

**НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ,
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ВОДООЧИСТКИ****И.В. Медведева, О.М. Медведева, А.Г. Студенок, Г.А. Студенок, Е.М. Цейтлин**

В традиционных методах обработки воды использование химических реактивов может приводить к появлению побочных токсичных продуктов и отходов, требующих сложных энергоемких технологий переработки. В соответствии с принципами устойчивого развития и «зеленых» технологий требуется значительная ревизия существующих методов водоочистки. В обзоре рассмотрены основные направления инновационных разработок в области очистки и дезинфекции воды. Описаны способы модификации агентов водоочистки (флокулянтов, сорбентов, мембран) путем включения в традиционные структуры наночастиц, природосовместимых материалов и «умных» композитов. Перспективно использование композитных наночастиц, в частности, частиц со структурой «магнитное ядро-оболочка», в которых к поверхности привиты функциональные элементы, обеспечивающие селективный захват примесей из воды, в том числе, патогенных микроорганизмов. Наличие магнитного ядра позволяет управлять частицами внешним магнитным полем, что важно для их полного извлечения из воды после выполнения функций. Использование новых композитных флокулянтов, содержащих неорганические и органические компоненты, способные обеспечивать высокоэффективный захват примесей из воды, позволит значительно снизить объемы флокулянтов и образующихся осадков и, таким образом, снизить расходы на переработку осадков и вред от их размещения в природной среде. Важная роль отводится новым углеродным наноструктурам и природным полимерам. В мембранах следующего поколения диспергированные наночастицы могут придавать им бактерицидные и фотокаталитические свойства, обеспечивая высокую эффективность и экономичность дезинфекции. Новым направлением является разработка гибридных структур коагулянтов и мембран со свойствами, которые могут управляться внешними факторами - температура, рН, свет, электрические, магнитные, электромагнитные поля. Применение таких «умных» структур приведет к повышению эффективности очистки, снижению энергопотребления и объемов отходов водоочистки, в частности, благодаря уменьшению заиливания мембран. Использование для водоочистки биополимеров и композитов на основе растительного сырья привлекательно их естественным обезвреживанием под воздействием компонентов окружающей среды – воздуха, почвенных микроорганизмов и солнечного света, а также отсутствием вторичного загрязнения. Среди инновационных химических технологий водоочистки важное место занимают усовершенствованные окислительные технологии, в том числе, с применением электромагнитных полей и ультразвука, под воздействием которых удаление вредных органических примесей и обеззараживание воды осуществляются без интенсивного использования химических веществ или образования токсичных побочных продуктов. В области биохимической очистки интеграция процесса очистки сточных вод с системой выращивания микроводорослей может стать перспективной малоотходной и экономически эффективной «зеленой» технологией.

Ключевые слова: вода, очистка, дезинфекция, инновации, нанотехнологии, композитные материалы, новые окислительные технологии, энергетические воздействия



Ирина Владимировна Медведева (ORCID 0000-0001-8105-5641), Лаборатория физики высоких давлений, Институт физики металлов им. Н.М. Михеева, УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, Российская Федерация, 620108

Кафедра инженерной экологии, Уральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, Российская Федерация, 620144

Область научных интересов разработка методов водоочистки с применением композитных наночастиц, магнитная сепарация наночастиц из водных растворов.

Irina V. Medvedeva (ORCID 0000-0001-8105-5641), High Pressure Physics Laboratory, Institute of the Metal Physics named after N. M. Mikheev, Ural branch of Russian Academy of Sciences, S. Kovalevskoy st., 18, Yekaterinburg, 620108, Russia

Department of Engineering Ecology, Ural State Mining University, Kuybyshev st., 30, Yekaterinburg, 620144, Russia

Research interests: development of water purification methods using composite nanoparticles, magnetic separation of nanoparticles from aqueous solutions

E-mail: ivmedko@mail.ru



Ольга Михайловна Медведева (ORCID 0000-0002-8271-7253), Кафедра общей химии, Уральский государственный медицинский университет, ул. Репина, 3, Екатеринбург, Российская Федерация, 620028

Область научных интересов определение органических примесей в питьевых водах.

Olga M. Medvedeva (ORCID 0000-0002-8271-7253), Department of General Chemistry, Ural State Medical University, Repina st., 3, Yekaterinburg, 620028, Russia

Research interests: determination of organic impurities in drinking water.

E-mail: olgapeter48@gmail.com



Андрей Геннадьевич Студенок (ORCID 0000-0003-4889-6902), Кафедра инженерной экологии, Уральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, Российская Федерация, 620144

Область научных интересов процессы и аппараты защиты окружающей среды.

Andrey G. Studenok (ORCID 0000-0003-4889-6902), Department of Engineering Ecology, Ural State Mining University, Yekaterinburg, Kuybyshev st., 30, 620144, Russia

Research interests: processes and devices of environmental protection.

E-mail: andlen52@mail.ru



Геннадий Андреевич Студенок (ORCID 0000-0002-6958-5444)*, Кафедра инженерной экологии, Уральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, Российская Федерация, 620144

Область научных интересов охрана водных ресурсов, биологическая обработка сточных вод, ESG-принципы в управлении охраной окружающей среды.

Gennady A. Studenok (ORCID 0000-0002-6958-5444)*, Department of Engineering Ecology, Ural State Mining University, Yekaterinburg, Kuybyshev st., 30, 620144, Russia

Research interests: water resources protection, biological wastewater treatment, ESG-principles in environmental management.

E-mail: genand@mail.ru*



Евгений Михайлович Цейтлин (ORCID 0000-0003-4512-7139), Кафедра инженерной экологии, Уральский государственный горный университет, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, Российская Федерация, 620144

Область научных интересов прогнозирование экологического состояния территорий и водных объектов, подвергающихся техногенному воздействию.

Evgeniy M. Tseytlin (ORCID 0000-0003-4512-7139), Department of Engineering Ecology, Ural State Mining University, Yekaterinburg, Kuybyshev st., 30, 620144, Russia

Research interests: forecasting the ecological state of territories and water bodies subject to technogenic impact.

E-mail: tseitlin.e.m@gmail.com

NEW COMPOSITE MATERIALS AND PROCESSES FOR CHEMICAL, PHYSICO-CHEMICAL AND BIOCHEMICAL TECHNOLOGIES OF WATER PURIFICATION

I.V. Medvedeva, O.M. Medvedeva, A.G. Studenok, G.A. Studenok, E.M. Tseytlin

In traditional methods of water purification, the use of chemical reagents leads to the appearance of toxic by-products and wastes that require complex energy-consumption processing technologies. In accordance with the principles of sustainable development and "green" technologies, a significant revision of existing water treatment methods is required. The review highlights the main trends of innovative development of water purification and disinfection technologies. Modifications of water treatment agents (flocculants, sorbents, membranes) by integration of nanoparticles, environmentally compatible materials and "smart" composites into traditional structures are described. The use of composite nanoparticles is promising, particularly the use of particles with the "magnetic core – shell" structure, in which functional elements are attached to the surface, that provide the selective capture of contaminants, including pathogenic microorganisms. The existence of the magnetic core makes it possible to manipulate particles by the applied magnetic field, which is important for their complete extraction from the water upon completion of their functions. The use of new composite flocculants containing inorganic and organic components capable of ensuring highly effective capture of contaminants from the water, significantly reduces the volumes of flocculants and generated sludges and therefore allows to reduce the cost of the sludges processing and the harm of their disposal in the environment. New carbon nanostructures and natural polymers have an important role to play. In the new generation membranes, the disperse nanoparticles may provide antibacterial and photocatalytic properties, resulting in the high efficiency of disinfection and purification. A novel trend is the development of hybrid structures of coagulants and membranes with the properties which are regulated by the external stimulus, which are temperature, pH, light, electric, magnetic and electromagnetic fields. The use of such «smart» structures will increase the purification efficiency, reduce energy consumption and water purification waste volumes, due to the decrease in membranes fouling. The use of biopolymers and composites based on plant raw materials for the water purification is attractive due to their natural decontamination under the influence of the components of the environment, such as air, soil microorganisms and sunlight, but also due to the absence of the secondary pollution. Among innovative chemical water treatment technologies Advanced Oxidation Processes play an important role, in particular, by involving electromagnetic fields and ultrasonic activation. By these methods, harmful organic impurities and pathogens are destroyed without the intensive use of chemicals or the production of toxic by-products. The integration of biochemical wastewater treatment with a microalgae growing system can become a promising waste-free, cost-effective "green" technology.

Key words: water, purification, disinfection, innovations, nanotechnology, composite materials, new oxidation technologies, effects of energy

Для цитирования:

Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. Новые композитные материалы и процессы для химических, физико-химических и биохимических технологий водоочистки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.

For citation:

Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseytlin E.M. New composite materials and processes for chemical, physico-chemical and biochemical technologies of water purification. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы сохранения качества природных водных объектов в противовес растущему давлению антропогенных факторов были в полной мере осознаны во второй половине 20 века. Развитие вы-

сокопроизводительных технологических процессов и новых материалов сопровождалось ростом поступления в поверхностные, почвенные и подземные воды разнообразных примесей, не включенных в естественные природные циклы и угрожающих нарушению равновесия водных экоси-

стем и здоровью людей, потребляющих загрязненную воду. Традиционно загрязняющие примеси в воде условно относят к основным группам: (1) неорганические токсичные соединения тяжелых металлов, азота, фосфора, радионуклиды и прочие; (2) органические небактериологические токсичные примеси; (3) микробиологические патогенные примеси [1]. В настоящее время число зарегистрированных органических и неорганических соединений составляет более ста миллионов [2], из них 140 000 химикатов и пестицидов синтезировано искусственно. Из 5 000 химикатов, производящихся в больших масштабах [3], значения предельно допустимых концентраций определены и периодически контролируются всего для 1,5 тысяч соединений [4, 5]. Загрязняющие вещества могут попадать в окружающую среду от процессов производства с выбросами в атмосферу и при сбросах сточных вод, а также в результате разложения отходов производства и потребления (одежды, бытовых предметов, отделочных материалов, электронных устройств и т. п.) при их размещении на полигонах и захоронении. Под воздействием атмосферных осадков из таких объектов загрязняющие вещества переносятся в подземные и поверхностные воды. Возрастает объем поступающих в природные среды наноразмерных структур (наночастицы, нанопленки, нановолокна). Токсичный эффект наночастиц доказан на клеточном уровне [6-10], исследования их долгосрочного влияния на организмы начаты, и требуются длительные наблюдения. Расширяется объем применения новых синтетических соединений, выделяемых в особый класс загрязняющих веществ, вызывающих растущую озабоченность [11, 12]. К этому ряду относят, в частности, фармацевтические препараты для людей [13] и животных [14], химические вещества, действующие на эндокринную систему (пестициды, бисфенол А и фталаты, содержащиеся в игрушках и товарах для детей, средствах личной гигиены и упаковках пищевых продуктов [12]), дезинфектанты [15], пищевые добавки и консерванты [16], красители [17], цианотоксины [18]. Регистрируется возрастание объемов микро- и наночастиц пластика в водах мирового океана, и отмечаются случаи попадания этих частиц в пищевые цепи гидробионтов [19, 20]. В итоге, чужеродные частицы и продукты их распада могут проникать в организм человека, создавая, в том числе, угрозу генетическому аппарату [21, 22]. Обезвреживание этих поллютантов требует новых подходов в технологиях водоочистки на основе по-

нимания особенностей их взаимодействий с компонентами природной среды.

Обеспечение населения безопасной водой имеет огромное социальное значение в масштабах всей Земли [1]. Для развивающихся стран первоочередной задачей остается снабжение населения чистой питьевой водой, в том числе, применение экономичных технологий водоочистки непосредственно около источников воды, а также опреснение воды морей и внутренних соленых водоносных горизонтов. Эти задачи могут быть решены в обозримом будущем при внедрении инновационных методов очистки и дезинфекции воды [23].

При развитии методов эффективной очистки воды для сохранения качества чистых природных вод необходимо следовать принципам «зеленых» технологий. Основные положения «зеленой» химии [24] включают: максимально возможное предупреждение вредного воздействия химических процессов на окружающую среду, минимизация объема побочных вредных продуктов, использование природосовместимых процессов и материалов, энергоэффективность химических и физических процессов, в том числе, использование альтернативных источников энергии.

В связи с новыми задачами и возможностями, методы очистки сточных вод и водоподготовки требуют значительной ревизии. До сих пор для интенсивной химической обработки воды традиционно используются аммиак, соединения хлора (газообразный хлор, гипохлорит натрия), соляная кислота, гидроксиды натрия и кальция, озон, перманганат калия, квасцы и соли железа, коагулянты, антискалтанты, антикоррозионные средства, ионообменные смолы, восстановители [25]. Существенными недостатками этих методов является возможное появление побочных токсичных продуктов и образование больших объемов шламов, рассолов, токсичных отходов, требующих сложных технологий переработки, то есть решение одной проблемы загрязнения создает другую проблему [23, 26, 27].

Современная наука достигла достаточно глубокого понимания механизмов взаимодействий между веществами на субмолекулярном уровне, в том числе, между неживой и живой субстанциями, что служит основой для развития новых методов очистки и обеззараживания воды. Новым направлением в технологиях водообработки является использование композитных «умных» («smart», «intellectual», «stimuli-responsive») материалов, компоненты которых реагируют на регулируемые стимулы (рН, температура, свет, электрическое или магнитное

поле, химические добавки) предсказуемым образом [28]. Важной новацией в разработке агентов водоочистки является дизайн поверхностей частиц и структур мембран с прикрепленными функциональными элементами органической и неорганической природы. Высокая аффинность и специфичность по отношению к целевым веществам позволит удалять из воды поллютанты, присутствующие в малых концентрациях, на фоне безвредных природных примесей. К поверхности искусственных наноструктур могут прикрепляться элементы, имитирующие структуру и функциональность рецепторов остатков белка, обеспечивая захват вирусных и иных патогенов.

Перспективно использование различных комбинаций инженерных наноструктур и энергетических воздействий (магнитного поля, ультразвука и т.д.). Особенно привлекательно использование энергии излучения солнца для очистки воды в биоинженерных сооружениях – биологических прудах с высшей водной растительностью и фитобиореакторах.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ ВОДООЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Новые коагулянты

Процессы коагуляции и флокуляции широко используются для удаления мелкодисперсных примесей при очистке сточных вод в металлургической, горнодобывающей, нефтеперерабатывающей, бумажной, молочной и других отраслях промышленности, при очистке хозяйственно-бытовых сточных вод и при водоподготовке. Эта технология является достаточно эффективной для удаления минеральных и трудно разлагаемых органических соединений, ионов тяжелых металлов, микробов. Существенным недостатком этого метода является образование больших объемов осадков, требующих сложных и энергозатратных технологий для их обработки. Основными направлениями интенсификации и снижения вредного вторичного воздействия этой технологии на окружающую среду являются: 1 – разработка новых композитных коагулянтов, обладающих высокой сорбирующей способностью, соответствующей данному составу очищаемых вод; 2 – создание новых высокоэффективных композитных (гибридных) флокулянтов, включающих как синтетические, так и природные материалы.

Активно синтезируются и испытываются новые композитные флокулянты на основе четы-

рех основных групп флокулирующих агентов: неорганических, органических, природных полимеров, биополимеров [29, 30]. Применение новых гибридных селективных флокулянтов направлено на снижение объема искусственных флокулянтов, а также облегчение их утилизации с привлечением компонентов окружающей среды. С этой целью в традиционный флокулянт, например, полиакриламид, включают структуры, обеспечивающие высокоэффективный захват примесей из воды – неорганические (углеродные нанотрубки, частицы циркония и т. п.), а также органические компоненты.

Снижение вредных вторичных эффектов может быть достигнуто при использовании взамен искусственных агентов безопасных и экономичных флокулянтов растительного и животного происхождения [31]. Перспективным является использование полисахаридов-биополимеров, таких как, целлюлоза, крахмал, и пектин, синтезируемых в природе в растениях, а также хитозана, получаемого из хитина, входящего в состав панцирей ракообразных и насекомых, клеточных стенок грибов и бактерий. Свойства этих полимеров зависят от химической структуры, богатой различными функциональными группами (гидроксильными, аминогруппами, карбонильными и др), что способствует селективной адсорбции различных загрязняющих веществ в процессе флокуляции. Важно, что их можно легко модифицировать для повышения селективности и эффективности флокуляции. Таким образом, сочетание природных и водорастворимых синтетических полимеров позволяет создавать новые высокоэффективные флокулянты. Например, композитные флокулянты с крахмалом и акриламидом можно использовать для очистки различных сточных вод, содержащих органические вещества, в том числе, жидкостей промышленного назначения при снижении концентрации искусственного флокулянта. Синтезировано большое число флокулянтов, содержащих крахмал, целлюлозу, пектин, лигнин и другие полисахариды, эффективных для удаления красителей, тяжелых металлов, пестицидов. Продемонстрировано, что флокулянты на основе природных материалов – хитозана, бентонита, растительного клея (полученного из плодов растения *Abelmoschus esculentus*), экстракт из подорожника яйцевидного (*Plantago ovata*), добавленные к коагулянту из хлорного железа, могут служить для осветления мутной воды. При этом доля искусственного коагулянта снижается. Протеины, извлеченные из масла моринги, предлагается использовать в качестве добавки к флокулянту для удаления гуминовых кислот. Перспективным направлением является использование

процесса биосинтеза (с участием микроорганизмов) для получения биофлокулянтов [32].

Инновационным трендом последнего десятилетия является разработка и применение в различных отраслях умных (также называемых интеллектуальными или функциональными) полимеров [33-35]. В области водоочистки используются синтезируются флокулянты и мембраны, функциями которых можно управлять, изменяя внешние параметры – рН, температуру, облучение светом, напряженность магнитного или электрического поля и т.д. Например, термочувствительные материалы можно переводить между состояниями гидрофильности и гидрофобности при изменении температуры воды. Пока на этом направлении доминируют искусственные флокулянты (производные полиакриламидов, полиэфиров, и полиакрилаты), и одновременно ведется активный поиск «интеллектуальных» биополимеров (например, на основе полисахаридов). Для химической модификации биополимеров могут быть использованы (мет) акрилаты, (мет) акриламиды и виниловые полимеры, содержащие третичный амин, морфолиновые, пирролидиновые, имидазольные, пиперазиновые и пиридиновые группы. Очень привлекательно создание термочувствительных флокулянтов, которые в циклах нагрева-охлаждения будут «захватывать» и «отпускать» примеси, и, таким образом, самовосстанавливаться. В частности, продемонстрирована эффективность термочувствительного композита гидроксиэтилцеллюлозы с прививкой бутилглицидилового эфира для удаления красного красителя из сточных вод. Важными свойствами этого флокулянта являются простота переработки и возможность неоднократного использования после регенерации.

Число композитов на основе биофлокулянтов практически не ограничено, что создает перспективу создания новых флокулянтов, отвечающих требованиям «зеленых» природоохранительных технологий.

Новые мембраны

Баромембранные технологии очистки и обессоливания воды широко применяются, благодаря высокой интенсивности процесса при небольших занимаемых площадях, невысокому энергопотреблению, простоте масштабирования и сочетания с другими процессами, а также возможности автоматизированного управления технологическим процессом. Использование мембран с малыми размерами пор в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса позволяет отделять примеси практически любых размеров – морские соли,

соли жесткости, краски, бактерии, вирусы и проч. Основными недостатками, ограничивающими повсеместное применение баромембранных технологий водоочистки, являются ограниченный срок службы мембран, недостаточная химическая селективность и заиливание (забивание пор) мембран. Отделение примесей в процессе баромембранной фильтрации не сводится к их механическому задерживанию, подобно механическим фильтрам. При близости размеров примесей и размеров пор в нанометровом интервале важную роль играют электростерические взаимодействия между задерживаемой частицей (ионом, молекулой) и молекулами полимера в поверхностном слое пор. Основными компонентами, вызывающими заиливание мембран, являются гидрофобные органические соединения. Научно обоснованный подбор материала мембраны позволяет значительно ослабить притяжение примесей к мембране и, таким образом, уменьшить вредный эффект заиливания. Для этой цели на свободные поверхности элементов мембран прививают сополимеры, образующие «щеточки», которые пропускают или задерживают селективно примеси [23]. Инновационные разработки направлены на создание композитных мембран для очистки воды в трех основных направлениях: (1) неорганические – органические нанокompозитные мембраны, в том числе мембраны с ориентированными углеродными нанотрубками; (2) гибридные белок-полимерные биомиметические мембраны и (3) «умные» (smart) композитные мембраны, которые предсказуемо реагируют на контакт с примесью из воды [28, 36-44].

Развитие технологий изготовления мембран из полимерных материалов с размерами пор в широком диапазоне (10^{-1} - 10^{-4} мкм) обеспечивает большие перспективы для их использования в водоочистке. Достаточно хорошо отработаны технологии производства тонкопленочных и тонковолокнистых мембран, и развиваются методы их функционализации. Нанокompозитные многофункциональные мембраны синтезируют путем диспергирования функциональных наночастиц в матрице из неорганических или полимерных материалов. Массовая доля наночастиц невелика (обычно не более 5%), но этого достаточно для обеспечения высокой удельной поверхности для эффективного взаимодействия с примесями в воде. В качестве компонентов таких мембран используются гидрофильные наночастицы оксидов металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , цеолит), наночастицы со свойством обеззараживания (Ag или углеродные нанотрубки), (фото)каталитические

наноматериалы (TiO_2 , биметаллические наночастицы). Сложная структура материала мембран позволяет регулировать селективность, обеспечивать устойчивость к заиливанию за счет увеличения гидрофильности поверхности мембран, повышенную механическую и термическую стабильность [40].

Для снижения эффекта заиливания мембран применительно к определенным составам очищаемой воды целенаправленно разрабатываются композитные материалы. Например, внедрение наночастиц SiO_2 и TiO_2 в мембраны из полисульфона или полиэстера приводит к значительному повышению проницаемости мембран при очистке воды от нитратов и от нефти, соответственно [36]. В некоторых случаях предлагается использовать слабое электрическое поле для регулирования электрических взаимодействий, влияющих на заиливание мембран. Этот прием достаточно успешно применялся для очистки сточных вод от красителей, а также для захвата вирусов [36].

Противомикробные наноматериалы в структуре полимерных мембран предотвращают закрепление бактерий и формирование биопленки, инактивируют вирусы. Особенно привлекательно использовать природные неорганические структуры. Например, цеолиты используются в качестве носителей противомикробных агентов (Ag^+), обеспечивающих устойчивость тонкопленочных мембран к биообрастаниям. В качестве антимикробной добавки, прививаемой к поверхности мембраны, используются также углеродные нанотрубки, обеспечивая 60% инактивации бактерий за 1 ч водообработки. В мембранах, содержащих наночастицы фотокатализатора (TiO_2), при облучении УФ генерируются фотоны, способствующие образованию в воде гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$, содействующих деградации многих токсичных органических примесей [36-41].

Инновационный дизайн и производство «умных» многофункциональных мембран в виде слоистых и ультратонких волоконных нанокомпозитов из различных материалов (полимеры, керамика, металлы) обеспечат целевое удаление примесей (ионов тяжелых металлов, органических загрязняющих веществ, патогенных организмов) из воды. При оптимальном выборе компонентов композита такие мембраны не будут подвержены заиливанию. [28, 42].

В биомиметических мембранах реализуется имитация высокоселективного транспорта воды и растворенных веществ через биологические мембраны, подобно тому, как это происходит в

клетках организмов. Для этого к поверхности полимерных мембран прививаются аквапорины – клеточные мембранные белки, формирующие поры в мембранах клеток и обладающие функциями задерживания или пропускания целевых примесей из воды [43, 44].

Разработки «умных» композитных мембран находятся в начальной стадии, но уже созданы «интеллектуальные» мембраны, способные переключаться между состояниями гидрофильности и гидрофобности при изменении внешних параметров – pH, температуры, внешнего электрического поля. «Интеллектуальные» гидрогелевые мембраны обладают большим потенциалом для разделения нефти и воды. Сочетание матриц из природосовместимых полимеров, внедренных наночастиц и функциональных групп, обеспечивающих целевое задержание примесей и эффекты, снижающие заиливание мембран, открывает новые горизонты в технологиях баромембранной очистки воды.

Новые сорбенты и нанокатализаторы

Среди разнообразных методов очистки воды сорбционная очистка является одним из самых простых, эффективных и экономичных. Этот метод достаточно универсален, поскольку он применим для удаления из воды различных примесей – растворимых и нерастворимых органических веществ, неорганических соединений и биологических структур. По эффективности затрат сорбция по сравнению с другими методами водообработки (термические, биохимические, баромембранные) стоит на первом месте [45]. Известно большое число природных сорбентов – сельскохозяйственные отходы, биомасса, дендритные полимеры, цеолиты и кремнистые материалы, глина. Однако их сорбционная емкость, как правило, невелика, и они быстро насыщаются, оставляя непоглощенными многие примеси, особенно в малых концентрациях.

Взаимодействия материала сорбента с примесными веществами, приводящие к их поглощению, могут иметь различную природу (электростатическое притяжение, химические реакции, биосорбция), поэтому в большинстве случаев сорбент способен поглощать только некоторые группы веществ. Поиск эффективных, многоазовых, недорогих и экологичных сорбентов, способных одновременно извлекать из воды примеси, относящиеся к основным наиболее распространенным группам (тяжелые металлы, органические поллютанты и бактериальные патогены), ведется на протяжении нескольких десятилетий. Общим для всех механизмов является то, что эффективность сорбции сильно зависит от площади поверхности контакта

сорбента с примесным веществом. Сорбентами, как правило, являются высокопористые материалы или порошки с малыми размерами частиц. В последние годы в связи с бурным развитием методов получения наночастиц различного состава актуализировалась разработка сорбентов нового поколения – порошковых наносорбентов [39, 46, 47]. Важной инновацией, перспективной для водоочистки, является возможность создавать наночастицы по алгоритму «снизу вверх», когда морфологию частиц, состав ядра и поверхности можно контролировать в процессе синтеза. Например, разработаны технологии синтеза железосодержащих наночастиц различного размера и форм (сферы, кубики, иглы, цветки) [10], что важно для формирования высокой удельной поверхности. Синтезированные наночастицы можно использовать напрямую или агломерировать в гранулы. В последнем случае ключевым фактором является доступная площадь поверхности для взаимодействующих атомов.

Хорошей сорбирующей способностью обладают наночастицы многих простых минеральных соединений: оксиды алюминия, меди, никеля, олова, титана, цинка, сульфиды цинка и кадмия, золото, и некоторые сплавы. Высокую адсорбционную емкость по тяжелым металлам (As, Cd, Cr⁶⁺, Hg), органическим красителям и радионуклидам демонстрируют также наночастицы анатаза (TiO₂), глинозема (Al₂O₃) [39, 45]. Наночастицы оксидов железа при оптимальном подборе условий (рН, доза сорбента, режим сорбции) демонстрируют высокую сорбционную емкость по ионам мышьяка, хрома и ртути: 120 мг/г (As⁵⁺), 80 мг/г (Cr⁶⁺), 125 мг/г (Hg²⁺) [48].

Особую группу магнитных наносорбентов представляют порошки из наночастиц металлического железа, и соединений на основе железа – маггемит (γ -Fe₂O₃), магнетит (γ -Fe₃O₄), ферриты (MFe₂O₄, M= Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co), феррогидраты. Привлекательность этих наносорбентов обусловлена простотой и экономичностью их получения, а также сравнительно низкой токсичностью железа по сравнению с другими металлами. Наличие у этих частиц магнитного момента, связанного с присутствием железа, позволяет управлять их движением в воде под действием магнитного поля, что важно для их магнитной сепарации от воды после выполнения функций поглощения или трансформации примеси.

Вместе с использованием однородных по составу наночастиц в качестве адсорбентов, перспективным направлением является создание на их основе композитных структур «ядро-оболочка»

[49] (рис. 1). В частности, разработаны композитные наночастицы на основе оксида алюминия с покрытием из додецилсульфата 2,4-(DNPH)2,4-динитрофенилгидразина (ДНФГ) для удаления катионов тяжелых металлов (Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺). В ядре композитных частиц часто находится магнитный материал (железо или его магнитное соединение) [49, 50]. Для обеспечения определенных функций (селективных, каталитических, биоцидных) ядро покрывается оболочкой из кремнезема (SiO₂) или углерода, к которой присоединяются функциональные группы. Например, частицы магнетита, покрытые хитозаном, высокоэффективны для сорбции некоторых органических красителей, в частности, для оранжевого и зеленого сорбционная емкость составляет 1883 мг/г и 1471 мг/г, соответственно [45].

Магнитные наночастицы на основе железа непокрытые и с функционализированной поверхностью применяются для очистки подземных вод от мышьяка, шестивалентного хрома за счет процессов восстановления соединения мышьяка и хрома, которые в низших степенях окисления образуют нерастворимые соединения и переходят в осадок [51]. Перспективно покрытие поверхности частиц специально подобранными полиэлектролитами, в результате чего образуется густая щетка из полимеров, обеспечивающая улучшенную коллоидную стабильность частиц. Это важно для сохранения большой активной поверхности при контакте с примесями и хорошей транспортной способности в водоносном пористом слое.

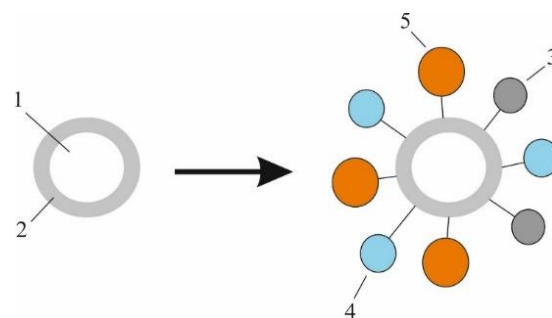


Рис. 1. Схема процесса функционализации композитной наночастицы: 1 – магнитное ядро; 2 – оболочка из углерода или кремнезема; 3 – наночастицы с антимикробными свойствами; 4 – наночастицы с (фото)каталитическими свойствами; 5 – наночастицы – селективные адсорбенты

Fig. 1. Schematic illustration of the composite nanoparticle functionalization: 1 – a magnetic core; 2 – carbon or silica shell; 3 – nanoparticle with antibacterial properties; 4 – nanoparticle with (photo)catalytic properties; 5 – selective adsorbent nanoparticle

Наряду с наночастицами, сорбирующая способность которых определяется электростатиче-

скими взаимодействиями между ними, наночастицы металлов или их оксидов, на поверхности которых присутствуют другие металлы, обладают химической активностью, что позволяет использовать их для удаления из воды тяжелых металлов, органических и неорганических загрязнений, через механизмы адсорбции, восстановления, окисления, а также в окислительных процессах, относимых к усовершенствованным окислительным технологиям, или их комбинациям [45, 52, 53]. Использование биметаллических гетерогенных катализаторов в новых окислительных технологиях не только во много раз улучшает деградацию загрязняющих веществ, но также позволяет достичь полной минерализации побочных продуктов.

В биметаллических частицах Fe или Zn действуют как восстановители, а другие металлы – Pd, Pt, Ag, Ni, Cu и др. действуют как катализаторы. Частицы Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Cu активны при удалении Cr⁶⁺ за счет адсорбционно-восстановительного механизма и при удалении фосфорного пестицида профенофоса (PFF) за счет механизмов хемосорбции. Доказана эффективность наночастиц оксида железа, покрытых слоем металлов Ce, La и Zr, для удаления из воды As⁵⁺ за счет (не)специфической адсорбции при участии поверхностных гидроксильных групп. При контакте биметаллических систем, состоящих из атомов с различающимися химическими потенциалами, высвободившиеся электроны содействуют образованию высокоактивных окислительных радикалов H[•], OH[•], а также H₂O₂, которые участвуют в разложении многих органических веществ. В водных растворах, подлежащих дехлорированию, при участии высвободившихся электронов разрываются химические связи, и образовавшийся водород заменяет хлор в хлорсодержащих молекулах примеси (гидродехлорирование). Многочисленными исследованиями установлена эффективность наночастиц Pd/Fe для восстановительного дехлорирования различных классов галогенированных органических соединений, в том числе полихлорированных бифенилов, хлорфенолов, тетрахлорэтилена. [52]. Наночастицы Ni/Fe содействуют гидродехлорированию трихлорэтилена и хлорфенолов. Практически полного разложения тригалометанов до углеводородов (метан CH₄), бромид-ионов (Br⁻) и хлорид-ионов (Cl⁻) можно достичь при использовании частиц Ag/Zn [54]. Внедрение в структуру цеолитов биметаллических нанокатализаторов Pd и Cu содействует 100% превращению канцерогенных броматов в безвредные бромиды [55].

Биметаллические системы Fe/Cu перспективны для очистки сточных вод от стойких и токсичных примесей, например, текстильных красителей. Бинарные оксиды металлов Fe/Co на мезопористой основе диоксида циркония использовались для каталитического озонирования стойких токсичных примесей в воде – гербицидов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, фармацевтического феназона и гидрохлорида дифенгидрамина [56]. В некоторых случаях эффективно сочетание каталитической активности бинарных катализаторов с ультразвуковой активацией [57].

Большие перспективы наметились в связи с открытием углеродных наноструктур [58-60] (рис. 2). Углерод – один из основных элементов, входящих в биологические структуры, может выступать в качестве агента, участвующего в процессах отделения примесей от воды. Углеродные нанотрубки (УНТ) относятся к особому типу новых наноразмерных структур, которые были открыты 30 лет назад, и которые продемонстрировали хорошие сорбционные свойства. УНТ имеют цилиндрическую структуру из атомов углерода, упорядоченных в гексагональную решетку. Одностенные УНТ имеют диаметр 0,3-3 нм и длину до нескольких микрометров. Многостенные УНТ состоят из совокупности нескольких коаксиальных цилиндров, их внешний диаметр может достигать 100 нм.

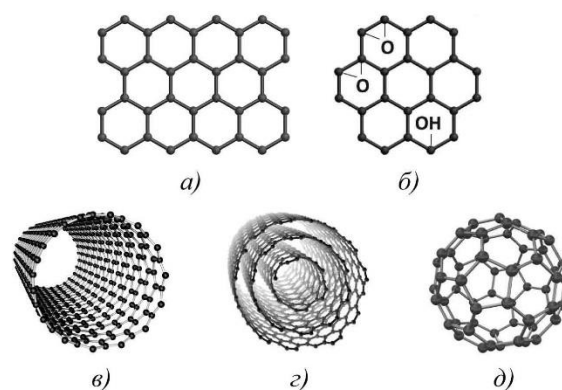


Рис. 2. Углеродные наноструктуры: (а) - графен, (б) - оксид графена, (в) - одностенная углеродная нанотрубка, (г) - многостенная углеродная нанотрубка, (д) – фуллерен

Fig. 2. Carbon nanostructures: (a) – graphene; (б) – graphene oxide; (в) – single-wall carbon nanotube; (г) – multi-walled carbon nanotube; (д) – fullerene

Адсорбционная емкость УНТ выше, чем у активированных углей, что обусловлено большой удельной площадью поверхности и разнообразием взаимодействий загрязняющей примеси с атомами углерода в УНТ. Для повышения сорбционной способности УНТ осуществляется модификация их

поверхности путем обработки кислородосодержащими окислителями (H_2O_2 , KMnO_4 , HNO_3 и др.) и их смесями. Такие обработки приводят к формированию на поверхности углеродных нанотрубок различных кислородсодержащих групп – гидроксильных, альдегидных, кетонных, эфирных, карбоксильных, ангидридных, лактонных. Для интенсификации окислительной функционализации применяются различные химические, а также физические воздействия: ультразвуковая, плазменная, кавитационная обработка, УФ-облучение и др. [61, 62]. Доказана высокая эффективность удаления из воды ионов токсичных металлов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} , масел, фармацевтических препаратов и других органических примесей [63, 45]. Недостатком сорбентов на основе УНТ является их склонность к агрегации и механическая хрупкость. Поэтому обычно их внедряют в композитные мембраны с неорганическими и органическими компонентами [63].

Удаление из воды патогенных микроорганизмов также может осуществляться посредством сорбции на функционализированных композитных полимерных сорбентах [64] и наночастицах [65]. Хотя механизмы этих взаимодействий пока до конца не выявлены, установлено, что некоторые вирусы сорбируются наночастицами металлического железа и оксидов железа. Однако вследствие сложности лабораторных исследований с вирусами, в этой области пока еще недостаточно надежно установленных данных для практических приложений.

Наряду с несомненными достоинствами новых наносорбентов, использование нанопорошков в качестве добавляемых агентов для очистки воды вызывает определенные опасения. Имеются свидетельства о токсичности наночастиц материалов, которые в объемном виде безвредны [8, 66, 67]. Малые количества добавляемых частиц не представляют большой опасности при разовых поступлениях и большом разбавлении воды. Однако проблемы аккумуляции наночастиц в течение длительных периодов времени требуют длительных и тщательных исследований, которые находятся лишь в самом начале. Поэтому наряду с развитием наноматериалов, способных связывать и разрушать органические примеси и микробы, необходимо разрабатывать методы их надежного удаления из воды. Имобилизация частиц на элементы фильтров, волокна, пленки мембран облегчает их отделение от обрабатываемой воды, однако в этом случае значительно снижается их эффективность по сравнению с диспергированными частицами. Новые подходы, основанные на создании композитных наночастиц

с магнитным ядром, позволяют удалять частицы из воды с помощью магнитного поля [68-73]. Однако малые магнитные моменты наноядер требуют применения сильных магнитных полей и градиентов магнитных полей, что является нетривиальной задачей для обработки больших объемов воды. Развитие высокотемпературных сверхпроводящих систем, генерирующих магнитные поля с индукцией в десятки Тесла, создает перспективу использовать эти технологии для сепарации наночастиц из воды [74]. Достаточно серьезной проблемой может оказаться также утилизация отделенных от очищаемой воды наночастиц, содержащих поглощенные загрязняющие вещества. В отсутствие экологически безопасных и экономически приемлемых методов их утилизации (или обезвреживания) возникает проблема их размещения в окружающей среде в виде токсичных отходов.

Снижение содержания тяжелых металлов в сточных водах может быть достигнуто при использовании биосорбентов, в качестве которых используются неживые растения и микробные массы (морские водоросли, технологические отходы активного ила, отходы ферментации и т. д.) [75, 76]. В отличие от биохимической очистки в этих случаях при контакте с загрязненной водой реализуются процессы, не зависящие от метаболизма живых сообществ активного ила, такие как физическая и химическая адсорбция, ионный обмен, комплексообразование, хелатирование и микроосаждение. Биосорбенты часто сравнимы по своим характеристикам с ионообменными смолами, но значительно менее вредны для окружающей среды. Преимущество использования мертвых микробных клеток в биосорбции для очистки воды заключается также в отсутствии соблюдения строгих требований к условиям жизнедеятельности активного ила. Мертвые клетки можно хранить или использовать в течение длительного времени при комнатной температуре без гниения. Неживые микробные биомассы могут использоваться для удаления из сточных вод опасных органических веществ с низкой концентрацией. В процессе биосорбции может быть достигнута высокая селективность, эффективность и экономичность [77, 78]. Эксплуатация этих сорбентов проста, и их можно регенерировать с целью циклического использования. Биосорбция уже используется для удаления тяжелых металлов из сточных вод, она также перспективна для удаления органических примесей из промышленных стоков и загрязненных природных вод. Однако одной из основных проблем утилизации отходов водоочистки таким методом остается наличие в них тяжелых металлов.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ (АОР)

Окисление примесей является широко используемым приемом в технологиях водоочистки, в частности, при удалении неорганических примесей (главным образом ионов железа Fe^{2+} и марганца Mn^{2+}). Очистка воды от этих примесей при водоподготовке для питьевого водоснабжения производится в процессе аэрации воды воздухом. Образующиеся при этом соединения металлов в высших степенях окисления ($Fe(OH)_3$, MnO_2) нерастворимы в воде и отделяются в виде осадка.

Взаимодействие органических примесей с кислородом, озоном, хлором и пероксидом водорода и другими окислителями может приводить к их минерализации и деградации. Причем, использование в качестве окислителя хлора в последнее время признается нежелательным вследствие большого риска образования побочных токсичных хлорорганических соединений. Кислородосодержащие окислители могут либо сами участвовать в реакциях окисления, либо посредством образующихся гидроксильных радикалов. Кроме гидроксильных радикалов в процессе трансформации органических примесей могут образовываться и другие кислородосодержащие высокорекреационные продукты.

В рамках инновационного тренда сведения к минимуму объема добавляемых химических реагентов и использования «зеленой» энергии развиваются усовершенствованные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes - АОР), в которых высокорекреационные гидроксильные радикалы $OH\cdot$ (восстановительный потенциал которых составляет - 2,7 В, что превышает значение для озона - 2,07 В) образуются из молекул воды при различных физических воздействиях – ультрафиолетовом облучении, ионизирующем излучении, ультразвуковой, плазменной обработках, кавитационной активации. Поскольку кроме химического окисления гидроксильные радикалы губительно действуют на процессы жизнедеятельности патогенных организмов, такие методы могут стать альтернативой или дополнением к традиционным процессам обезвреживания с применением хлора и хлорсодержащих реагентов [79-84].

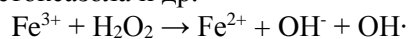
Усовершенствованные окислительные процессы на основе озонирования

В усовершенствованных окислительных процессах с участием озона окисление органических соединений и обезвреживание патогенов происходит не только за счет прямого окисления рас-

творенным в воде озоном, но и за счет окислительных процессов, протекающих при участии гидроксильных радикалов, образующихся в результате химических трансформаций озона. Гидроксильные радикалы могут образовываться в воде под действием ультрафиолетового облучения и/или при ультразвуковом воздействии. Для интенсификации процессов образования гидроксильных радикалов к водной среде, содержащей озон, могут добавляться пероксид водорода, активированный уголь и различные катализаторы (ионы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Ag^+) и TiO_2 [85, 86].

Усовершенствованный процесс Фентона [87-89]

Реакция Фентона – взаимодействие пероксида водорода с солями трехвалентного железа, в результате которой образуются гидроксильные радикалы, лежит в основе разрушения многих органических веществ, в частности лекарственных средств: ацетаминофена, диклофенака, пентоксифиллина, ибупрофена, иопромида, напроксена, сульфаметоксазола и др.



Процесс «фото-Фентон» основан на реакции образования гидроксильных радикалов при облучении раствора светом. При облучении воды светом фотоны инициируют переход ионов Fe^{3+} в состояние Fe^{2+} , одновременно образуются гидроксильные радикалы, которые участвуют в окислении органических примесей в воде. Таким образом, классический процесс Фентона усиливается при участии фотонов, что повышает эффективность минерализации вредных органических веществ. Процесс реализуется при естественном солнечном освещении (длина волны до 600 нм), что важно для снижения эксплуатационных расходов. Основными параметрами, влияющими на процесс Фентона, являются рН, концентрация H_2O_2 и ионов Fe^{3+} , также исходное содержание загрязняющих веществ и сопутствующих ионов. Доказана эффективность процесса «фото-Фентон» для разложения в воде красителей, пестицидов, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов [87, 88]. Несмотря на то, что процесс известен достаточно давно, он не получил широкого практического применения вследствие, в частности, замедления процесса в присутствии фосфатов, сульфатов, фторидов, бромидов, хлоридов, которые осаждают железо и взаимодействуют с гидроксильными радикалами. Другими направлениями усовершенствования процесса Фентона являются электро-Фентон (с

использованием генерации H_2O_2 в электрохимическом процессе) и соно-Фентон (с использованием ультразвуковой активации) [89]. Однако высокая энергоемкость и стоимость этих технологий, и токсичность H_2O_2 для некоторых видов микроорганизмов все еще препятствуют широкому внедрению этой технологии водоподготовки.

Метод фотокаталитического окисления

Фотокаталитический процесс – это процесс, включающий образования свободных электронов при облучении полупроводникового материала УФ-светом, их взаимодействие с кислородом, водой и органическими примесями, в результате чего образуются гидроксильные радикалы и высокорекреационные кислородосодержащие соединения, которые способны минерализовать присутствующие в воде органические примеси и иммобилизовать микроорганизмы [38, 90] (рис. 3).

Фотокатализаторами являются мелкодисперсные узкощелевые полупроводники – оксиды, сульфиды, станнаты и другие соединения многих металлов (Ti, Fe, Cu, Zn, Ni, Zr и др). Установлена способность к фотокатализу частиц и пленок TiO_2 , допированных редкоземельными (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Pr), благородными (Au, Pt, Ag, Pd), переходными (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) металлами, и неметаллами (N, C, F, S) [91].

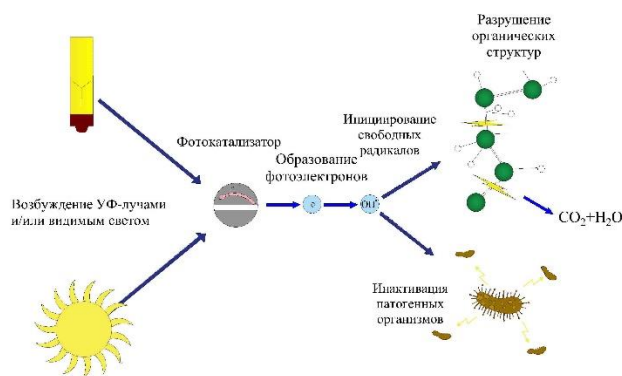


Рис. 3. Схема фотокаталитического окисления органических примесей и разрушения бактерий в воде

Fig. 3. Schematic illustration of the photocatalytic oxidation of organic pollutants and of the bacteria inactivation in water

В настоящее время самым распространенным фотокаталитическим агентом является диоксид титана (TiO_2). Обычно используется промышленный порошок P25, представляющий собою смесь 80% анатаза и 20% рутила [92]. Для достижения высокой эффективности взаимодействия катализатора с фотонами и с окисляемой примесью необходима высокая удельная поверхность контакта. Поэтому фотокатализатор используется в

различных наноструктурированных формах (наночастицы, нанопленки, нанотрубки, нановолокна и др.), а также в виде композитов из TiO_2 и углеродных наноматериалов (графит, фуллерен, графен). Конструкции аппаратов для проведения фотокаталитических процессов (фотокаталитических реакторов – ФКР) реализуются в двух основных модификациях: 1 – с фотокатализатором в виде тонкой пленки, закрепленной на инертном носителе, или фотокаталитических наноструктур, внедренных в мембрану, и 2 – с нанопорошковым катализатором (с размерами частиц TiO_2 в пределах 20-50 нм), свободно суспендированным в воде [93, 94]. В первом случае фотокаталитический модуль может быть достаточно легко удален из реактора, во втором случае требуется дополнительная ступень отделения порошкового катализатора от воды. Эффективность работы реактора с суспендированным фотокаталитическим порошком выше, чем у реактора с иммобилизованными частицами. В настоящее время наиболее распространенным устройством является фотокаталитический мембранный реактор (ФМР). В таком устройстве объем реактора разделен подвижной перегородкой на зону ультрафиолетового облучения и зону мембранной фильтрации, в которой наночастицы фотокатализатора отделяются от воды. Перспективным приемом является связывание фотокаталитических частиц с магнитными наночастицами, что позволяет реализовать их сепарацию от воды во внешнем магнитном поле (рис. 4).

Основными параметрами, влияющими на работу ФКР, являются: концентрация загрязняющих веществ, pH, температура, содержание растворенного кислорода, а также концентрация катализатора, длина волны и интенсивность ультрафиолетового излучения. Проведены успешные испытания ФМР разного масштаба для очистки речной воды, бытовых сточных вод, а также сточных вод от пестицидов, красителей, фармацевтических препаратов, гуминовых и фульвовых кислот, фенолов, парахлорбензоата [93, 94].

Перспектива интенсификации этого метода и снижения его энергоемкости связана с использованием фотокаталитических агентов, возбуждаемых видимым светом (длины волн от 380 (фиолетовый) до 780 нм (красный)), активный поиск которых проводится. Установлено, что в диоксиде титана, легированном азотом, TiON , или легированном одновременно азотом и палладием, под действием видимого света индуцируются фотоэлектроны, которые содействуют разложению органических загрязнителей и инактивации патогенов

в воде с гораздо меньшим потреблением энергии [95, 96]. Применение таких материалов открывает перспективы для широкого применения фотокаталитической очистки воды в странах с высокой инсоляцией без использования энергоёмких источников ультрафиолета.

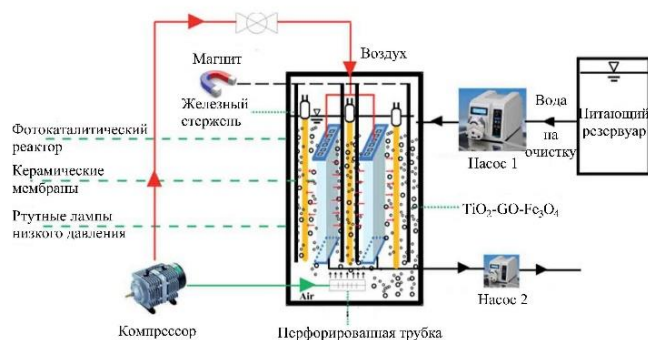


Рис. 4. Схема фотокаталитического реактора для очистки воды с системой магнитной сепарации частиц фотокатализатора. Наночастицы TiO₂ образуют агрегаты с комплексными магнитными частицами Fe₃O₄-GO (GO - оксид графена) [94]
 Fig. 4. Photocatalytic reactor for water purification with the system of magnetic separation of photocatalyst. Nanoparticles of TiO₂ form aggregates with composite magnetic particles Fe₃O₄-GO (GO – the graphene oxide) [94]

В настоящее время процессы фотокаталитического окисления осуществляются на пилотных установках сравнительно небольшой производительности. На следующем этапе необходимо создание процессов и оборудования, обеспечивающих обработку больших объёмов воды (желательно, тысяч м³/ч) для применения данного процесса в промышленных масштабах.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СХЕМАХ ДЕЗИНФЕКЦИИ ВОДЫ

Для снабжения населения безопасной водой требуется доступное и надёжное обеззараживание воды от природных и привнесённых патогенных микроорганизмов, при котором не создаются новые поллютанты из-за самого процесса дезинфекции. Водные инфекционные агенты, вызывающие заболевания, – это гельминты, простейшие, грибки, бактерии, риккетсии, вирусы и прионы (инфекционные белковые молекулы). В последнее время много внимания уделяется проблемам образования побочных продуктов в процессах обеззараживания воды традиционными методами. Доказано, что при использовании хлорсодержащих реактивов и озона для дезинфекции природных вод могут образовываться токсичные галогенированные побочные продукты, нитрозамины, броматы и

проч. В значительно меньшей мере побочные продукты образуются при ультрафиолетовом облучении, однако в этом случае для инактивации патогенов, например, аденовирусов, требуется высокая интенсивность облучения. В этой связи ведётся поиск альтернативных эффективных дезинфектантов, не образующих в воде вредных побочных продуктов.

Установлено, что бактерицидной способностью обладают многие металлы в нанодисперсном состоянии, а также некоторые оксиды (ZnO, TiO₂, Ce₂O₃) и углеродные наноструктуры (углеродные нанотрубки, фуллерены). Механизмы инактивации (иммобилизации) микроорганизмов пока ещё до конца не изучены. При образовании поверхностной оксидной плёнки способность частиц многих металлов инактивировать патогены значительно ослабляется. Наиболее эффективны для этих целей благородные металлы (Au, Ag), не подверженные окислению при нормальных условиях. Их присутствие в воде не связано с заметным окислением органических веществ и, соответственно, не приводит к образованию побочных продуктов в количествах, сравнимых с появляющимися при использовании традиционных дезинфектантов. Наиболее широко в настоящее время используются наночастицы Ag, характеризующиеся широким спектром высокой антимикробной активности, низкой токсичностью для человека и простотой применения [39, 97].

Процесс фотокаталитического окисления (см. выше) также является эффективным для инактивации патогенных организмов и разрушения их структуры (рис. 3). Проведены успешные исследования по применению этого процесса для обезвреживания воды от многих микроорганизмов: бактерий (колиформные, Escherichiacoli, Salmonellaspp., Bacillus spp., Clostridium perfringens, Staphylococcus aureus, Enterococcus spp., и проч.), вирусов (Hepatitis B, Bacteriophage MS-2), грибов (Fusarium spp., Pichia pastoris, Candida albicans, Aspergillus niger), простейших (Giardia intestinalis, Acanthamoeba castellanii, C. Parvum), метаболитов сине-зелёных водорослей [23, 38, 90]. Экспериментальные установки лабораторного масштаба требуют масштабирования на большие объёмы очищаемой воды.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМБИНАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДООЧИСТКИ

В инновационных разработках в области водоочистки сочетаются химические процессы и физические воздействия. Это окисление (O₃, H₂O₂, Cl₂) под действием УФ облучения, воздействие ультразвука, плазменного разряда, электрохимические окислительные процессы и т.д. [53].

Ультразвуковая (УЗ) активация – это возбуждение воды с помощью пьезоэлектрических или магнитострикционных активаторов, работающих на частотах выше 20 КГц и высоких мощностях (до нескольких сотен Вт/л). Возбуждаемые в воде волны плотности создают крайне неравномерное в пространстве и во времени распределение локального давления (в некоторых местах до 10 Кбар), локальный нагрев (до 5000 °С), локальные турбулентности и выбросы высокоскоростных микроструй (скорость до 1000 м/с) [98]. Одновременно протекающие механические, термические и химические процессы могут усиливать процессы, традиционно используемые для удаления примесей из воды: коагуляцию, сорбцию, химическое окисление. Кроме того, такие экстремальные условия способствуют возникновению акустической кавитации, которая включает образование, рост, пульсацию и схлопывание микропузырьков в воде. При этом происходит локальное выделение энергии, которая расходуется на нагрев содержимого пузырьков и на разрыв связей в молекулах воды, сопровождаемый образованием гидроксильных радикалов, участвующих в процессах окисления примесей.

Проведен ряд исследований, подтверждающих эффективность ультразвуковой обработки для снижения мутности и очистки воды от твердых взвешенных частиц. В основе этих процессов лежит усиление коагуляции мелких частиц при интенсификации их соударений. Установлен положительный эффект ультразвуковой активации на процессы сорбции примесей из воды на наночастицах сорбента, что может быть связано с увеличением скорости массопереноса, с повышением температуры, изменением зарядового состояния частиц и другими факторами. Турбулентные микропотоки и энергичное движение микропузырьков очищают поверхность мембран, препятствуя вредному эффекту заиливания. При этом повышается производительность процесса баромембранной фильтрации, снижается энергопотребление. В процессах акустической кавитации в воде образуются гидроксильные радикалы и перекись водорода, и, таким образом, создаются условия для интенсивных окислительных процессов, в которых разлагаются органические примеси на простые минеральные составляющие. Продемонстрированы хорошие результаты по удалению из воды с помощью ультразвуковой активации многих стойких органических токсичных веществ, таких, как хлоруглеводороды, полиароматические углеводороды (нафталин и

аценафтилен), пестициды, фенолы, взрывчатые вещества (тротил), сложные эфиры.

Происходящие при УЗ-обработке воды химические и термические процессы играют важную роль в инактивации микробов. Многочисленные исследования показывают, что ультразвуковое возбуждение воды может приводить к гибели микроорганизмов, причиной которой является несколько основных эффектов: сильное схлопывание кавитационных пузырьков под действием ударных волн в воде, механические сдвиговые напряжения и сильное повышение температуры. Под воздействием волн плотности в воде разрушаются скопления бактерий, что приводит к снижению их продуктивности. Кроме того, образующиеся в результате сонолиза свободные радикалы (гидроксильный $\text{OH}\cdot$, гидропероксидный $\cdot\text{HO}_2$) и перекись водорода H_2O_2 могут входить в химическую структуру стенок клеток бактерий и, тем самым, нарушать жизнедеятельность организмов. Доказана эффективность УЗ-обработки воды для инактивации в воде *Cryptosporidium parvum*-oocysts, *Escherichia coli* и других микроорганизмов [97, 99, 100]. Недостатком технологии УЗ-активации воды является высокая энергоемкость и сложность оборудования.

Процесс озонирования уже успешно применяется для окисления многих примесей и иммобилизации патогенных микроорганизмов в воде. Перспективным инновационным направлением является сочетание озонирования с различными физическими и химическими воздействиями. Установлено, что комбинации УЗ-активации и действия химических реактивов, УЗ-активации и озонирования, УЗ-активации и УФ-облучения приводят к синергетическому эффекту, что позволяет оптимизировать параметры работы соответствующих устройств и, в итоге, уменьшить объемы используемых реактивов – хлора, озона, а также уменьшить мощность, потребляемую для УЗ-активации [13, 79].

Озонирование в присутствии пероксида водорода (процесс «Пероксон») применяется при очистке питьевой воды от хлорорганических веществ, алифатических соединений, спиртов, при удалении бактерий, вирусов, цист. Озонирование при одновременном ультрафиолетовом облучении приводит к деградации загрязняющих веществ в результате прямого фотолиза, прямого озонирования и взаимодействия с гидроксильными радикалами, которые образуются из пероксида водорода и озона под воздействием УФ-облучения. Этот метод позволяет разлагать присутствующие в воде гормонально-активные вещества, метилметакрилат, фталаты, фенантрен, нитробензол, фенольные

соединения (фенолы, хлорофенолы, нитрофенолы, крезолы, ксиленолы, катехины). В процессе «Сонозон» окисление примесей озоном происходит при одновременном воздействии ультразвука, что позволяет снизить расход озона на 60-70%. Метод эффективен для очистки воды от ароматических соединений, текстильных красителей, фенола, при очистке сточных вод ликеро-водочных заводов.

Активно изучаются разнообразные комбинации физических воздействий, химических процессов и сорбции. Например, комбинированный соноэлектро-Фентон процесс применялся для деградации 4,6-динитро-о-крезола (ДНОК) и гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) в воде [101]. Показана эффективность сонофотохимического окисления в присутствии окислителя персульфата ($S_2O_8^{2-}$) для очистки воды от органических поллютантов- атразина и бисфенола А [102]. Эффективность сочетания сорбции на наночастицах Fe_3O_4 и УЗ-активации продемонстрирована для удаления из сточных вод наиболее опасных красителей для текстиля – метиленового синего (МБ) и сафранина-О (SO). При этом требуемое время обработки составляет не более 2 мин. Краситель Auramine-O (АО) удалялся из воды в процессе сорбции на композитных частицах ZnS/Cu, прикрепленных к активированному углю, который проводился под действием ультразвуковой активации [103]. Комбинированное воздействие УЗ- и УФ-облучения использовалось для обработки осадков сточных вод.

В новых электрохимических окислительных технологиях для образования сильных окислителей в воде применяется сочетание электрохимических и химических процессов: анодное окисление (АО), анодное окисление с электрогенерацией H_2O_2 (АО- H_2O_2), электро-Фентон (ЕФ), фотоэлектро-Фентон (PEF) и солнечный фотоэлектро-Фентон (SPEF). Доказана их эффективность для очистки сточных вод, содержащих стойкие органические примеси (пестициды, краски, лекарственные средства). Для очистки реальных сточных вод эти технологии могут использоваться в сочетании с другими методами, такими, как биологическая очистка, электрокоагуляция, коагуляция и процессы мембранной фильтрации [104]. Для получения максимальной эффективности и экономичности процесса очистки этими методами исследуется влияние технологических параметров: исходная концентрация органических веществ, химический состав электролита, плотность анодного тока, скорость перемешивания или расход жидкости, температура, рН. Обнадешивающие результаты полу-

чены пока в лабораторных экспериментах на небольших объемах воды, и примеры практического применения незначительны.

Поскольку возможно неограниченное число комбинаций вышеуказанных воздействий с различными параметрами (интенсивность, длительность и т. п.), ведутся интенсивные исследования их применения для обработки вод различного состава. Важным достоинством этих методов является компактность установок, возможность автоматизации и управления процессами с помощью информационных технологий, минимальное дозирование химических реактивов и отсутствие вредных побочных продуктов.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

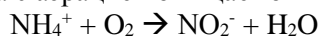
Сточные воды, содержащие нетоксичные органические примеси (СПАВ, мыло, карбамид (мочевина), растительные масла (пищевые) в высоких концентрациях, традиционно очищаются в технологиях биохимической очистки. К загрязненной воде добавляется «активный ил», который является специально подобранной смесью бактерий, микроорганизмов, червей, находящихся в сложных трофических и биохимических взаимодействиях, что придает ему способность биохимического окисления и сорбции примесей. Эти технологии достаточно эффективны для очистки хозяйственно-бытовых стоков, сточных вод нефтехимических, пищевых и других производств. Однако технологии биохимической очистки имеют ряд недостатков, из которых наиболее существенными являются: 1 – образование избыточного количества "активного ила", что требует затрат на его переработку или захоронение; 2 – высокие энергозатраты на аэрацию очищаемой воды; 3 – увеличение в очищаемых сточных водах содержания нитратного азота, что приводит при сбросе очищенных сточных вод в водоемы к их эвтрофикации.

Для очистки воды от соединений азота, в конце 20 века была предложена новая технология биохимической очистки – АНАММОКС (Anaerobic ammonium oxidation – анаэробное окисление аммония). Метод основан на способности бактерий, относящихся к типу планктомицетов (родов *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia*, *Scalindua*), в анаэробных условиях перерабатывать нитрит-ион и ион аммония непосредственно в молекулярный азот [105, 106]. Данная технология ориентирована на очистку хозяйственных вод от аммонийного азота, который в хозяйственных водах является основным азотсодержащим загрязнителем. Традиционные технологии биохимической очистки окисляют весь

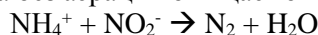
аммоний до нитрата, и сброс таких вод приводит к эвтрофикации водоемов.

Процесс АНАММОКС проводится в две стадии:

1. Частичное бактериальное окисление ионов аммония для получения ионов нитрита (аэробная стадия процесса с аэрацией очищаемой воды)



2. Бактериальное окисление ионами нитрита остаточных ионов аммония (анаэробная стадия процесса без аэрации очищаемой воды)



Ферменты анаэробного окисления аммония функционируют при температурах от 6 до 43 °С и рН от 6,7 до 8,3 (при оптимальном значении 8,0). Процесс анаэробного окисления аммония позволяет исключить стадию денитрификации, необходимую для снижения содержания в очищенных водах ионов нитрата.

По сравнению с традиционными способами очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, в которых одними из основных загрязняющих веществ являются соединения азота (главным образом в виде ионов аммония NH_4^+), для процесса АНАММОКС не требуется поддержание постоянной концентрации кислорода для окисления соединений азота до нитрата, при этом потребление кислорода снижается на 60%. Функционирование АНАММОКС бактерий не требует органического углерода, и прирост биомассы незначителен.

Процесс осуществляется в SBR-реакторах (Sequence Batch Reactor – реактор переменного действия), которые занимают незначительную площадь и могут управляться современными ИТ устройствами. Таким образом, технология АНАММОКС соответствует общим трендам 21 века, так как при ее реализации уменьшаются на 85-90% выбросы CO_2 в атмосферу по сравнению с традиционными методами, а также снижаются энергозатраты на аэрацию очищаемой воды и утилизацию избыточного активного ила [106].

В соответствии с парадигмой «зеленой» химии [24] перспективно проведение очистки сточных вод в естественных биоинженерных сооружениях – биологических прудах с высшей водной растительностью с использованием энергии излучения солнца. Инновационным трендом в области биологической очистки воды в искусственных условиях является применение фотобиореакторов (ФБР), в которых развитие и накопление биомассы фототрофных организмов (высшие растения, мхи, одноклеточные водоросли) осуществляется под действием регулируемого освещения [107-109].

Микроводоросли за счет биохимического окисления примесей и поглощения диоксида углерода увеличивают биомассу, содержащую липиды, углеводы и другие соединения, которые могут быть использованы для производства биотоплива [110, 111] (рис. 5). В настоящее время исследуются направления интенсификации одновременного извлечения примесей из воды и производства биотоплива из микроводорослей, для чего необходимо оптимизировать комплекс различных факторов – виды микроводорослей и условия их функционирования, эксплуатационные параметры (температура, освещение, дополнительное снабжение углекислым газом, перемешивание и т.п.). В соответствии с этим активно разрабатываются различные конструкции фотобиореакторов [109]. Решение таких сложных, но многообещающих задач, как одновременная очистка воды и получение электроэнергии, требует глубоких и обширных исследований условий, влияющих на процессы биохимического окисления в фотобиореакторах. Эти исследования начинаются и, несомненно, приведут к появлению новых очистных систем. В перспективе получение электроэнергии из микроводорослей позволит использовать эту энергию для водоочистки, что дает надежду сделать этот процесс энерго- и экономически эффективным.



Рис. 5. Фотобиореакторы для одновременного производства биотоплива и очистки воды [111]

Fig. 5. Photobioreactors for the simultaneous biofuel production and for water purification [111]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первые десятилетия 21 века наметились многообещающие перспективы в развитии технологий водоочистки, основанные на углублении научного знания о поверхностных взаимодействиях на границах раздела фаз и на прогрессе в нанотехнологиях. Свойства многих материалов в наноразмерном состоянии значительно отлича-

ются от свойств в объемной форме вследствие различия взаимодействий между атомами и молекулами, находящимися в приповерхностном слое, и находящимися в глубине. При малых размерах объектов объемы этих фаз сравнимы, и нанобъект способен к специфическим взаимодействиям с другими структурами, внешними электрическими и магнитными полями и излучением. Соответственно, расширяется спектр использования химических, адсорбционных, каталитических, оптических, магнитных и других свойства наноматериалов в современных технологиях. Возможность компьютерного моделирования и высокотехнологичного синтеза «умных» наноструктур с заданными функциональными свойствами открывает новые возможности в области природоохранных технологий.

Нанотехнологии создают перспективу перехода от технологий со значительным дозированием химических реагентов (коагулянтов, флокулянтов, кислот, щелочей), добавляемых для очистки воды, к методам, использующим значительно меньшие количества добавок, которые могут быть активированы внешними воздействиями (например, свет, ультразвук и т. д.) или позволяющими проведение каталитических реакций без использования химических реагентов. Кроме того, нанотехнологии дают возможность создания компактных установок благодаря использованию значительной площади контакта агентов с примесями при использовании наночастиц и возможности совмещения нескольких функций в одном процессе.

Эффективное обеззараживание вод от болезнетворных микроорганизмов требует разработки новых стратегий дезинфекции, в которых наряду с многоступенчатыми процессами, обеспечивающими надежное физико-химическое удаление (коагуляция, флокуляция, седиментация или мембранная фильтрация), реализуется последующая эффективная фотонная и (или) ультразвуковая инактивация патогенов.

Важным направлением инноваций в природоохранных «зеленых» технологиях является применение природных материалов в сорбентах, флокулянтах, мембранах вместо или вместе с искусственными, использовании энергии солнечного света, применение микроорганизмов для окисления примесей в воде. В области биохимической очистки интеграция процесса очистки сточных вод с системой выращивания микроводорослей может стать перспективной экономически эффективной «зеленой» технологией.

Синтезировано большое число новых композитных материалов, преимущественно в наноразмерных формах, которые обладают способностью преобразовывать и извлекать примеси из воды и инактивировать патогенные микроорганизмы. Научные основы удаления примесей из воды с использованием таких материалов разработаны, но проблема оптимального выбора агента или комбинации агентов водоочистки применительно к многокомпонентному составу загрязненной воды требует конкретного подхода.

Большинство процессов в области нанотехнологий для обработки воды пока реализовано в лабораторных условиях, где процесс демонстрируется в модельных водных растворах, а не в реальных производственных условиях. Желательно проводить селективную очистку, то есть очищать воду от токсичных загрязняющих веществ, не затрагивая нетоксичные биогенные вещества. Необходимо прорабатывать пути внедрения процессов очистки для реальных производственных условий и многокомпонентных составов.

Важно наряду с развитием наноматериалов, используемых в водоочистке, разрабатывать методы их контроля и надежного извлечения из очищаемой воды после очистки. Дополнительные преимущества использования новых материалов или процессов должны превышать связанные с ними риски и обеспечивать гарантии безопасности новых технологий для живых организмов и экосистем в целом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы «Магнит», номер госрегистрации 122021000034-9 и «Давление», номер госрегистрации 122021000032-5).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia (topics "Magnet", state registration number 122021000034-9 and "Pressure", state registration number 122021000032-5).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Всемирная организация здравоохранения. Руководство по обеспечению качества питьевой воды. 2017. Доступно по ссылке: <https://apps.who.int/iris/bitstream/10665/255762/1/9789244548158-rus.pdf?ua=1> [Дата обращения 29.08.2021].

- World Health Organisation. Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition. 2017. Available from: <https://apps.who.int/iris/bitstream/10665/255762/1/9789244548158-rus.pdf?ua=1> [Accessed 29.08.2021].
- CAS REGISTRY. The CAS substance collection. Доступно по ссылке: <https://www.cas.org/cas-data/cas-registry> [Дата обращения 29.08.2021].
 - Landrigan P.J., Fuller R., Acosta N.J.R., Adeyi O., Arnold R., Basu N., Baldé A.B., Bertollini R., O'Reilly S.B., Boufford J.I., Breyse P.N., Chiles T., Mahidol C., Coll-Seck A.M., Cropper M.L., Fobil J., Fuster V., Greenstone M., Haines A., Hanrahan D., Hunter D., Khare M., Krupnick A., Lanphear B., Lohani B., Martin K., Mathiasen K.V., McTeer M.A., Murray C.J.L., Ndahimananjara J.D., Perera F., Potočnik J., Preker A.S., Ramesh J., Rockström J., Salinas C., Samson L.D., Sandilya K., Sly P.D., Smith K.R., Steiner A., Stewart R.B., Suk W.A., Schayck O.C. P., Yadama G.N., Yumkella K., Zhong M.** The Lancet Commission on pollution and health. *Lancet*. 2017. V. 391. P. 462-512. DOI: 10.1016/S0140-6736(17)32345-0.
 - Справочно-правовая система «Консультант Плюс». Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 №2 "Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания" (вместе с "СанПиН 1.2.3685-21. Санитарные правила и нормы...") (Зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2021 №62296). Доступно по ссылке: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_375839/ [Дата обращения 29.08.2021].
Reference and legal system «Consultant Plus». The order of the Chief medical officer of the Russian Federation of 28.01.2021 N 2 "On the adoption of health and safety rules SanPiN 1.2.3685-21 "Hygienic standards and requirements to provision of safety and (or) harmlessness of environmental factors for the people" (together with "SanPiN 1.2.3685-21. Health regulations and standards...") (Registered with the Ministry of Justice of the Russian Federation on 29.01.2021 N 62296). Available from: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_375839/ [Accessed 29.08.2021].
 - Справочно-правовая система «Консультант Плюс». Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 №552 (ред. от 10.03.2020) "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения" (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 №45203). Доступно по ссылке: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_211155/ [Дата обращения 28.09.2021].
Reference and legal system «Consultant Plus». The order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of 13.12.2016 N 552 (in the version of 10.03.2020) "On the adoption of the water quality standards of the water bodies of the fishery purpose, including norms establishing the maximum permissible concentrations of harmful substances in the water of the water bodies of the fishery purpose" (Registered with the Ministry of Justice of the Russian Federation on 13.01.2017 N 45203). Available from: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_211155/ [Accessed 28.09.2021].
 - Bahadar H., Maqbool F., Niaz K., Abdollahi M.** Toxicity of Nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iran Biomed J*. 2016. V. 20. N 1. P. 1–11. DOI: 10.7508/ibj.2016.01.001.
 - Francis A.P., Devasena T.** Toxicity of carbon nanotubes: A review. *Toxicol. Indust. Health*. 2018. V. 34. N 3. P. 200-210. DOI: 10.1177/0748233717747472.
 - Kobayashi N., Izumi H., Morimoto Y.** Review of toxicity studies of carbon nanotubes. *J. Occup. Health*. 2017. V. 59. N 5. P. 394–407. DOI: 10.1539/joh.17-0089-RA.
 - Sukhanova A., Bozrova S., Sokolov P., Berestovoy M., Karaulov A., Nabiev I.** Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties. *Nanoscale Res. Lett*. 2018. V. 13. P. 44. DOI: 10.1186/s11671-018-2457-x.
 - Bouloudenine M., Bououdina M.** Toxic Effects of Engineered Nanoparticles on Living Cells. In: *Pharmaceutical Sciences: Breakthroughs in Research and Practice*. 2017. IGI Global. P. 1394-1427. IGI Global. DOI: 10.4018/978-1-5225-1762-7.ch053.
 - Hernández-Maldonado A.J., Blaney L.** Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater. *Adv. Treat. Proc.* 2020. P. 409-418.
 - Гор А. С., Крюж Д., Доев Л. Л., Мерилл М. Л., Патисол Х., Зота А.** Химические вещества, нарушающие работу эндокринной системы (ХВНРЭС): Введение. Руководство для организаций, защищающих общественные интересы, и для политических руководителей. Американское общество эндокринологов и IPEN (International Pollutants Elimination Network). 2014. С. 80. Доступно по ссылке: https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen-intro-edc-v1_9d-ru-web.pdf [Дата обращения 11.01.2022].
Gore A. C., Crews D., Doan L. L., Merrill M. L., Patisaul H., Zota A. Introduction to endocrine disrupting chemicals (EDCs): A guide for public interest organizations and policymakers. Endocrine society and IPEN (International Pollutants Elimination Network). 2014. P. 80. Available at: https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen-intro-edc-v1_9d-ru-web.pdf [Access date: 11.01.2022].
 - Долина Л.Ф., Савина О.П.** Очистка вод от остатков лекарственных препаратов. Наука та прогрес транспорту. *Вісн. Дніпропетр. нац. унів. заліз. трансп. ім. акад. В. Лазаряна*. 2018. № 3 (75). С. 36-51. DOI: 10.15802/stp2018/134675.
 - Dolina L.F., Savina O.P.** The Water purification of the drug residues. *Nauka ta progress transportu. Visn. Dnipropetr. Nats. Univ. Zaliz. Transp. im. akad. V. Lazaryana*. 2018. N 3 (75). P. 36-51 (in Russian). DOI: 10.15802/stp2018/134675.
 - Charuau L., Jardé E., Jaffrézic A., Liotaud M., Goyat Q., Mercier F., Le Bot B.** Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France. *Sci. Total Environ*. 2019. V. 664. P. 605-615. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.303.
 - Curran E.T., Wilkinson M., Bradley T.** Chemical disinfectants: controversies regarding their use in low-risk healthcare environments (part 1). *J. Infect. Prev.* 2019. V. 20. P. 76–82. DOI: 10.1177/1757177419828139.
 - Inetianbor J.E., Yakubu J.M., Ezeonu C.S.** Effects of food additives and preservatives on man – a review. *Asian J. Sci. Technol.* 2015. V. 6. P. 1118-1135.
 - Lellis B., Fávaro-Polonio C.Z., Pamphile J.A., Polonio J.C.** Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.* 2019. V. 3. P. 275-290. DOI: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
 - United States Environmental Protection Agency. Health Effects from Cyanotoxins. Доступно по ссылке: <https://www.epa.gov/cyanohabs/health-effects-cyanotoxins> [Дата обращения 11.01.2022].
 - Naghdi M., Metahni S., Ouarda Y., Satinder K. Brar, Das R.K., Cleon M.** Instrumental approach toward understanding nano-pollutants. *Nanotechnol. Environ. Eng.* 2017. V. 2. DOI: 10.1007/s41204-017-0015-x.

20. Núñez A.A., Astorga D., Cáceres-Farías L., Bastidas L., Villegas C.S., Macay K., Christensen J.H. Microplastic pollution in seawater and marine organisms across the Tropical Eastern Pacific and Galápagos. *Sci. Rep.* 2021. V. 11. DOI: 10.1038/s41598-021-85939-3.
21. Cutroneo L., Reboa A., Besio G., Borgogno F., Canesi L., Canuto S., Dara M., Enrile F., Forioso I., Greco G., Lenoble V., Malatesta A., Mounier S., Petrillo M., Rovetta R., Stocchino A., Tesan J., Vagge G., Capello M. Microplastics in seawater: sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environ Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. P. 8938–8952. DOI: 10.1007/s11356-020-07783-8.
22. Kihara S., Köper I., Mata J.P., McGillivray D.J. Re-viewing nanoplastic toxicology: It's an interface problem. *Adv. Collo Interface Sci.* 2021. V. 288. N 102337. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102337.
23. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Marinis B.J., Mayes A.M. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades. *Nature.* 2008. V. 452. P. 301-310. DOI: 10.1038/nature06599.
24. Anastas P., Eghbali N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 301–312. DOI: 10.1039/b918763b.
25. Справочник химика 21: Химия и химическая технология. Доступно по ссылке: <https://chem21.info/info/1584448/> [Дата обращения 11.01.2022].
The Handbook of the chemist 21: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Available at: <https://chem21.info/info/1584448/> [Access date: 11.01.2022].
26. Snyder S.A., Vanderford B.J., Rexing D.J. Trace Analysis of Bromate, Chlorate, Iodate, and Perchlorate in Natural and Bottled Waters. *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 4586–4593. DOI: 10.1021/es047935q.
27. Jasper J.T., Yang Y., Hoffmann M.R. Toxic Byproduct Formation during Electrochemical Treatment of Latrine Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 7111–7119. DOI: 10.1021/acs.est.7b01002.
28. Dutta K., De S. Smart responsive materials for water purification: an overview. *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. N 42. P. 22095–22112. DOI: 10.1039/C7TA07054C.
29. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.* 2007. V. 41. P. 2301–2324. DOI: 10.1016/j.watres.2007.03.012.
30. Lee K.E., Morad N., Teng T.T., Poh B.T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chem. Eng. J.* 2012. V. 203. P. 370–386. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.109.
31. Macczak P., Kaczmarek H., Ziegler-Borowska M. Recent Achievements in Polymer Bio-Based Flocculants for Water Treatment. *Materials.* 2020. V. 13. P. 495. DOI: 10.3390/ma13183951.
32. Sathiyarayanan G., Kiranb G.S., Selvinc J. Synthesis of silver nanoparticles by polysaccharide bioflocculant produced from marine *Bacillus subtilis* MSBN17. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces.* 2013. V. 102. P. 13-20. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2012.07.032.
33. Gao S., Tang G., Hua D., Xiong R., Han J., Jiang S., Zhang Q., Huang C. Stimuli-responsive bio-based polymeric systems and their applications. *J. Mater Chem. B.* 2019. V. 7. P. 709–729. DOI: 10.1039/C8TB02491J.
34. Wei W., Zhu M., Wu S., Shen X., Li S. Stimuli-Responsive Biopolymers: An Inspiration for Synthetic Smart Materials and Their Applications in Self-Controlled Catalysis. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2020. V. 30. P. 69–87. DOI: 10.1007/s10904-019-01382-y.
35. Wei M., Gao Y., Li X., Serpe M.J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 127-143. DOI: 10.1039/C6PY01585A.
36. Hua B., Yang J., Lester J., Deng B. Physico-Chemical Processes. *Water Environ. Res.* 2013. V. 85. N 10. P. 963-991 DOI: 10.2175/106143013X13698672321823.
37. Lee A., Elam J.W., Darling S. Membrane Materials for Water Purification: Design, Development and Application. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2016. 2. P. 17-42. DOI: 10.1039/C5EW00159E.
38. Savage N., Diallo M., Duncan J., Street A., Sustich R. Nanotechnology applications for clean water. William Andrew Publ. 2009. 700 p.
39. Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.* 2013. V. 47. P. 3931-3946. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.058.
40. Sabalanvand S., Hazrati H., Jafarzadeh Y., Jafarizad A., Gharibian S. Investigation of Ag and magnetite nanoparticle effect on the membrane fouling in membrane bioreactor. *Internat. J. Environ. Sci. Technol.* 2021. 18. P. 3407-3418. DOI: 10.1007/s13762-020-03053-9.
41. Zheng X., Shen Z.P., Shi L., Cheng R., Yuan D.H. Photocatalytic Membrane Reactors (PMRs) in Water Treatment: Configurations and Influencing Factors. *Catalysts.* 2017. V. 7. P. 224-254. DOI: 10.3390/catal7080224.
42. Ihsanullah. Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future. *Separat. Purificat. Technol.* 2019. V. 209. P. 307–337. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.043.
43. Fuwada A., Ryub H., Malmstadt N., Kima S. M., Jeon T.J. Biomimetic membranes as potential tools for water purification: Preceding and future avenues. *Desalination.* 2019. V. 458. P. 97-115. DOI: 10.1016/j.desal.2019.02.003.
44. Luo W., Xie M., Song X., Guo W., Ngod H.H., Zhou J.L., Nghiem L.D. Biomimetic aquaporin membranes for osmotic membrane bioreactors: Membrane performance and contaminant removal. *Biores. Technol.* 2018. V. 249. P. 62-68. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.170.
45. Ali I. New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 5073–5091. DOI: 10.1021/cr300133d.
46. Singh N.B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environ. Technol. Innov.* 2018. V. 11. P. 187–240. DOI: 10.1016/j.eti.2018.05.006.
47. Bora T., Dutta J. Applications of Nanotechnology in Wastewater Treatment - A Review. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 14. P. 613–626. DOI: 10.1166/jnn.2014.8898.
48. Кофман В.Я. Наночастицы металлического железа для очистки подземных вод. *Водоснаб. и сан. техника.* 2012. № 12. С. 24-28.
Kofman V.Ya. Nanoparticles of metallic iron for the purifying of the ground water. *Vodosnab. San. Tekhnika.* 2012. N 12. P. 24-28 (in Russian).
49. Ebenezer C.N., Ajibade P.A. Multifunctional Magnetic Oxide Nanoparticle (MNP) Core-Shell: Review of Synthesis, Structural Studies and Application for Wastewater Treatment. *Molecules.* 2020. V. 25. N 4110. P. 1-25. DOI: 10.3390/molecules25184110.
50. Mohammed L., Gomaa H.G., Ragab D., Zhu J. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. *Particuology.* 2017. V. 30. P. 1-14. DOI: 10.1016/j.partic.2016.06.001.
51. Cundy A.B., Hopkinson L., Whitty R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci.Total Environ.* 2008. V. 400. P. 42–51. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.002.

52. **Scaria J., Nidheesh P.V., Kumar M.S.** Synthesis and applications of various bimetallic nanomaterials in water and wastewater treatment. *J. Environ. Manag.* 2020. V. 259. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.110011.
53. **Miklos D., Rem Ch., Jekel M., Linden K., Drewes J., Hübner U.** Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. A critical review. *Water Res.* 2018. V. 139. P. 118-131 DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042.
54. **Dabwan A.H.A., Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Egusa K., Ohta K.** Simultaneous removal of trihalomethanes by bimetallic Ag/Zn: kinetics study. *Front. Chem. Eng. China.* 2010. V. 4. P. 322–327. DOI: 10.1007/s11705-009-0261-y.
55. **Freitas C.M.A.S., Soares O.S.G.P., Orfao J.J.M., Fonseca A.M., Pereira M.F.R., Neves I.C.** Highly efficient reduction of bromate to bromide over mono and bimetallic ZSM5 catalysts. *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4247–4254. DOI: 10.1039/C5GC00777A.
56. **Nie Y., Xing S., Hu C., Qu J.** Efficient removal of toxic pollutants over Fe–Co/ZrO₂ bimetallic catalyst with ozone. *Catal. Lett.* 2012. V. 142. P. 1026–1032. DOI: 10.1007/s10562-012-0849-6.
57. **Cai C., Wang L., Gao H., Hou L., Zhang H.** Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by bimetallic Fe-Co/GAC catalyst for the degradation of Acid Orange 7 in water. *J. Environ. Sci.* 2014. V. 26. P. 1267–1273. DOI: 10.1016/S1001-0742(13)60598-7.
58. **Ray S.S., Gusain R., Kumar N.** Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification. Fundamentals and Applications. A volume in Micro and Nano Technologies. Elsevier. 2020. 406 p. DOI: 10.1016/C2019-0-04201-X.
59. **Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R.** Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* 2015. V. 115. N 11. P. 4744–4822. DOI: 10.1021/cr500304f.
60. **Adorinni S., Cringoli M.C., Perathoner S., Fornasiero P., Marchesan S.** Green Approaches to Carbon Nanostructure-Based Biomaterials. *Appl. Sci.* 2021. V. 11. P. 1-20. DOI: 10.3390/app11062490.
61. **Balasubramanian K., Burghard M.** Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small.* 2005. V. 1. N 2. P. 180–192. DOI: 10.1002/sml.200400118.
62. **Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.** Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Изд. дом «Спектр». 2013. 152 с.
Dyachkova T.P., Tkachew A.G. The methods of functionalization and modification of carbon nanotubes. М.: Изд. дом «Спектр». 2013. 152 p. (in Russian).
63. **Ma L., Dong X., Chen M., Zhu L., Wang C., Yang F., Dong Y.** Fabrication and Water Treatment Application of Carbon Nanotubes (CNTs)-Based Composite Membranes: A Review. *Membranes (Basel).* 2017. V. 7. N 1. DOI: 10.3390/membranes7010016.
64. **Sapurina I.Yu., Shishov M.A., Ivanova V.T.** Sorbents for water purification based on conjugated polymers. *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. N 10. P. 1115-1131. DOI: 10.1070/RCR4955.
65. **Schwegmann H., Feitz A.J., Frimmel F.H.** Influence of the zeta potential on the sorption and toxicity of iron oxide nanoparticles on *S. cerevisiae* and *E. coli*. *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 347. P. 43–48. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.02.028.
66. **Das R., Leo B.F., Murphy F.** The Toxic Truth About Carbon Nanotubes in Water Purification: a Perspective View. *Nanosci. Res. Lett.* 2018. V. 13. N 183. DOI: 10.1186/s11671-018-2589-z.
67. **Pikula K., Zakharenko A., Chaika V., Em I., Nikitina A., Avtomonov E., Tregubenko A., Agoshkov A., Mishakov I., Kuznetsov V., Gusev A., Park S., Golokhvast K.** Toxicity of Carbon, Silicon, and Metal-Based Nanoparticles to Sea Urchin *Strongylocentrotus intermedius*. *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 1825. DOI: 10.3390/nano10091825.
68. **Medvedeva I., Uimin M., Yermakov A., Mysik A., Byzov I., Nabokova T., Gaviko V., Shchegoleva N., Zhakov S., Tsurin V., Linnikov O., Rodina I., Platonov V., Osipov V.** Sedimentation of Fe₃O₄ nanosized magnetic particles in water solution enhanced in a gradient magnetic field. *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. P. 740–750. DOI: 10.1007/s11051-012-0740-9.
69. **Medvedeva I., Bakhteeva Yu., Zhakov S., Revvo A., Byzov I., Uimin M., Yermakov A., Mysik A.** Sedimentation and aggregation of magnetite nanoparticles in water by a gradient magnetic field. *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. N 11. P. 2054. DOI: 10.1007/s11051-013-2054-y.
70. **Medvedeva I., Bakhteeva Yu., Zhakov S., Revvo A., Uimin M., Yermakov A., Byzov I., Mysik A., Shchegoleva N.** Separation of Fe₃O₄ Nanoparticles from Water by Sedimentation in a Gradient Magnetic Field. *J. Water Res. Protect.* 2015. V. 7. N 02. P. 111-118. DOI: 10.4236/jwarp.2015.72009.
71. **Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Uimin M.A., Byzov I.V., Zhakov S.V., Yermakov A.E., Shchegoleva N.N.** Magnetic sedimentation and aggregation of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles in water medium. *Separat. Purificat. Technol.* 2016. V. 159. P. 35–42. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.12.043.
72. **Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Byzov I.V., Zhakov S.V., Uimin M.A., Yermakov A.E.** Speeding up the magnetic sedimentation of surface-modified iron-based nanoparticles. *Separat. Purificat. Technol.* 2017. V. 188. P. 341–347. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.053.
73. **Bakhteeva Iu.A., Medvedeva I.V., Zhakov S.V., Byzov I.V., Filinkova M.S., Uimin M.A., Murzakaev A.M.** Magnetic separation of water suspensions containing TiO₂ photocatalytic nanoparticles. *Separat. Purificat. Technol.* 2021. V. 269. N 118716. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118716.
74. **Oka T., Kanayama H., Tanaka K., Fukuia S., Ogawa T., Sato T., Ooizumi M., Terasawa T., Itoh Y., Yabuno R.** Waste water purification by magnetic separation technique using HTS bulk magnet system. *Physica C: Superconduct.* 2009. V. 469. N 15–20. P. 1849-1852. DOI: 10.1016/j.physc.2009.05.123.
75. **Gupta V.K., Nayak A., Agarwal S.** Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. *Environ. Eng. Res.* 2015. V. 20. N 1. P. 1025-1226. DOI: 10.4491/eer.2015.018.
76. **Политаева Н.А., Атаманюк И.В., Смятская Ю.А., Кузнецова Т.А., Амира Туми, Разговоров П.Б.** К вопросу безотходной технологии использования биомассы микроводорослей *Chlorellasorokiniana* для получения липидов и сорбентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 137-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5795.
77. **Politaeva N.A., Atamanyuk I.V., Smyatskaya Yu.A., Kuznetsova T.A., Toumi A., Razgovorov P.B.** Waste-free technology of chlorella sorokiniana microalgae biomass usage for lipids and sorbents production. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 12. P. 137-143 DOI: 10.6060/ivkkt.20186112.5795.
78. **Aksu Z.** Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Proc. Biochem.* 2005. V. 40. N 3–4. P. 997-1026. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.04.008.
79. **Ahluwalia S.S., Goyal D.** Microbi al and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Biore-sour. Technol.* 2007. V. 98. N 12. P. 2243-2257. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.12.006.

79. **Кофман В.Я.** Новые окислительные технологии очистки воды и сточных вод. Ч. 2. *Водоснаб. и сан. техника*. 2013. № 11. С. 70–77.
Kofman V.Ya. New oxidation technologies of the water and wastewater purification. Part 2. *Vodosnab. San. Tekhnika*. 2013. N 11. P. 70–77 (in Russian).
80. **Deng Y., Zhao R.** Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Rep.* 2015. V. 1. P. 167–176. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z.
81. **Garrido-Cardenas J.A., Esteban-García B., Agüera A., Sánchez-Pérez J.A., Manzano-Agugliaro F.** Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *Int J. Environ Res Public Health*. 2020. V. 17. N 1. P. 1–19. DOI: 10.3390/ijerph17010170.
82. **Krishnan S., Rawindran H., Sinnathambi C.M., Lim J.W.** Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 206. N 1. DOI: 10.1088/1757-899X/206/1/012089.
83. **Mishra N.S., Reddy R., Kuila A., Rani A., Mukherjee P., Nawaz A., Pichiah S.** A Review on Advanced Oxidation Processes for Effective Water Treatment. *Curr. World Environ.* 2017. V. 12. N 3. P. 2577–2641. DOI: 10.12944/CWE.12.3.02.
84. **Mohajerani, Mehrvar M., Ein-Mozaffari F.** An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *Internat. J. Eng. (IJE)*. 2009. V. 3. N 2. P. 120–146.
85. **Rekhate Chh. V., Srivastava J.K.** Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater - A review. *Chem. Eng. J. Adv.* 2020. V. 3. N 100031. DOI: 10.1016/j.ceja.2020.100031.
86. **Dang T.T., Do V.M., Trinh V.T.** Nano-Catalysts in Ozone-Based Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *Curr. Pollution Rep.* 2020. V. 6. P. 217–229. DOI: 10.1007/s40726-020-00147-3.
87. **Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г.** Применение перспективных окислительных процессов для очистки сточных вод, содержащих фармацевтические препараты. *Вестн. технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 20. С. 73–79.
Zhelovitskaya A.V., Dresvyannikov A.F., Chudakova O.G. The use of the promising oxidation processes for the treatment of wastewater containing pharmaceuticals. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2015. V. 18. N 20. P. 73–79 (in Russian).
88. **Abhilasha J., Marazban K., Saima Kh.** Greener and Expedient Approach for the Wastewater Treatment by Fenton and Photo-Fenton Processes: A Review. *Asian J. Chem. Pharm. Sci.* 2016. V. 1. N 1. P. 1–22. DOI: 10.18311/ajcps/2016/6134.
89. **Xu M., Wu C., Zhou Y.** Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment. In: *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*. London, United Kingdom: IntechOpen. 2020. [Online]. DOI: 10.5772/intechopen.90256.
90. **Dey T.** Nanotechnologies for water purification. Boca Raton USA. 2012. 260 p.
91. **Kar P., Shukla K., Jain P., Sathiyam G., Gupta R.K.** Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review. *Nano Mater. Sci.* 2021. V. 3. N 1. P. 25–46. DOI: 10.1016/j.nanoms.2020.11.001.
92. **Yaemsunthorn K., Kobielusz M., Macyk W.** TiO₂ with Tunable Anatase-to-Rutile Nanoparticles Ratios.: How Does the Photoactivity Depend on the Phase Composition and the Nature of Photocatalytic Reaction? *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. N 1. P. 633–643. DOI: 10.1021/acsanm.0c02932.
93. **Molinari R., Argurio P., Szymański K., Darowna D., Mozia S.** Chap. 4. Photocatalytic membrane reactors for wastewater treatment. In: *Curr. Trends Future Develop. (Bio-) Membranes*. 2020. P. 83–116. DOI: 10.1016/b978-0-12-816823-3.00004-6.
94. **Li Q., Kong H., Jia R., Shao J., Yiliang He.** Enhanced catalytic degradation of amoxicillin with TiO₂-Fe₃O₄ composites via a submerged magnetic separation membrane photocatalytic reactor (SMSMPR). *RSC Adv.* 2019. V. 9. N 12538. DOI: 10.1039/C9RA00158A.
95. **Du S., Lian J., Zhang F.** Visible Light-Responsive N-Doped TiO₂ Photocatalysis: Synthesis, Characterizations, and Applications. *Trans. Tianjin Univ.* 2022. V. 28. P. 33–52. DOI: 10.1007/s12209-021-00303-w.
96. **Sescu A.M., Favier L., Lutic D., Soto-Donoso N., Ciobanu G., Harja M.** TiO₂ Doped with Noble Metals as an Efficient Solution for the Photodegradation of Hazardous Organic Water Pollutants at Ambient Conditions. *Water*. 2021. V. 13. N 1. DOI: 10.3390/w13010019.
97. **Gemici B.T., Karel F.B., Karaer F., Koparal A.S.** Water disinfection with advanced methods: Successive and hybrid application of antibacterial column with silver, ultrasound and UV radiation. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2018. V. 16. N 4. P. 4667–4680. DOI: 10.15666/aer/1604_46674680.
98. **Fetyan N.A.H., Salem Attia T.M.** Water purification using ultrasound waves: application and challenges. *Arab J. Basic Appl. Sci.* 2020. V. 27. N 1. P. 194–207. DOI: 10.1080/25765299.2020.1762294.
99. **Mason T.J., Joyce E., Phull S.S., Lorimer J.P.** Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrason. Sonochem.* 2003. V. 10. N 6. P. 319–323. DOI: 10.1016/S1350-4177(03)00102-0.
100. **Joyce E.M., Mason T.J., Lorimer J.P.** Application of UV radiation or electrochemistry in conjunction with power ultrasound for the disinfection of water. *Internat. J. Environ. Pollut.* 2006. V. 27. N 1, 2, 3. P. 222–230. DOI: 10.1504/IJEP.2006.010465.
101. **Oturan M.A., Sires I., Oturan N., Perocheau S., Laborde J.L., Trevin S.** Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 624. N 1–2. P. 329–332. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.08.005.
102. **Попова С.А., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б.** Сонофотохимическое окисление органических загрязнителей в водных растворах с применением персульфата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 105–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6233.
Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Sonophotocatalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solutions using persulfate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 10. P. 105–109 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6233.
103. **Ghaedi M., Hajjati S., Mahmudi Z., Tyagi I., Agarwal S., Maity A., Gupta V.K.** Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes - Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 268. P. 28–37. DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.090.
104. **Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P.** Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 202. P. 217–261. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
105. **Ножевичкова А.Н., Симанькова М.В., Литти Ю.В.** Использование микробного процесса анаэробного окисления аммония (анаммокс) для биотехнологической очистки стоков. *Биотехнология*. 2011. № 5. С. 8–31. DOI: 10.1134/S0003683812080042.

- Nozhevnikova A.N., Simankova M.V., Littl Yu.V.** The use of the microbial process of the anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) for the biotechnological treatment of wastewater. *Biotekhnologiya*. 2011. N 5. P. 8–31 (in Russian). DOI: 10.1134/S0003683812080042.
106. **Hu Z., Lotti T., de Kreuk M., Kleerebezem R., van Loosdrecht M., Kruit J., Jetten M. S., Kartal B.** Nitrogen Removal by a Nitrification-Anammox Bioreactor at Low Temperature. *Appl. Environ. Microbiol.* 2013. V. 79. N 8. P. 2807–2812. DOI: 10.1128/AEM.03987-12.
107. **Щеголькова Н.М., Мойжес О.В., Шашкина П.С.** Фотобиореактор для очистки сточной воды от биогенных элементов и обеззараживания. *Вода: Химия и экология*. 2010. № 1. С. 9-16.
- Shchegolkova N.M., Moyzhes O.V., Shashkina P.S.** Photobioreactor for the wastewater cleansing of biogenic elements and for the disinfection. *Voda: Khimiya Ekologiya*. 2010. N 1. P. 9-16 (in Russian).
108. **Ashok V., Gupta S.K., Shriwastav A.** Photobioreactors for Wastewater Treatment. In: *Application of Microalgae in Wastewater Treatment*. Springer Nature. 2019. P. 383-409. DOI: 10.1007/978-3-030-13913-1_18.
109. **Ngo H.H., Vo H.N.P., Guo W., Bui X.-T., Nguyen P.D., Nguyen T.M.H., Zhang X.** Advances of Photobioreactors in Wastewater Treatment: Engineering Aspects, Applications and Future Perspectives. In: *Water Wastewater Treat. Technol.* 2018. P. 297–329. DOI: 10.1007/978-981-13-3259-3_14.
110. **Mehariya S., Goswami R., Verma P., Lavecchia R., Zorro A.** Integrated Approach for Wastewater Treatment and Biofuel Production in Microalgae Biorefineries. *Energies*. 2021. V. 14. P. 1-26. DOI: 10.3390/en14082282.
111. Fraunhofer IBP. Microalgae a sustainable resource for valuable compounds and energy. Доступно по ссылке: https://www.cbp.fraunhofer.de/content/dam/igb/documents/brochures/nachhaltige-chemie/algen/1703_BR_algen_en.pdf [Дата обращения 29.08.2021].

Поступила в редакцию 25.10.2021

Принята к опубликованию 19.10.2022

Received 25.10.2021

Accepted 19.10.2022