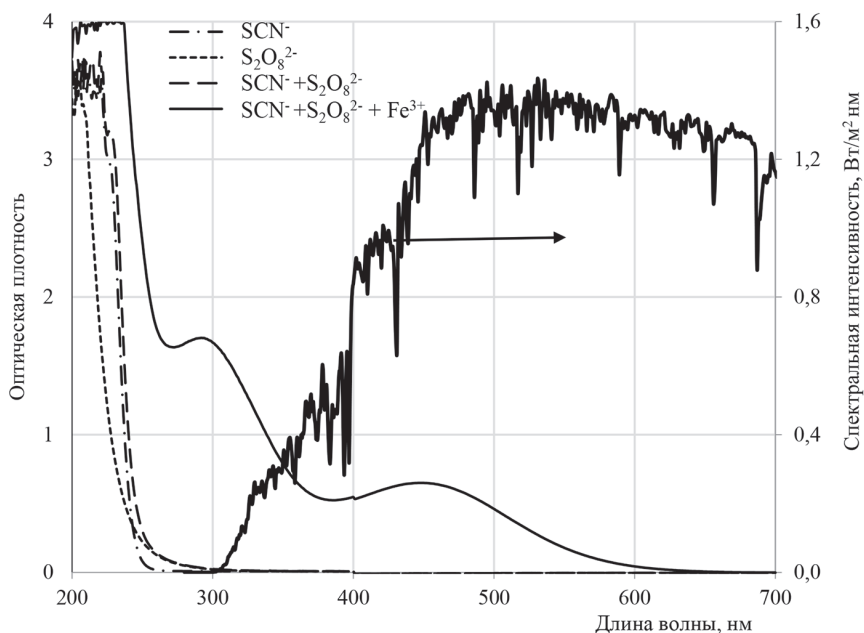
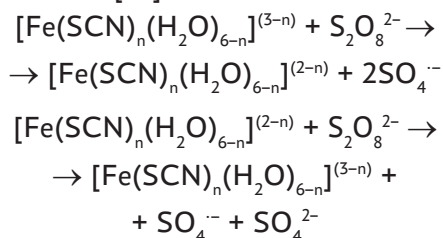
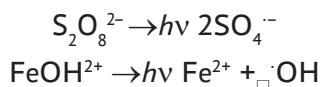


Рис. 4. Солнечный спектр (ASTM) и спектры поглощения индивидуальных веществ и их смеси. $[\text{SCN}^-] = 100 \text{ мг/л}$ (1,72 мМ), $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 8,6 \text{ мМ}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,86 \text{ мМ}$

Fig. 4. Solar spectrum (ASTM) and absorption spectra of individual substances and their mixture. $[\text{SCN}^-] = 100 \text{ mg/L}$ (1.72 мМ), $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 8.6 \text{ мМ}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.86 \text{ мМ}$

Введение железа в реакцию смесь приводит к увеличению интенсивности поглощения раствора и расширению спектра поглощения в более длинноволновую область, частично покрывающую видимую область солнечного спектра, о чем свидетельствует анализ спектров поглощения индивидуальных веществ и их смеси (рис. 4). Это подтверждает образование железосодержащих тиоцианатных комплексов, выступающих в качестве фотосенсибилизаторов в процессе фотохимического окисления. Полученные данные хорошо согласуются с результатами по окислению органических веществ в Фентон-подобных системах, инициированных естественным солнечным излучением [40, 50].

УФ-излучение коротковолнового диапазона ($\lambda \leq 300$ нм), интенсивность которого при естественном солнечном свете составляла около 3 Вт/м², обеспечивает дополнительное генерирование активных форм кислорода в результате фотоиндуцированного распада персомоносульфата и фотовосстановления гидроксокомплексов железа.



Константы скорости реакций взаимодействия тиоцианатов с сульфатными анион-радикалами и с гидроксильными радикалами близки и составляют $5,2 \times 10^9$ М⁻¹с⁻¹ и $1,1 \times 10^{10}$ М⁻¹с⁻¹ соответственно [51, 52].

Для выявления роли активных форм кислорода при окислении тиоцианатов в комбинированной системе {Solar+S₂O₈²⁻+Fe³⁺} проведены эксперименты с добавлением «ловушек» радикалов – ингибиторов радикальных реакций – метилового и трет-бутилового спиртов. Константа взаимодействия метанола с гидроксильными радикалами составляет $1,2 \times 10^8$ – $2,8 \times 10^8$ М⁻¹с⁻¹, с сульфатными анион-радикалами – $1,6 \times 10^7$ – $7,7 \times 10^7$ М⁻¹с⁻¹. Константа взаимодействия трет-бутанола с гидроксильными радикалами составляет $3,8 \times 10^8$ – $7,6 \times 10^8$ М⁻¹с⁻¹, с сульфатными анион-радикалами – $4,0 \times 10^5$ – $9,1 \times 10^5$ М⁻¹с⁻¹.

Таким образом, метанол будет одновременно реагировать как с гидрок-

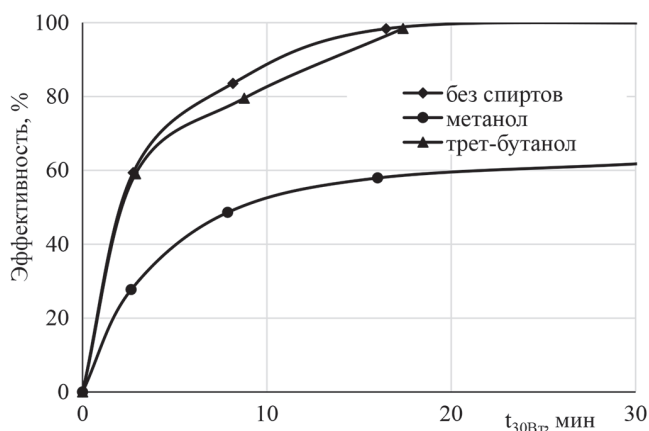


Рис. 5. Эффективность окисления тиоцианатов в системе {Solar+S₂O₈²⁻+Fe³⁺} в присутствии ингибиторов радикальных реакций. [SCN⁻] = 100 мг/л (1,72 мМ), [S₂O₈²⁻] = 5,16 мМ, [Fe³⁺] = 0,86 мМ, [CH₃OH] = [C₄H₁₀O] = 400 мМ

Fig. 5. Oxidation efficiency of thiocyanates in system {Solar+S₂O₈²⁻+Fe³⁺} in the presence of inhibiting agents of radical reactions. [SCN⁻] = 100 mg/L (1.72 mM), [S₂O₈²⁻] = 5.16 mM, [Fe³⁺] = 0.86 mM, [CH₃OH] = [C₄H₁₀O] = 400 mM

сильными радикалами, так и с сульфатными анион-радикалами, в то время как трет-бутанол, в первую очередь — с гидроксильными радикалами. Так как константы скоростей реакций взаимодействия метанола и трет-бутанола с рассматриваемыми радикалами ниже, чем у тиоцианатов, концентрацию спиртов в растворе брали с большим избытком по отношению как к окислителю, так и к тиоцианатам.

Экспериментально установлено, что при добавлении метанола эффективность окисления тиоцианатов снизилась на 38% при 30 мин нормализованной экспозиции, а при добавлении трет-бутанола практически не изменилась (рис. 5). Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что окисление тиоцианатов в комбинированной системе $\{\text{Solar} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{3+}\}$ протекает по сложному ион-радикальному механизму с участием как гидроксильных радикалов, так и сульфатных анион-радикалов, причем вклад сульфатных анион-радикалов является доминирующим.

Заключение

Таким образом, изучены основные закономерности фотохимического окис-

ления тиоцианатов пероксодисульфатом с использованием в качестве источника излучения естественного солнечного света. Установлено, что добавление в раствор ионов Fe^{3+} приводит к увеличению константы скорости реакции окисления тиоцианатов в 20 раз и полной их деструкции. Показано, что, варьируя концентрацию окислителя и увеличивая продолжительность экспозиции, возможно добиться окисления тиоцианатов до менее токсичных соединений. Экспериментально доказано, что процесс фотохимического окисления тиоцианатов протекает по сопряженному ион-радикальному механизму с участием генерируемых *in situ* активных форм кислорода, преимущественно сульфатных анион-радикалов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования для очистки сточных вод предприятий горнодобывающей промышленности, содержащих тиоцианаты, комбинированного метода, основанного на фотохимическом окислении загрязнителей в Фентон-подобной системе $\{\text{Solar} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{3+}\}$, где в качестве источника излучения используется естественный солнечный свет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai X., Simons A., Breuer P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores // Minerals Engineering. 2012, vol. 25, no. 1, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.10.002.
2. Johnson C. A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective // Applied Geochemistry. 2015, vol. 57, pp. 194–205. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.05.023.
3. Бачаров В. А. Технология золотосодержащих руд. — М.: Изд. дом «МИСиС», 2011. — 420 с.
4. Turan A., Keyikoglu R., Kobya M., Khataee A. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study // Chemosphere. 2020, vol. 255, pp. 127014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127014.
5. Совмен В. К., Гуськов В. Н., Белый А. В., Дроздов С. В. и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. — Новосибирск: Наука, 2007. — 144 с.
6. Лазарев Н. В., Левина Э. Н. Вредные вещества в промышленности. Т. 3. — Л.: Химия, 1977. — 608 с.

7. *Bhunja F., Saha N. C., Kaviraj A.* Toxicity of thiocyanate to fish, plankton, worm, and aquatic ecosystem // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2000, vol. 64, no. 2. pp. 197 – 204. DOI: 10.1007/s001289910030.

8. *Lanno R. P., Dixon D. G.* The comparative chronic toxicity of thiocyanate and cyanide to rainbow trout // *Aquatic Toxicology*. 1996, vol. 36, no. 3 – 4, pp. 177 – 187. DOI: 10.1016/S0166-445X(96)00815-6.

9. *Shafiei F., Watts M. P., Pajank L., Moreau J. W.* The effect of heavy metals on thiocyanate biodegradation by an autotrophic microbial consortium enriched from mine tailings // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2021, vol. 105, no. 1, pp. 417 – 427. DOI: 10.1007/s00253-020-10983-4.

10. *Sharma V. K., Burnett C. R., O'Connor D. B., Cabelli D.* Iron(VI) and iron(V) oxidation of thiocyanate // *Environmental Science and Technology*. 2002, vol. 36, no. 19, pp. 4182 – 4186. DOI: 10.1021/es020570u.

11. *Oulego P., Collado S., Laca A., Díaz M.* Simultaneous oxidation of cyanide and thiocyanate at high pressure and temperature // *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 280, pp. 570 – 578. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.051.

12. *Gould W. D., King M., Mohapatra B. R., Cameron R. A., Kapoor A., Koren D. W.* A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents // *Minerals Engineering*. 2012, vol. 34, pp. 38 – 47. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.04.009.

13. *Jermakka J., Wendling L. A., Sohlberg E., Heinonen H., Vikman M.* Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in sub-arctic conditions // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015, vol. 45, no. 7, pp. 703 – 748. DOI: 10.1080/10643389.2014.900238.

14. *Villemur R., Juteau P., Bougie V., Ménard J., Déziel E.* Development of four-stage moving bed biofilm reactor train with a pre-denitrification configuration for the removal of thiocyanate and cyanate // *Bioresource Technology*. 2015, vol. 181, pp. 254 – 262. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.051.

15. *Белых М. П., Петров С. В., Чикин А. Ю., Адельшин Р. В., Белькова Н. Л.* Детоксикация цианидов микробными консорциумами из природно-техногенных комплексов кучного выщелачивания золота // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 291 – 298. DOI: 10.1134/S0003683817030036.

16. *Li L. et al.* Degradation pathway and microbial mechanism of high-concentration thiocyanate in gold mine tailings wastewater // *RSC Advances*. 2020, vol. 10, no. 43, pp. 25679 – 25684. DOI: 10.1039/D0RA03330H.

17. *Kuyucak N., Akcil A.* Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes // *Minerals Engineering*. 2013, vol. 50 – 51, pp. 13 – 29. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.05.027.

18. *Kitis M., Karakaya E., Yigit N. O., Civelekoglu G., Akcil A.* Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide // *Water Research*. 2005, vol. 39, no. 8, pp. 1652 – 1662. DOI: 10.1016/j.watres.2005.01.027.

19. *di Biase A., Wei V., Kowalski M., Bratty M., Hildebrand M., Jabari P., Devlin T., Oleszkiewicz J. A.* Ammonia, thiocyanate, and cyanate removal in an aerobic up-flow submerged attached growth reactor treating gold mine wastewater // *Chemosphere*. 2020, vol. 243, article 125395. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125395.

20. *Ермаков Д. В., Воробьев-Десятовский Н. В.* Основные проблемы обезвреживания цианидсодержащих растворов и пульп золотодобывающей промышленности в России. Ч. 1. Общие подходы к вопросам обезвреживания цианидных стоков в России и за рубежом // *Цветные металлы*. – 2014. – № 6. – С. 42 – 47.

21. *Gonzalez-Merchan C., Genty T., Bussière B., Potvin R., Paquin M., Benhammadi M., Neculita C. M.* Influence of contaminant to hydrogen peroxide to catalyzer molar ratio in the advanced oxidation of thiocyanates and ammonia nitrogen using Fenton-based processes //

Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016, vol. 4, no. 4, pp. 4129–4136. DOI: 10.1016/j.jece.2016.09.001.

22. Gonzalez-Merchan C., Genty T., Bussière B., Potvin R., Paquin M., Benhammadi M., Neculita C. M. Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents // Minerals Engineering. 2016, vol. 95, pp. 124–130. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.06.022.

23. Budaev S. L., Batoeva A. A., Tsybikova B. A. Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014, vol. 2, no. 4, pp. 1907–1911. DOI: 10.1016/j.jece.2014.08.010.

24. Budaev S. L., Batoeva A. A., Tsybikova B. A. Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion // Minerals Engineering. 2015, vol. 81, pp. 88–95. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.07.010.

25. Тимофеева С. С., Батоева А. А. Сточные воды предприятий по добыче и переработке рудного золота и комбинированные технологии их обезвреживания // Вестник Иркутского государственного технического университета. — 2013. — № 11. — С. 134–143.

26. Liu Y., Zhao Y., Wang J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects // Journal of Hazardous Materials. 2021, vol. 404, pp. 124191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124191.

27. Singh H., Sonal S., Mishra B. K. Understanding the toxicity effect and mineralization efficiency of in-situ electrogenerated chlorine dioxide for the treatment of priority pollutants of coking wastewater // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2021, vol. 211, article 111907. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111907.

28. Matta R., Sabrine T., Chiron S., Barbati S. Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation // Environmental Chemistry Letters. 2011, vol. 9, no. 3, pp. 347–353. DOI: 10.1007/s10311-010-0285-z.

29. Lado Ribeiro A. R., Moreira N. F., Li Puma G., Silva A. M. T. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies // Chemical Engineering Journal. 2019, vol. 363, pp.155–173. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.080.

30. Wacławek S., Lutze H., Grübel K., Padil V. V. T., Cernik M., Dionysiou D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment. A review // Chemical Engineering Journal. 2017, vol. 330, pp. 44–62. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.132.

31. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants // Chemical Engineering Journal. 2018, vol. 334, pp. 1502–1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.

32. Kunjie Hou, Zhoujie Pi, Yao Fubing, Qi Yang A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies // Chemical Engineering Journal. 2021, vol. 407, article 127078. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127078.

33. Giannakis S., Lin K. Y. A., Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) // Chemical Engineering Journal. 2021, vol. 406, pp.127083. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127083.

34. Ike I. A., Linden K. G., Orbell J. D., Duke M. C. Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes // Chemical Engineering Journal. 2018, vol. 338, pp. 651–669. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.034.

35. Deng Y., Ezyske C. M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate // Water Research. 2011, vol. 45, no. 18, pp. 6189–6194. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.015.

36. Будаев С. Л., Батоева А. А., Хандархаева М. С., Асеев Д. Г. Фотохимическое окисление устойчивых цианистых соединений // Журнал физической химии. — 2017. — Т. 91. — № 3. — С. 567–572. DOI: 10.1134/S0036024417030049.

37. Cabrera Reina A., Miralles-Cuevas S., Cornejo L., Pomares L., Polo J., Oller I., Malato S. The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost // Renewable Energy. 2020, vol. 145, pp. 1890–1900. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.113.

38. Davididou K., Chatzisyseon E., Perez-Estrada L., Oller I., Malato S. Photo-Fenton treatment of saccharin in a solar pilot compound parabolic collector: Use of olive mill wastewater as iron chelating agent, preliminary results // *Journal of Hazardous Materials*. 2019, vol. 372, pp. 137–144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.016.

39. Ortega-Gómez E., Ballesteros Martín M. M., Esteban B., Sánchez Pérez J. A., Fernandez-Ibanez P. Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, vol. 181., pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.06.059

40. Khandarkhaeva M., Batoeva A., Aseev D., Sizykh M., Tsydenova O. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced fenton-like process involving persulfate and ferrous ion // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017, vol. 137, pp. 35–41. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.013.

41. Батоева А. А., Сизых М. Р., Мункоева В. А. Фотокаталитическое окисление тиоцианатов в водных растворах // *Журнал прикладной химии*. — 2020. — Т. 93. — № 2. — С. 290–297. DOI: 10.1134/S1070427220020184

42. Hovinen J., Lahti M., Vilpo J. Spectrophotometric determination of thiocyanate in human saliva // *Journal of Chemical Education*. 1999, vol. 76, no. 9, pp. 1281. DOI: 10.1021/ed076p1281.

43. ПНД Ф 14.1:2.3.1-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. — М.: ФБУ «ФЦАО», 2017. — 26 с.

44. ПНД Ф 14.1:2.3-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. — М.: ФБУ «ЦЭКА» МПР России, 2004. — 22 с.

45. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. — М.: ФБУ «ФЦАО», 2011. — 18 с.

46. ПНД Ф 14.1:2.56-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой. — М.: ФБУ «ФЦАО», 2015. — 27 с.

47. Jiménez M. et al. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water // *Catalysis Today*. 2011, vol. 161, pp. 214–220. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.080.

48. Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, vol. 37, no. 1, pp. 1–15. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00315-0.

49. Wilson I. R., Harris G. M. The oxidation of thiocyanate ion by hydrogen peroxide. I. The pH-independent reaction // *Journal of the American Chemical Society*. 1960, vol. 82, no. 17, pp. 4515–4517. DOI: 10.1021/ja01502a017.

50. Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., Malato S., Blanco J. Solar driven degradation of 4-chlorophenol // *Catalysis Today*. 1999, vol. 54, no. 2, pp. 321–327. DOI: 10.1021/ja01502a017.

51. Neta P., Huie R. E. Rate constants for reactions of nitrogen oxide (NO₃) radicals in aqueous solutions // *Journal of Chemical Physics*. 1986, vol. 90, no. 19, pp. 4644–4648. DOI: 10.1021/j100410a035.

52. Buxton G. V., Bydder M., Salmon G. A. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part II. The equilibrium SO₄⁻+Cl⁻Cl+SO₄²⁻ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999, vol. 1, pp. 269–273. **PLAS**

REFERENCES

1. Dai X., Simons A., Breuer P. A review of copper cyanide recovery technologies for the cyanidation of copper containing gold ores. *Minerals Engineering*. 2012, vol. 25, no. 1, pp. 1–13. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.10.002.

2. Johnson C. A. The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective. *Applied Geochemistry*. 2015, vol. 57, pp. 194–205. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.05.023.

3. Bacharov V. A. *Tekhnologiya zolotosoderzhashchih rud* [Gold-bearing ore technology]. Moscow, Izd. dom «MISiS», 2011, 420 p.

4. Turan A., Keyikoglu R., Kobya M., Khataee A. Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study. *Chemosphere*. 2020, vol. 255, pp. 127014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127014.

5. Sovmen V. K., Gus'kov V.N., Belyj A. V., Drozdov S. V., etc. *Pererabotka zolotonosnyh rud s primeneniem bakterial'nogo okisleniya v usloviyah Krajnogo Severa* [Processing of gold-bearing ores using bacterial oxidation in the Far North.]. Novosibirsk, Nauka, 2007, 144 p.

6. Lazarev N. V., Levina E. N. *Vrednye veshchestva v promyshlennosti*, T. 3 [Harmful substances in industry: Vol. 3], Leningrad, Khimiya, 1977, 608 p.

7. Bhunia F., Saha N. C., Kaviraj A. Toxicity of thiocyanate to fish, plankton, worm, and aquatic ecosystem. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2000, vol. 64, no. 2. pp. 197–204. DOI: 10.1007/s001289910030.

8. Lanno R. P., Dixon D. G. The comparative chronic toxicity of thiocyanate and cyanide to rainbow trout. *Aquatic Toxicology*. 1996, vol. 36, no. 3–4, pp. 177–187. DOI: 10.1016/S0166-445X(96)00815-6.

9. Shafiei F., Watts M. P., Pajank L., Moreau J. W. The effect of heavy metals on thiocyanate biodegradation by an autotrophic microbial consortium enriched from mine tailings. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2021, vol. 105, no. 1, pp. 417–427. DOI: 10.1007/s00253-020-10983-4.

10. Sharma V. K., Burnett C. R., O'Connor D. B., Cabelli D. Iron(VI) and iron(V) oxidation of thiocyanate. *Environmental Science and Technology*. 2002, vol. 36, no. 19, pp. 4182–4186. DOI: 10.1021/es020570u.

11. Oulego P., Collado S., Laca A., Díaz M. Simultaneous oxidation of cyanide and thiocyanate at high pressure and temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 280, pp. 570–578. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.051.

12. Gould W. D., King M., Mohapatra B. R., Cameron R. A., Kapoor A., Koren D. W. A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents. *Minerals Engineering*. 2012, vol. 34, pp. 38–47. DOI: 10.1016/j.mineng.2012.04.009.

13. Jermakka J., Wendling L. A., Sohlberg E., Heinonen H., Vikman M. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015, vol. 45, no. 7, pp. 703–748. DOI: 10.1080/10643389.2014.900238.

14. Villemur R., Juteau P., Bougie V., Ménard J., Déziel E. Development of four-stage moving bed biofilm reactor train with a pre-denitrification configuration for the removal of thiocyanate and cyanate. *Bioresource Technology*. 2015, vol. 181, pp. 254–262. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.051.

15. Belyh M. P., Petrov S. V., Chikin A. Y., Adelshin R. V., Bel'kova N. L. Cyanide detoxification by microbial consortia of natural-industrial complexes of gold heap leaching. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2017, vol. 53, no. 3, pp. 291–298. [In Russ]. DOI: 10.1134/S0003683817030036.

16. Li L. et al. Degradation pathway and microbial mechanism of high-concentration thiocyanate in gold mine tailings wastewater. *RSC Advances*. 2020, vol. 10, no. 43, pp. 25679–25684. DOI: 10.1039/D0RA03330H.

17. Kuyucak N., Akcil A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*. 2013, vol. 50–51, pp. 13–29. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.05.027.

18. Kitis M., Karakaya E., Yigit N. O., Civelekoglu G., Akcil A. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Research*. 2005, vol. 39, no. 8, pp. 1652 – 1662. DOI: 10.1016/j.watres.2005.01.027.

19. di Biase A., Wei V., Kowalski M., Bratty M., Hildebrand M., Jabari P., Devlin T., Oleszkiewicz J. A. Ammonia, thiocyanate, and cyanate removal in an aerobic up-flow submerged attached growth reactor treating gold mine wastewater. *Chemosphere*. 2020, vol. 243, article 125395. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125395.

20. Ermakov D. V., Vorobev-Desyatovskij N. V. Main problems of neutralization of cyanide-containing solutions and pulps of russian gold-mining industry. Part 1. Common approaches to issues of neutralization of cyanide wastes in russia and abroad. *Tsvetnye metally*. 2014, no. 6, pp. 42 – 47. [In Russ].

21. Gonzalez-Merchan C., Genty T., Bussière B., Potvin R., Paquin M., Benhammadi M., Neculita C. M. Influence of contaminant to hydrogen peroxide to catalyzer molar ratio in the advanced oxidation of thiocyanates and ammonia nitrogen using Fenton-based processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, vol. 4, no. 4, pp. 4129 – 4136. DOI: 10.1016/j.jece.2016.09.001.

22. Gonzalez-Merchan C., Genty T., Bussière B., Potvin R., Paquin M., Benhammadi M., Neculita C. M. Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents. *Minerals Engineering*. 2016, vol. 95, pp. 124 – 130. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.06.022.

23. Budaev S. L., Batoeva A. A., Tsybikova B. A. Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014, vol. 2, no. 4, pp. 1907 – 1911. DOI: 10.1016/j.jece.2014.08.010.

24. Budaev S. L., Batoeva A. A., Tsybikova B. A. Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion. *Minerals Engineering*. 2015, vol. 81, pp. 88 – 95. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.07.010.

25. Timofeeva S. S., Batoeva A. A. Wastewater from gold ore mining and processing plants and integrated technologies of their deactivation. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013, no. 11, pp. 134 – 143. [In Russ].

26. Liu Y., Zhao Y., Wang J. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, vol. 404, pp. 124191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124191.

27. Singh H., Sonal S., Mishra B. K. Understanding the toxicity effect and mineralization efficiency of in-situ electrogenerated chlorine dioxide for the treatment of priority pollutants of coking wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2021, vol. 211, article 111907. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111907.

28. Matta R., Sabine T., Chiron S., Barbati S. Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation. *Environmental Chemistry Letters*. 2011, vol. 9, no. 3, pp. 347 – 353. DOI: 10.1007/s10311-010-0285-z.

29. Lado Ribeiro A. R., Moreira N. F., Li Puma G., Silva A. M. T. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal*. 2019, vol. 363, pp.155 – 173. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.080.

30. Waclawek S., Lutze H., Grübel K., Padil V. V. T., Cernik M., Dionysiou D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment. A review. *Chemical Engineering Journal*. 2017, vol. 330, pp. 44 – 62. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.132.

31. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2018, vol. 334, pp. 1502 – 1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.

32. Kunjie Hou, Zhoujie Pi, Yao Fubing, Qi Yang A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies. *Chemical Engineering Journal*. 2021, vol. 407, article 127078. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127078.

33. Giannakis S., Lin K. Y. A., Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal*. 2021, vol. 406, pp.127083. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127083.

34. Ike I. A., Linden K. G., Orbell J. D., Duke M. C. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 2018, vol. 338, pp. 651 – 669. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.034.

35. Deng Y., Ezyzyske C. M. Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate. *Water Research*. 2011, vol. 45, no. 18, pp. 6189 – 6194. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.015.

36. Budaev S. L., Batoeva A. A., Khandarkhaeva M. S., Aseev D. G. Photochemical oxidation of persistent cyanide-related compounds. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017, vol. 91, no. 3, pp. 567 – 572. [In Russ]. DOI: 10.1134/S0036024417030049.

37. Cabrera Reina A., Miralles-Cuevas S., Cornejo L., Pomares L., Polo J., Oller I., Malato S. The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost. *Renewable Energy*. 2020, vol. 145, pp. 1890 – 1900. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.113.

38. Davididou K., Chatzisyseon E., Perez-Estrada L., Oller I., Malato S. Photo-Fenton treatment of saccharin in a solar pilot compound parabolic collector: Use of olive mill wastewater as iron chelating agent, preliminary results. *Journal of Hazardous Materials*. 2019, vol. 372, pp. 137 – 144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.016.

39. Ortega-Gómez E., Ballesteros Martín M. M., Esteban B., Sánchez Pérez J. A., Fernandez-Ibanez P. Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, vol. 181., pp. 1 – 6. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.06.059

40. Khandarkhaeva M., Batoeva A., Aseev D., Sizykh M., Tsydenova O. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017, vol. 137, pp. 35 – 41. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.013.

41. Batoeva A. A., Sizykh M. R., Munkoeva V. A. Photocatalytic oxidation of thiocyanates in aqueous solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020, vol. 93, no. 2, pp. 290 – 297. [In Russ]. DOI: 10.1134/S1070427220020184

42. Hovinen J., Lahti M., Vilpo J. Spectrophotometric determination of thiocyanate in human saliva. *Journal of Chemical Education*. 1999, vol. 76, no. 9, pp. 1281. DOI: 10.1021/ed076p1281.

43. PND F 14.1:2:3.1-95. *Kolichestvennyy khimicheskii analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii ionov ammoniya v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s reaktivom Nesslerera* [PND F (Federal Environmental Regulatory Document) 14.1:2:3.1-95 Quantitative chemical analysis of waters. Method for measuring the mass concentration of ammonium ions in natural and waste waters by the photometric method with Nessler's reagent], Moscow, FBU «FCAO», 2017, 26 p. [In Russ].

44. PND F 14.1:2.3-95. *Kolichestvennyy khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii nitrit-ionov v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s reaktivom Grissa* [PND F (Federal Environmental Regulatory Document) 14.1:2.3-95 Quantitative chemical analysis of waters. Technique for measuring the mass concentration of nitrite ions in natural and waste waters by the photometric method with the Griss reagent]. Moscow, FBU «CEKA» MPR Rossii, 2004, 22 p. [In Russ].

45. PND F 14.1:2.4-95. *Kolichestvennyy khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii nitrat-ionov v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s salitsilovoy kislotoy* [PND F (Federal Environmental Regulatory Document) 14.1:2.4-95. Quantitative chemical analysis of waters. Method of measuring the mass concentration of nitrate ions in natural and waste waters by the photometric method with salicylic acid], Moscow, FBU «FCAO», 2011, 18 p. [In Russ].

46. PND F 14.1:2.56-96. *Kolichestvennyy khimicheskiy analiz vod. Metodika izmereniy massovoy kontsentratsii tsianidov v prirodnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom s piridinom i barbiturovoy kislotoy* [PND F (Federal Environmental Regulatory Document) 14.1:2.56-96. Quantitative chemical analysis of waters. Methods for measuring the mass concentration of cyanides in natural and waste waters by the photometric method with pyridine and barbituric acid]. Moscow, FBU «FCAO», 2015, 27 p. [In Russ].

47. Jiménez M. et al. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catalysis Today*. 2011, vol. 161, pp. 214 – 220. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.080.

48. Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, vol. 37, no. 1, pp. 1 – 15. DOI: 10.1016/S0926-3373(01)00315-0.

49. Wilson I. R., Harris G. M. The oxidation of thiocyanate ion by hydrogen peroxide. I. The pH-independent reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 1960, vol. 82, no. 17, pp. 4515 – 4517. DOI: 10.1021/ja01502a017.

50. Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., Malato S., Blanco J. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catalysis Today*. 1999, vol. 54, no. 2, pp. 321 – 327. DOI: 10.1021/ja01502a017.

51. Neta P., Huie R. E. Rate constants for reactions of nitrogen oxide (NO₃) radicals in aqueous solutions. *Journal of Chemical Physics*. 1986, vol. 90, no. 19, pp. 4644 – 4648. DOI: 10.1021/j100410a035.

52. Buxton G. V., Bydder M., Salmon G. A. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999, vol. 1, pp. 269 – 273. [In Russ].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Батоева Агния Александровна¹ — д-р техн. наук, зав. лабораторией, e-mail: abat@binm.ru.

Сизых Марина Романовна¹ — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: marisyz@binm.ru,

Мункоева Варвара Анатольевна¹ — инженер, e-mail: munkoeva95@mail.ru,

Цыбикова Бэлэigma Амоголоновна¹ — канд. техн. наук, научный сотрудник, e-mail: belegmats@mail.ru,

¹ Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН.

Для контактов: Батоева А.А., e-mail: abat@binm.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

A.A. Batoeva¹, Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory, e-mail: abat@binm.ru,

M.R. Sizykh¹, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, e-mail: marisyz@binm.ru,

V.A. Munkoeva¹, Engineer, e-mail: munkoeva95@mail.ru,

B.A. Tsybikova¹, Cand. Sci. (Eng.), Researcher, e-mail: belegmats@mail.ru,

¹ Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 670047, Ulan-Ude, Russia.

Corresponding author: A.A. Batoeva, e-mail: abat@binm.ru

Получена редакцией 26.02.2021; получена после рецензии 23.03.2021; принята к печати 10.06.2021.

Received by the editors 26.02.2021; received after the review 23.03.2021; accepted for printing 10.06.2021.