

**Ю.В. Бабак, Л.А. Мельник, В.В. Гончарук**

**УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА  
ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ГИБРИДНОЙ СИСТЕМЫ  
(ФОТОКАТАЛИЗ – ОБРАТНЫЙ ОСМОС)**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
lumel2903@gmail.com

*Исследован процесс извлечения соединений  $As(III)$  и  $As(V)$  из воды при обратноосмотической обработке с использованием мембраны ESPA-I. Показано, что коэффициент задерживания  $As(III)$  в интервале pH 5,2 – 9,4 составляет 47 – 56 %, в результате чего концентрация мышьяка в пермеате превышает ПДК для питьевой воды в ~5 раз. Предложена гибридная система (фотокатализ – обратноосмотическая обработка) для эффективного удаления соединений мышьяка из природных вод.*

**Ключевые слова:** гибридная система, обратный осмос, природные воды, соединения мышьяка, удаление, фотокатализ.

**Введение.** В последние десятилетия во всем мире наметилась тенденция к расширению применения методов нанофильтрации и обратного осмоса для решения проблем питьевого водоснабжения, что связано с возрастанием масштабов использования для этих целей альтернативных источников питьевой воды – подземных вод [1].

Подземные воды часто содержат повышенные концентрации солей натрия, кальция, магния, сульфатов, хлоридов, бикарбонатов, нитратов, а также микроэлементов (фтор, мышьяк, бор, бром, радионуклиды и др.), в связи с чем во многих случаях лишь мембранные методы позволяют обеспечить очистку данного типа вод до качества питьевой.

В процессе мембранной обработки степень задерживания тех или иных веществ зависит от материала, заряда и селективных свойств мембран, а также параметров работы установки (рабочее давление, степень отбора пермеата).

© Ю.В. Бабак, Л.А. Мельник, В.В. Гончарук, 2014

Как отмечается в [1], имеющийся в настоящее время опыт использования систем обратного осмоса и нанофильтрации в практике очистки поверхностных и подземных вод позволяет прогнозировать качество очищенной воды по основным компонентам солевого состава (макрокомпонентам) в зависимости от типа мембран и состава исходной воды. В то же время в отношении микрокомпонентов аналогичная задача еще далека от решения, и исследование задерживания микрокомпонентов природных вод мембранами различной природы, а также поиск путей повышения эффективности этого процесса является актуальным направлением.

Вышеизложенное в полной мере касается микрокомпонента мышьяка, который в настоящее время рассматривается как наиболее опасное неорганическое загрязняющее вещество питьевой воды. Опираясь на новейшие данные о канцерогенности и генотоксичности этого микроэлемента [2, 3] при хроническом потреблении в микроколичествах с питьевой водой, ВОЗ в 1993 г. снизила его ПДК в питьевой воде с 50 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>.

В подземных водах 67 – 99 % от общего количества мышьяка находится в виде арсенитной кислоты, которая практически во всем интервале рН (вплоть до 10) существует в виде недиссоциированных молекул. Это является причиной низкой эффективности удаления мышьяка в традиционных процессах водоочистки (коагуляция, сорбция) [4, 5], а также в процессах нанофильтрации и обратного осмоса.

Согласно [6] в нейтральной и слабощелочной областях рН коэффициент задерживания As(III) в зависимости от природы используемых мембран достигает лишь 30 – 75 %, ввиду чего концентрация As(III) в пермеате может значительно превышать ПДК в питьевой воде [7, 8], и поэтому пермеат необходимо очищать дополнительно.

Кондиционирование пермеата по содержанию мышьяка можно осуществлять сорбционным методом с использованием сорбентов на основе гидроксида железа, которые считаются в настоящее время наиболее перспективными для удаления мышьяка из природных вод [9, 10].

Однако, кроме того, сорбционное кондиционирование пермеата является дополнительной стадией получения питьевой воды, приводящей к повышению ее стоимости. Серьезной проблемой, возникающей при практической реализации этого процесса, является необходимость утилизации отработанных сорбентов.

Предлагаемое в [11, 12] решение по захоронению наполнения фильтров (с концентрацией не более 5 мг As/дм<sup>3</sup>) на оборудованном хранилище отходов мы считаем неприемлемым, поскольку это неизбежно приводит к вторичному загрязнению окружающей среды соединениями мышьяка.

При повышенной концентрации мышьяка в пермеате необходимо подщелачивание раствора до  $\text{pH} > 10$  с целью усиления диссоциации арсенитной кислоты и образования соответствующих анионов, которые эффективно задерживаются мембранами. Однако при этом возрастает опасность отложения на мембранах малорастворимых соединений кальция и магния.

Еще одним путем решения исследуемой проблемы является предварительное окисление As(III) в обрабатываемой воде до As(V), что обеспечит перевод соединений мышьяка из недиссоциированных форм в диссоциированные в интервале  $\text{pH}$ , характерном для природных вод.

Цель данной работы – исследование закономерностей извлечения соединений As (III) и As (V) из воды при обратноосмотическом опреснении с использованием мембраны ESPA-1 и разработка наиболее эффективных и целесообразных технологических схем, обеспечивающих получение пермеатов, соответствующих качеству питьевой воды по содержанию соединений мышьяка. При этом должен быть минимизирован или полностью исключен риск вторичного загрязнения окружающей среды этими соединениями.

**Методика эксперимента.** Модельные растворы As(III) готовили из стандартного образца, который выпускается в виде раствора натрия мышьяковистого в соляной кислоте (0,01 моль/дм<sup>3</sup>). Модельные растворы As(V) готовили из навесок Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. Исходная концентрация мышьяка во всех растворах составляла ~ 100 мкг/дм<sup>3</sup>, фоновая концентрация хлорида натрия – 1 г/дм<sup>3</sup>.  $\text{pH}$  исходных растворов регулировали добавлением гидроксида натрия.

Опыты по обратноосмотической обработке выполняли в непроточной ("тупиковой") ячейке емкостью 348 см<sup>3</sup> с площадью мембраны 28,3 см<sup>2</sup>. Ячейка оборудована перемешивающим устройством и расположена над магнитной мешалкой. Скорость оборотов мешалки составляла  $300 \pm 5$  об/мин. В качестве обратноосмотической мембраны использовали полиамидную мембрану ESPA-1 (США). Рабочее давление создавали сжатым азотом и контролировали образцовым манометром с точностью  $\pm 0,1$  МПа.

Извлечение мышьяка из пермеатов осуществляли с использованием железосодержащего сорбента, полученного на основе отечественного катионита КУ-2-8 в три стадии в соответствии с методикой [2]. На первой стадии через катионит КУ-2-8, подготовленный в соответствии с ГОСТом 10896-78 в  $H^+$ -форме, пропускали 4 %-ный раствор  $FeCl_3$  при рН 2 до уравнивания концентрации хлорида железа на входе и выходе из колонки. На второй стадии для одновременной десорбции  $Fe(III)$  и осаждения гидратированного оксида железа в фазе сорбента через указанный катионит пропускали раствор, который содержал 5 %-ные хлорид натрия и гидроксид натрия. Сорбент промывали водой, после чего его высушивали при 50 – 60°C в течение 60 мин.

Извлечение  $As(III)$  железосодержащим сорбентом на основе катионита КУ-2-8 осуществляли в сорбционной колонке диаметром 0,91 см. Высота слоя сорбента составляла 5 см, скорость подачи модельного раствора – 1 см<sup>3</sup>/мин. Модельный раствор содержал 100 мкг/дм<sup>3</sup>  $As$ , 1 г/дм<sup>3</sup>  $NaCl$ ; рН 7,8.

Для фотокаталитического окисления  $As(III)$  до  $As(V)$  использовали лампу высокого давления СВД-120А с энергетической освещенностью 18,9 Вт/м<sup>2</sup> и фотокатализатор  $TiO_2$  Degussa Р 25, физико-химические свойства которого следующие:

Состав.....	~ 80 % анатаза и ~20 % рутила
Плотность, г/см <sup>3</sup> .....	3,8
Поверхность, м <sup>2</sup> /г.....	~ 55
Средний размер частиц, нм.....	~ 30
Пористость.....	Непористый

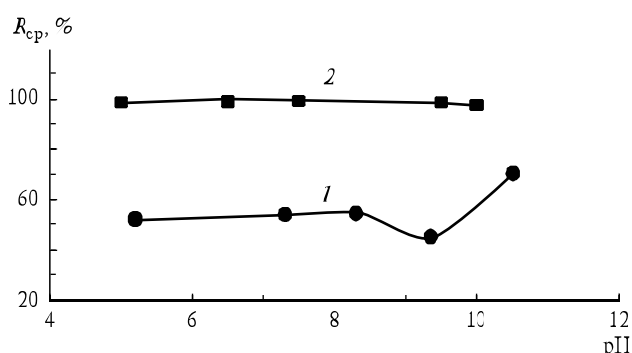
При исследовании сорбции  $As(III)$  фотокатализатором  $TiO_2$  0,1 г сорбента заливали 100 см<sup>3</sup> исследуемого раствора (с различным значением рН) и перемешивали в течение 60 мин. Затем раствор центрифугировали (8000 об/мин) 15 мин и отбирали пробу для определения концентрации мышьяка.

При изучении фотокаталитического окисления с последующей обратноосмотической обработкой в мерный стакан емкостью 1 дм<sup>3</sup> помещали 100 см<sup>3</sup> исследуемого раствора, прибавляли 1,0 см<sup>3</sup> раствора  $TiO_2$  с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> (полученная концентрация  $TiO_2$  – 10 мг/дм<sup>3</sup>) и облучали лампой СВД-120А в течение 60 мин при постоянном перемешивании. Полученный раствор центрифугировали дважды

по 15 мин (8000 об/мин), после чего одну порцию раствора анализировали на содержание мышьяка, а другую – подвергали обратноосмотической обработке.

Концентрацию мышьяка в исходных и обработанных пробах воды определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Agilent 7500cs. Предварительно была исследована возможность использования этого метода для анализа мышьяка в растворах, содержащих хлорид-ион. При этом отмечена высокая чувствительность метода (0,1 – 1,0 мкг As/дм<sup>3</sup>), что позволило нивелировать влияние хлоридов в процессе определения благодаря разведению проб в 100 раз.

**Результаты и их обсуждение.** Как видно из рис. 1, коэффициент задерживания As(III) мембраной ESPA-1 во всем исследованном интервале рН в 1,5 – 2,0 раза ниже, чем коэффициент задерживания As(V). При рН > 9,5 эффективность задерживания As(III) мембраной существенно возрастает, что связано с повышением степени диссоциации арсенитной кислоты.



*Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания (R) As(III) (1) и As(V) (2) от рН при обратноосмотической обработке с использованием мембраны ESPA-1. Степень отбора пермеата – 50%. Модельный раствор содержал 100 мкг/дм<sup>3</sup> As и 1 г/дм<sup>3</sup> NaCl. P – 3,0 МПа.*

Сравнительно низкий коэффициент задерживания As(III) мембраной приводит к тому, что концентрация мышьяка в пермеате в случае обработки модельного раствора, содержащего арсенит, превышает ПДК мышьяка для питьевой воды в 4 – 5 раз (табл. 1). Как видно из этой таблицы, в случае обработки указанного раствора концентрация мышьяка в пермеате значительно ниже ПДК.

Таблица 1. Остаточная концентрация мышьяка в пермеате при обратноосмотической обработке с использованием мембраны ESPA-1 (степень отбора пермеата – 50 %)

рН	$C_{As(III)}$	$C_{As(V)}$
	мкг/дм <sup>3</sup>	
5,2	46,5	1,4
7,3	44,9	1,2
8,3	44,4	1,1
9,4	53,1	1,6
10,5	30,5	2,5

Таким образом, пермеаты, полученные с использованием мембраны ESPA-1 при опреснении растворов, содержащих As(III), нуждаются в доочистке от соединений мышьяка.

На рис. 2 представлены выходные кривые сорбции As(III) из модельного раствора железосодержащим сорбентом на основе катионита КУ-2-8. Как видно, один объем этого сорбента в условиях эксперимента очищает до ПДК около 1000 объемов модельного раствора, содержащего 100 мкг/дм<sup>3</sup> As (III).

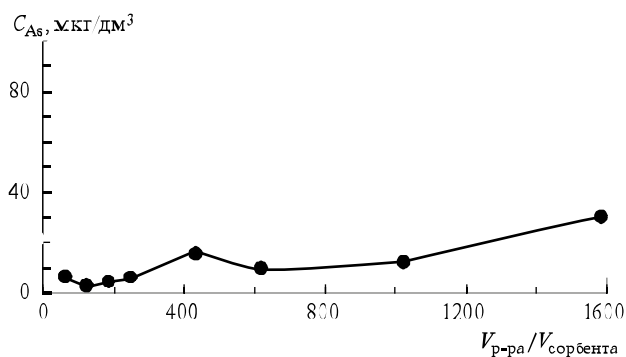


Рис. 2. Выходная кривая сорбции As(III) сорбентом КУ-2-8, модифицированным соединениями железа. Концентрация  $Fe(OH)_3$  в сорбенте – 11,5 масс. %.

Следует отметить, что при использовании сорбционного метода очистки воды от соединений мышьяка необходима утилизация отработанных сорбентов. В то же время регенерация этих сорбентов и последующая утилизация образующихся регенерационных растворов,



содержащих мышьяк, с целью предотвращения ущерба окружающей среде затруднительны, поскольку эти растворы содержат сравнительно низкие концентрации мышьяка и достаточно высокие концентрации гидроксида натрия. Так, согласно [3], для регенерации отработанного при сорбции мышьяка железосодержащего сорбента на основе сульфокатионитовой смолы Purolite C-145 используют 2,5 М раствор гидроксида натрия. При этом степень регенерации сорбента достигает 98 % при расходе 8 объемов раствора щелочи на 1 объем загрузки. Для сравнения, при регенерации сорбента Amberlite 743, с использованием которого можно снизить повышенную концентрацию бора в пермеате обратноосмотических установок, используют 0,25 М раствор соляной кислоты (расход – 5 объемов соляной кислоты на 1 объем сорбента) [13].

Проведенные исследования по регенерации отработанного при извлечении As(III) железосодержащего сорбента на базе катионита КУ-2-8 0,25 М раствором гидроксида натрия показали (рис. 3), что в этом случае степень извлечения мышьяка составляет лишь ~ 10,7 % при расходе 16 объемов щелочи на 1 объем сорбента.

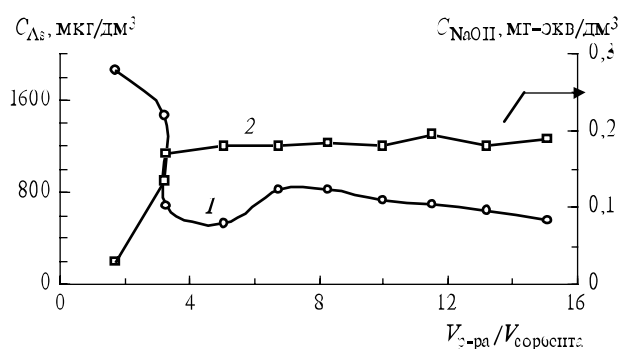


Рис. 3. Изменение концентрации мышьяка (1) и щелочи (2) в элюирующем растворе при регенерации модифицированного железом сорбента КУ-2-8 раствором гидроксида натрия (0,2 М).

Учитывая изложенное, можно заключить, что при использовании методов нанофильтрации и обратного осмоса в качестве самостоятельных методов получения питьевой воды из солоноватых подземных вод, содержащих мышьяк, наиболее рациональным является создание условий, позволяющих удалить As(III) из воды до требуемых значений в процессе самого мембранного опреснения. Это позволит избежать необходимости кондиционирования пермеата по содержанию

мышьяка сорбционным методом, исключив возникновение упомянутых выше проблем и связанных с ними рисков вторичного загрязнения окружающей среды.

Как уже отмечалось выше, повышение эффективности задерживания соединений мышьяка при обратноосмотической и нанофильтрационной обработке возможно благодаря предварительному окислению арсенита в водном растворе до арсената.

В [14] исследован процесс окисления As(III) озоном, чистым кислородом и воздухом. Обработке подвергали подземную воду, которая содержала 46 – 62 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка, 0,1 – 1,1 мг/дм<sup>3</sup> железа, 0,009 – 0,016 мг/дм<sup>3</sup> марганца. Показано, что окисление As(III), доля которого составляла ~ 70% от общего количества мышьяка в воде, происходит быстро лишь при использовании озона (50 % за 4 мин), в то время как при использовании чистого кислорода и воздуха – соответственно за 2 – 5 и 4 – 9 сут (в зависимости от концентрации железа в воде).

Согласно [15] 19 % арсенита окисляется до арсената чистым кислородом в течение 15 мин при исходной концентрации арсенита 67 мкг/дм<sup>3</sup>. При аэрировании подземной воды воздухом или кислородом в течение пяти суток окисляется 55 % арсенита. В [16] также показано, что растворенный в воде кислород и микроколичества пероксида не окисляют As (III) эффективно в течение периода, измеряемого часами.

Таким образом, аэрирование раствора не обеспечивает эффективного окисления As(III) до As(V), и для реализации этого процесса следует использовать сильные окислители типа озона, перманганата калия, хлора.

Изучение возможности фотоокисления As(III) до As(V) при использовании УФ-излучения показало, что требуемые для этого дозы в 7000 раз превышают таковые, необходимые для инактивации *Esherichia coli* [17].

В [18] впервые установлена возможность фотокаталитического окисления As(III) до As(V) в присутствии TiO<sub>2</sub> и кислорода. Исследование этого процесса особенно активизировалось после того, как было выявлено [19], что он протекает в течение нескольких минут, благодаря чему может рассматриваться перспективным для использования в водоочистке. Так, при дозе TiO<sub>2</sub> 0,01 г/дм<sup>3</sup> и исходной концентрации As (III) 100 мкг/дм<sup>3</sup> практически полное окисление арсенита ( $C_{As(III)} < 2$  мкг/дм<sup>3</sup>) в условиях эксперимента наблюдалось уже через 200 с.



В [20] показано, что использование данной фотокаталитической реакции приводит и к деградации монометиларсената и диметиларсената с образованием As(V).

Фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  выступает также в качестве сорбента по отношению к образованному арсенату (и, частично, арсениту) [20 – 23]. Однако в [24, 25] подчеркивается, что, несмотря на эффективное окисление арсенита до арсената в результате фотокаталитической реакции в присутствии  $\text{TiO}_2$ , одновременное удаление мышьяка из воды в этом процессе является проблематичным, поскольку  $\text{TiO}_2$  имеет низкую сорбционную емкость по отношению к указанному токсиканту. В связи с этим актуальными являются исследования гибридных систем, в которых фотокатализ используется в комбинации с эффективными методами извлечения As(V).

В данной работе впервые для удаления соединений мышьяка из воды предложено сочетать метод фотокаталитического окисления с обратноосмотической обработкой.

С целью выбора концентрации диоксида титана в обрабатываемой воде при проведении экспериментов по сочетанию фотокаталитического окисления и баромембранной обработки были предварительно проведены исследования по сорбции As(III) фотокатализатором  $\text{TiO}_2$  (табл. 2). Как видно из указанной таблицы, при дозе  $\text{TiO}_2$  1 г/дм<sup>3</sup> степень извлечения As(III) в интервале pH 5,5 – 9,3 превышает 80 %, поэтому в дальнейших исследованиях концентрация  $\text{TiO}_2$  в растворе была снижена до 10 мг/дм<sup>3</sup>. В сильнощелочной среде эффективность сорбции мышьяка оксидом титана существенно снижается, что связано, очевидно, с конкурирующим влиянием на процесс OH-ионов.

Таблица 2. Влияние pH на сорбцию As(III) сорбентом  $\text{TiO}_2$  Degussa P 25

pH	$C_{\text{As равн}}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Степень извлечения As, %	A, мкг As/г сорбента
5,5	1,7	98,1	86,5
7,4	5,9	93,3	82,3
8,4	6,8	92,3	81,4
9,3	16,5	81,3	71,7
10,5	56,3	36,2	31,9

Примечание. Доза сорбента – 1,0 г/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{As исх}}$  – 88,2 мкг/дм<sup>3</sup>.

Сравнительные результаты очистки раствора от соединений As (III) с использованием фотокаталитической обработки TiO<sub>2</sub>/УФ, а также последовательной обработки TiO<sub>2</sub>/УФ/ООс приведены в табл. 3. Как видно, в случае совместного использования сорбционной и УФ-обработки с ростом рН наблюдается тенденция к снижению степени очистки, что характерно также для использования лишь сорбционной обработки (см. табл. 2). Во всем исследованном интервале рН концентрация мышьяка в растворе после указанной обработки значительно превышает ПДК для питьевой воды.

Таблица 3. Влияние рН и способа обработки раствора, содержащего As (III), на остаточную концентрацию мышьяка в растворе ( $C_{As}$ ) и степень его извлечения ( $R$ , %)

Способ обработки раствора				
TiO <sub>2</sub> (10 мг/дм <sup>3</sup> )/УФ			TiO <sub>2</sub> (10 мг/дм <sup>3</sup> )/УФ/ООс	
рН	$C_{As}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$R$ , %	$C_{As\ перм}$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$R$ , %
5,6	42,9	53,4	10,4	75,8
7,6	84,7	8,0	22,4	73,6
8,4	81,6	11,4	16,3	80,0
9,3	79,2	14,0	8,1	89,8
10,5	91,6	0,5	12,4	86,5

Примечание.  $C_{As\ иск}$  – 92,1 мкг/дм<sup>3</sup>, рабочее давление – 3 МПа, степень отбора пермеата – 50 %.

В случае комбинирования фотокаталитического окисления и обратноосмотической обработки с использованием мембраны ESPA-1 концентрация мышьяка в пермеате составляет 8 – 22 мкг/дм<sup>3</sup>. При этом коэффициент задерживания As(III) мембраной достигает 76 – 89 %, что значительно превышает аналогичный показатель, наблюдаемый при реализации самой лишь обратноосмотической обработки (см. рис. 1).

Вместе с тем, как видно из табл. 3, с ростом рН коэффициент задерживания мышьяка при комбинированной (TiO<sub>2</sub>/УФ/ООс) обработке возрастает. Это, очевидно, свидетельствует о том, что в условиях эксперимента не весь As(III) был трансформирован в As(V).

**Выводы.** Установлено, что коэффициент задерживания As(III) обратноосмотической мембраной ESPA-1 в интервале рН 5,2 – 9,4 составляет

47 – 56 %, в результате чего концентрация мышьяка в пермеате превышает ПДК для питьевой воды примерно в пять раз.

Показана возможность доочистки пермеата от соединений мышьяка при обратноосмотической обработке с использованием железосодержащих сорбентов на основе катионита КУ-2-8. В процессе регенерации последних 0,2 М раствором NaOH степень извлечения мышьяка составляет 10,7 % при расходе 16 объемов щелочи на 1 объем сорбента. Осуществление регенерации концентрированными щелочными растворами затрудняет утилизацию токсических регенерационных растворов.

Выявлена возможность повышения эффективности извлечения As (III) мембраной ESPA-1 при предварительной фотокаталитической обработке раствора с использованием  $TiO_2$ .

Применение обратного осмоса в сочетании с предварительной фотокаталитической обработкой является более целесообразным решением проблемы повышенного содержания мышьяка в пермеатах по сравнению с технологической схемой, сочетающей обратноосмотическую обработку с последующей сорбционной доочисткой пермеата.

**Резюме.** Досліджено процес вилучення сполук As(III) та As(V) з води в процесі зворотноосмотичної обробки з використанням мембрани ESPA-1. Показано, що коефіцієнт затримки As (III) в інтервалі pH 5,2 – 9,4 становить 47 – 56 %, у результаті чого концентрація миш'яку в пермеаті перевищує ГДК для питної води в ~ 5 разів. Запропоновано гібридну систему (фотокаталіз – зворотноосмотична обробка) для ефективного вилучення сполук миш'яку із природних вод.

*Yu.V. Babak, L. A. Melnyk, V.V. Goncharuk*

## **ARSENIC COMPOUNDS REMOVAL FROM NATURAL WATERS USING HYBRID SYSTEM (PHOTOKATALYSIS – REVERSE OSMOSIS)**

### **Summary**

Removal of As(III) and As(V) compounds from water during reverse osmosis treatment using membrane ESPA-1 is investigated. It is shown, that the degree of retention of As (III) in the field of pH 5,2 – 9,4 reach 47 – 56 % therefore

concentration of arsenic in permeate exceeds maximum concentration level for potable water approximately in 5 times. The hybrid system (photocatalysis – baromembrane treatment) for efficient removal of arsenic compounds from natural waters is offered.

#### Список использованной литературы

- [1] *Первов А.Г., Андрианов А.И., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В.* // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – **25**, № 1. – С. 18–34.
- [2] *Smedley D.G., Kinniburgh D.G.* // *Appl. Geochem.* – 2002. – **17**, N 5. – P. 517–568.
- [3] *DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E.* // *Water Res.* – 2003. – **37**, N 1. – P. 164–176.
- [4] *Ning R. Y.* // *Desalination.* – 2002. – **143**, N3. – P. 237–241.
- [5] *Kang M., Kawasaki M., Tamada S., Kamei T., Magara. Y.* // *Ibid.* – 2000. – **131**. – P. 293–298.
- [6] *Melnyk L. A., Babak Yu.V., Goncharuk V.V.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – **34**, N3. – С. 162–167.
- [7] *WHO.* A field guide for detection, surveillance and management of arsenicosis. – Дели: Регионал. бюро ВОЗ для стран Юго-Восточной Азии, 2004. – 7 p.
- [8] *Gomez-Caminero A.* Arsenic and arsenic compounds. *Environmental Health Criteria* 224. – Женева: ВОЗ, 2001. – 224 p.
- [9] *Zhang Q. Li., Lin Y.C., Chen X., Gao Nai Yun.* // *J. Hazard. Materials.* – 2007. – **148**. – P. 671–678.
- [10] *Lakshmipathiraj P., Narasimhan B.R.V., Prabhakar S., Bhaskar Raju G.* // *Ibid.* – 2006. – **В 136**. – P. 281–287.
- [11] *Lien H-L., Wilkin R.T.* // *Chemosphere.* – 2005. – **59**. – P. 377–386.
- [12] *Nicolaidis N.P., Dobbs G.M., Lackovic J.A.* // *Water Res.* – 2003. – **37**. – P. 1417–1425.
- [13] *Melnyk L., Goncharuk V., Butnyk I., Tsapiuk E.* // *Desalination.* – 2007. – **205**. – P. 206–213.
- [14] *Kim M.-Jin, Nriagu J.* // *Sci. Total Environ.* – 2000. – **247**, N1. – P. 71–79.
- [15] *Bissen M., Frimmel F.N.* // *Acta Hydrochim, Hydrobiol.* – 2003. – **31**, N 2. – P. 97–107.
- [16] *Hug S.J., Canonica L., Wegelin M., Gechter D., Von Gunten U.* // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – **35**, N 10. – P. 2114–2121.

- [17] *Pat 5688378 USA / G.H. Khoe, M.T. Emmett, R.G. Robins. – Publ. 26.04.2005.*
- [18] *Yang H., Lin W.Y., Rajeshwar K. // J. Photochem. Photobiol., A. – 1999. – 123. – P. 137–143.*
- [19] *Bissen M., Vieillard-Baron M.-M, Shindelin A. J., Frimmel F. H. // Chemosphere. – 2011. – 44. – P. 751–757.*
- [20] *Nakajima T., Xu Y.H., Mori Y. et al. // J. Hazard. Materials. – 2005. – N 1/3 – P. 75–80.*
- [21] *Dutta P.K., Ray A.K., Sharma V.K., Millero F.J. // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – 278, N2. – P. 270–275.*
- [22] *Bang S., Patel M., Lippincott L., Meng X. // Chemosphere. – 2005. – 60, N 3. – P. 389–397.*
- [23] *Nguyen T.V., Vignesvaran S., Ngo H.H. et al.// Separ. Purif. Technol. – 2008. – 61. – P. 44–50.*
- [24] *Zhang F.S., Itoh H. // Chemosphere. – 2006. – 65, N1. – P. 125–131.*
- [25] *Fostier A. H., Pereira M. S. S, Rath S., Guimaraes J. R. // Ibid. – 2008. – 72. – P. 319–324.*

Поступила в редакцию 08.09.2013 г.