

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 547.68

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ****Павел Германович Мингалёв, Виктория Дмитриевна Дудник, Георгий
Васильевич Лисичкин**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра
химии нефти и органического катализа**Автор, ответственный за переписку:** Павел Германович Мингалёв,
uuk2@mail.ru

Аннотация. Ароматические и в особенности полиароматические углеводороды относятся к одному из распространенных типов антропогенных поллютантов. Процессы их деградации представляют значительный интерес с точки зрения экологии. В статье рассмотрена текущая ситуация по использованию ультразвука в качестве средства, ускоряющего такую деградацию.

Ключевые слова: загрязнение окружающей среды, полиароматические углеводороды, ультразвуковое воздействие, деградация органики

Финансирование. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы химического факультета МГУ «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углерод-содержащего сырья», ЦИТИС № 121031300092-6.

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-6-526-533

Для цитирования: Мингалёв П.Г., Дудник В.Д., Лисичкин Г.В. Окислительная деградация полиароматических углеводородов при ультразвуковом воздействии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 6. С. 526–533.

SCIENTIFIC REVIEW

**OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS
UNDER ULTRASONIC IMPACT****Pavel G. Mingalev, Viktoria D. Dudnik, Georgy V. Lisichkin**

Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis

Corresponding author: Pavel G. Mingalev, uuk2@mail.ru

Abstract. Aromatic and, in peculiar, polyaromatic hydrocarbons are one of the common class of anthropogenic pollutants. Processes of their degradation are of great interest from ecological point of view. The article describes current situation in the use of ultrasound as an instrument, accelerating such degradation.

Keywords: Environmental pollution, polyaromatic hydrocarbons, ultrasonic impact, degradation of organic species

Financial Support. The work was carried out within the framework of the state budget theme of the Chemical Faculty of Moscow State University «Petrochemistry and Catalysis. Rational use of carbon-containing raw materials», CITIS number 121031300092-6.

For citation: Mingalev P.G., Dudnik V.D., Lisichkin G.V. Oxidative Degradation of Polyaromatic Hydrocarbons under Ultrasonic Impact // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 6. S. 526–533.

Полиароматические углеводороды (ПАУ) относятся к одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, они обладают канцерогенной и мутагенной активностью. ПАУ образуются в качестве побочного продукта при сжигании практически любых органических веществ, в частности моторных топлив. Помимо этого, ПАУ входят в состав сточных вод лакокрасочных и текстильных производств, а также предприятий нефтепереработки. Поэтому задача очистки окружающей среды от ПАУ весьма актуальна, исследованиям в этом направлении посвящено много работ, среди которых особый интерес представляют сведения об использовании ультразвукового воздействия на процесс окислительной деструкции ПАУ.

Применение ультразвука для интенсификации химических реакций в растворе основано на явлении акустической кавитации [1]. Кавитация возникает при воздействии ультразвукового поля на жидкость, в результате чего попеременно происходит локальное сжатие и расширение жидкости, в результате образуются колеблющиеся микропузырьки. Пузырьки растут, достигая критического размера, после чего происходит их коллапс [2]. Размер кавитационного пузырька может достигать 100–200 мкм, время его жизни составляет несколько микросекунд [3]. В момент схлопывания кавитационных пузырьков образуются локальные области с давлением порядка 2000 атм. и температурой до 5000 °С. В этих областях могут происходить различные механохимические процессы [4, 5]. Распространение высокоинтенсивной ультразвуковой волны с последующей кавитацией приводит к генерации высокореакционноспособных радикалов – $\text{H}^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$ [6]. Эти радикалы, взаимодействуя с содержащимися в растворе органическими веществами, вызывают деградацию последних. Частота ультразвука, при которой фиксируется процесс кавитации, лежит в интервале от 20 до 1000 кГц.

Прежде чем обсуждать влияние ультразвукового воздействия на процессы окислительной деструкции ПАУ, имеет смысл кратко рассмотреть на нескольких примерах окисление низших ароматических углеводородов в ультразвуковом поле.

Авторами [7] была исследована кинетика окислительной деградации бензола, этилбензола и стирола в водных растворах (концентрации порядка 0,1–1,0 мМ) при воздействии ультразвука частотой 520 кГц. Показано, что реакция имеет первый порядок по углеводороду. Попытка провести корреляцию между константами Генри и параметрами кинетического уравнения показала, что степень

корреляции невысока. Сходные результаты получены в [8] (окисляемые углеводороды – нафталин и фенантрен). Обнаружено, что константа скорости окислительной деструкции растет с увеличением pH раствора. При возрастании температуры до 50 °С скорость реакции растет, затем начинает падать. Природу подобной зависимости авторы не объясняют.

В работе [9] сообщается об окислении различных ароматических углеводородов под воздействием ультразвука. Так, нафталин превращается во фталевую кислоту, антрацен – в антрахинон, а стильбен и стирол – в бензойную кислоту. В качестве окислителя авторы использовали периодат калия, а в качестве переносчика кислорода – присутствующий в каталитических количествах комплекс K_2RuCl_5 . Этот комплекс под действием периодата и ультразвука превращается в смесь тетраоксида рутения и $\text{K}_3(\text{RuO}_3(\text{OH})_2)$, которая восстанавливается углеводородами до исходного пентахлоррутената. Выходы продуктов окисления составляют от 75% (в случае фталевой кислоты) до 94% (в случае бензойной кислоты). Отмечено, что для высоких выходов необходимо присутствие в системе ацетонитрила, роль которого в реакции до конца не ясна. Предполагают, что ацетонитрил стабилизирует переходные степени окисления рутения.

Статья [10] посвящена изучению бромирования ароматики в системе $\text{KBr} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$ под воздействием ультразвука. Обнаружено, что для толуола, *m*- и *p*-ксилола бромирование в основном идет в бензильное положение, продуктов дибромирования не обнаружено, общий выход бромпроизводных составляет от 55 до 95%. В чистом четыреххлористом углероде реакция не идет. В отсутствие бромида калия происходит реакция хлорирования, однако ее выходы не превышают 40%. Ключевой стадией процесса является гомолиз воды, а четыреххлористый углерод становится ловушкой для атомов водорода, не позволяя им рекомбинировать с гидроксильными радикалами.

Таким образом, низшие ароматические углеводороды могут под воздействием ультразвука претерпевать окислительные превращения с образованием нетоксичных соединений (в пределе – углекислого газа и воды).

Задача обезвреживания ПАУ (как существенно более опасных соединений) привлекает значительное внимание исследователей. Так, в работе [11] изучена катализируемая соединениями рутения окислительная деградация ПАУ, ускоряемая с помощью ультразвукового воздействия. В качестве

субстратов были использованы пирен, хризен, дифенил, нафталин, антрацен и фенантрен. Окисление вели в смеси воды, ацетонитрила и хлористого метилена, окислитель – периодат натрия, катализатор – трихлорид рутения. Авторы отмечают, что ультразвук резко сокращает время, необходимое для окисления – оно уменьшается от 12 до 1,5–2 ч. Окисление ПАУ в большинстве случаев приводит к продуктам хиноидной структуры. Показано, что в исследованной системе *in situ* образуется тетраоксид рутения, который и является непосредственным окислителем. Роль периодата натрия сводится к реокислению рутения.

Авторы [12] изучали процесс деградации ПАУ (16 соединений), содержащихся в иле сточных вод текстильного производства. Использование композиции из порошка железа и ЭДТА, подвергавшейся ультразвуковому воздействию на воздухе и представляющей собой аналог системы Фентона, приводит к образованию пероксида водорода. В то же время известно [13], что в системе Фентона органические вещества эффективно деградируют.

Было показано [12], что необходимые для работы фентоновской системы соли железа могут образовываться из порошка металлического железа в присутствии ЭДТА как под воздействием ультразвука (частота 20 кГц), так и без него. Однако в случае ультразвукового воздействия максимально достижимая концентрация железа в растворе примерно вдвое выше, чем в его отсутствие. Концентрация двухвалентного железа и общая концентрация железа в растворе зависят от времени экстремальным образом – на кривой этой зависимости наблюдается максимум. Степень деградации возрастает с увеличением концентрации ЭДТА от 0 до 2 мМ и далее выходит на плато. Аналогичная зависимость наблюдается для порошка железа в системе, выход на плато соответствует 15 г/л (концентрация ЭДТА 0,2 мМ). Через 60 мин реакции концентрация ПАУ в иле падает на 40–50%, она слабо уменьшается по мере увеличения молекулярной массы ПАУ. УЗ-воздействие с мощностью 1,08 Вт/мл повышает этот показатель до 70–80%. Понижение мощности ведет к уменьшению степени деградации, в то время как дальнейшее увеличение практически не меняет ситуацию.

Авторы [12] исследовали pH-зависимость степени деградации при оптимальных значениях других параметров. Обнаружено, что наилучшим образом деградация происходит в слабокислой среде (pH 5–6), снижение pH до 3 ведет к слабому уменьшению степени деградации, а увеличение до 9 – к

ее резкому падению. Последний факт, очевидно, связан с удалением соединений железа из реакционной среды в виде гидроксидов.

Аналогичное исследование проведено в работе [14]. В ней также исследована деградация ПАУ ила отходов текстильных производств. Окислительная система, использованная авторами [14], совпадает с использованной в работе [12]. Однако в [14] обнаружено, что наличие в системе силикат- и гидрофосфат-ионов заметно повышает скорость деградации ПАУ.

Похожая на предыдущие работа была выполнена авторами [15]. В этом случае ПАУ ила сточных вод текстильной фабрики окисляли с помощью традиционного реактива Фентона как с УЗ-воздействием, так и без него. Обнаружено, что в отсутствие реактива Фентона для нафталина и трициклических ПАУ максимальная деградация при ультразвуковом воздействии (20 кГц) достигается при мощности ультразвука 1,44 Вт/мл, для более тяжелых ПАУ – 1,80 Вт/мл. Дальнейшее увеличение мощности не ведет к повышению степени деградации. Наилучшие результаты (около 65%) при pH 3 и 25 °C в течение 30 мин достигнуты для нафталина и пентациклических углеводородов, для три-, тетра и гексациклических она составляет примерно 35–40%.

В случае использования реактива Фентона без ультразвукового воздействия процесс деградации также происходит. Максимальные значения степени деградации достигнуты при одновременном воздействии ультразвука и реактива Фентона, через 30 мин они составляют от 75 до почти 100%. Во всех случаях наиболее эффективно удаляются нафталин и пентациклические ПАУ, хуже всего – тетрациклические. Важную роль играет соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$. Для ПАУ с разным числом циклов оптимальное значение составляет от 1:3 до 1:1, выход за пределы этого интервала не ведет к увеличению степени деградации, а иногда приводит к ее заметному уменьшению. Степень деградации в этом случае составляет от 65 до 90%. Определенное значение имеет также концентрация реактива Фентона. Наилучшие результаты достигнуты при концентрации в 140 мМ, дальнейшее ее увеличение не ведет к повышению эффективности деградации.

Работа [16] посвящена влиянию различных факторов (температуры, концентрации, частоты и мощности ультразвука, наличия посторонних веществ) на процесс ультразвуковой деградации нафталина, аценафтилена и фенантрена. Обнаружено, что при исходной концентрации каждого

УВ в 50 мкг/л (общая концентрация 150 мкг/л) практически полная деградация происходит уже через 30 мин УЗ-воздействия (80 кГц, 150 Вт, 20 °С). Для исходной концентрации 100 мкг/л (общая 300 мкг/л) для этого требуется 60 мин. Уменьшение мощности до 75 Вт понижает степень деградации нафталина до 92%, тогда как фенантрен и аценафтилен при этой мощности деградируют полностью. При мощности 45 Вт через 60 мин нафталин и фенантрен деградируют примерно наполовину, аценафтилен – на три четверти. Уменьшение частоты ультразвука также ведет к уменьшению степени деградации. Так, степень деградации фенантрена и нафталина при 45 кГц, 150 Вт и 20 °С через 60 мин УЗ-воздействия составляет 83–84%, аценафтилена – 96%. Снижение мощности и в этом случае приводит к снижению степени деградации. Повышение температуры реакционной среды ведет к небольшому снижению скорости деградации; авторы связывают этот эффект с особенностями образования кавитационных полостей. Добавление в реакционную среду *n*-бутанола, способного реагировать с гидроксильными радикалами, в концентрации, примерно соответствующей общей концентрации ПАУ, понижает скорость деградации. Присутствие в системе ионов двухвалентного железа также оказывает существенное влияние на скорость деградации ПАУ. Если их концентрация сравнима с концентрацией ПАУ, наблюдается резкий рост скорости деградации. Авторы объясняют это тем, что получающаяся при рекомбинации гидроксильных радикалов перекись водорода в присутствии ионов Fe^{2+} образует систему Фентона, в которой, как известно, окисление органических субстратов протекает весьма эффективно. В то же время при концентрации $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100 г/л скорость деградации существенно ниже, чем в их отсутствие. Вероятно, ионы железа вступают в конкуренцию с ПАУ за гидроксильные радикалы. Интересный эффект наблюдается при введении в систему хлорида натрия (10%). В этом случае у реакции деградации появляется заметный индукционный период. Авторы связывают этот эффект также с особенностями образования кавитационных полостей (вследствие изменения поверхностного натяжения).

Влияние частоты ультразвука на деградацию индивидуальных ПАУ (нафталина, фенантрена, антрацена, пирена и бензо-*k*-флуорантена) в водных растворах изучено в [17]. Обнаружено, что константа скорости процесса деградации

выше в случае высокочастотного ультразвукового воздействия (506 кГц). Она также зависит от давления насыщенного пара, растворимости в воде и константы Генри соответствующего углеводорода. По мере увеличения этих параметров константа скорости деградации возрастает. Авторы [18] полагают, что эта зависимость носит общий характер. Во всех случаях скорость деградации падает в ряду нафталин – фенантрен – антрацен – пирен – бензофлуорантен. Тем не менее при частоте УЗ-воздействия 506 кГц и температуре 20 °С через 40 мин удается достичь 100%-й деградации всех исследованных ПАУ, кроме бензофлуорантена. Для последнего степень деградации составляет около 60%. При частоте ультразвукового воздействия 20 кГц в аналогичных условиях полной деградации удастся достичь только для нафталина. Степень деградации фенантрена, антрацена, пирена и бензофлуорантена в этом случае составляет примерно 80, 75, 60 и 25% соответственно. Автор [17] связывает увеличение эффективности деградации с повышением числа кавитационных полостей в растворе за единицу времени. В этой работе было обнаружено, что основным продуктом деградации исследованных ПАУ является монооксид углерода, в заметно меньшем количестве образуется углекислый газ. Помимо этого, в примерно равных (но меньших по сравнению с углекислым газом) количествах образуются также ацетилен и метан. По мнению автора, это свидетельствует в пользу пиролитического разложения ПАУ в схлопывающихся кавитационных полостях с последующим окислением продуктов пиролиза образующимися там же гидроксильными радикалами. Однако в статье [19] предложен механизм, не включающий стадию пиролиза и подразумевающий только последовательное взаимодействие ПАУ с гидроксильными радикалами. В пользу этого свидетельствует обнаружение в продуктах деградации гидроксированных производных ПАУ [19].

Статья [20] также посвящена исследованию скорости деградации нафталина, фенантрена и пирена в водных растворах в зависимости от частоты ультразвука. Показано, что быстрее всего деградирует фенантрен, а зависимость скорости деградации от частоты носит экстремальный характер для всех трех углеводородов (оптимальная частота 582 кГц).

Влиянию рН на процесс деградации ПАУ под действием ультразвука посвящена работа [21]. В качестве окислителя выступал воздух. Было показано, что уменьшение рН ведет к увеличению

скорости деградации ПАУ; авторы связывают это с изменением значения окислительно-восстановительного потенциала гидроксильных радикалов, образующихся в реакционной среде под действием ультразвука. Так, при pH 2 эта величина составляет 2,7 В, при pH 7 – 1,8 В. Обнаружено также, что в водно-органических средах скорость деградации уменьшается по мере увеличения содержания органического компонента.

Влияние органических примесей на ультразвуковую деградацию ПАУ в водных растворах изучено в [22]. Обнаружено, что в большинстве случаев наличие в воде органических примесей резко снижает скорость деградации ПАУ (обычно в 2–5 раз). Наиболее сильно тормозят реакцию (при одинаковой концентрации) примеси бензойной и гуминовых кислот, а также пентанола. Примесь пентана существенно слабее меняет скорость деградации, в некоторых случаях она даже возрастает. Изучено также влияние степени окисненности воды. Показано, что предварительное продувание кислорода через исследуемый раствор повышает скорость окисления в полтора-два раза.

Близкое по смыслу исследование было принято авторами [23]. Его предметом была деградация ПАУ (антрацен, фенантрен, пирен) в чистой воде, а также в присутствии посторонних органических веществ (бензойная кислота, фульвокислоты) под действием ультразвука. Мощность ультразвука составляла 60 Вт, частота – 20 кГц (ультразвуковая баня). Обнаружено, что в чистой воде фенантрен (10^{-7} М раствор) уже за 5 мин воздействия полностью деградирует. Было найдено, что в чистой воде константы скорости деградации для фенантрена и пирена примерно одинаковы, а для антрацена константа примерно в 2,5 раза выше. Присутствие фульвокислот в концентрации 20 мг/л снижает эти значения в 3,5 раза для антрацена и фенантрена и в 2,5 раза для пирена. Сходным образом действует и бензойная кислота. В природных водах процесс деградации может полностью подавляться. Наиболее вероятным механизмом этого может быть затруднение доступа ПАУ к полостям кавитации. Отмечается, что первичной частицей, образующейся из ПАУ, является, вероятно, катион-радикал.

Изучена зависимость общего количества органических веществ в иле от продолжительности обработки [15]. За первые пять минут это количество увеличивается от 32 до 41–44%. Авторы объясняют это окислением содержащейся в иле органики, увеличением количества карбоксильных групп в ней и последующим взаимодействием этих групп

с содержащимися в иле оксидами алюминия и железа. При этом образуются органические соли этих элементов. Далее общее содержание органических веществ начинает падать, однако его снижение невелико и составляет не более 10% от величины, достигнутой через пять минут (максимальное время воздействия 60 мин). В статье [24], однако, отмечается, что ультразвуковая обработка ила промышленных стоков в некоторых случаях может приводить к повышению концентрации ПАУ в растворе. Авторы связывают это явление с десорбцией ПАУ, прочно адсорбированных на частицах ила под действием ультразвука.

При использовании ультразвукового воздействия для очистки сточных вод от ПАУ можно использовать такие окислители, как озон [25] и пероксид водорода как в чистом виде [26], так и в составе реактива Фентона [27]. Естественно, процесс, использующий ультразвуковое воздействие без дополнительных реагентов, более предпочтителен [28, 29].

В работе [30] изучена модельная система из 16 ПАУ, растворенных в воде (общая концентрация 0,1 ppm), эксперименты проводили на воздухе. Исследованы разные диапазоны излученной энергии и частоты ультразвука. Так, при излученной энергии в 4 Дж/мл легкие ПАУ (до пирена включительно) разлагаются не более чем на 70–75%. Степень деградации более тяжелых ПАУ выше, для всех исследованных ПАУ она составляет до 90%. Авторы показали, что увеличение мощности воздействия не всегда ведет к увеличению степени деградации.

Авторы [31] использовали для исследования деградации восьми ПАУ в водных растворах под действием ультразвука метод твердофазной экстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрией. Концентрация ПАУ изменялась в пределах от 0,1 до 50 мкг/л. Все эксперименты проводили на воздухе. Обнаружено, что при непрерывном озвучивании (80 кГц, 75 Вт электрической мощности) за 3 ч можно добиться как минимум 90%-й деградации исследованных углеводородов. Лучше других разлагаются антрацен и аценафтилен, хуже пирен, однако различие невелико. При условии термостатирования (25 °С) деградация антрацена и аценафтилена за 3 ч достигает 98–99%, а пирена – ~90%. В отсутствие термостатирования для всех исследованных ПАУ деградация за 3 ч составляет практически 100%. В режиме 50%-й скважности (1 мин озвучивания, 1 мин без озвучивания) картина становится существенно более сложной как с термостатированием, так и без него.

В работе [32], также посвященной ультразвуковой деградации ПАУ в водных растворах, изменяемыми параметрами были время озвучивания и амплитуда ультразвуковых колебаний. Наибольшая степень деградации (76%) была достигнута при максимальной амплитуде (114 мкм), однако время эксперимента в этом случае не указано. Дальнейшие эксперименты проводили при этой амплитуде с максимальным временем озвучивания 45 мин. Степень деградации увеличивалась со временем, достигая значения в 59% через 45 мин. Если при тех же условиях систему озонировать, то степень деградации возрастает до 96%; в отсутствие УЗ аналогичное озонирование дает только 73% деградации.

В статье [33] описано обезвреживание отходов нефтехимических производств с помощью анаэробных бактерий, продуцирующих биогаз. Однако ПАУ сильно ингибируют рост бактерий, поэтому авторы рассматривают возможность предварительной деградации ПАУ под действием либо термической (130 °С), либо ультразвуковой (20 кГц, 480 Вт) обработки на протяжении 20 мин. Отмечено, что ультразвук вызывает деградацию ПАУ, однако термическая обработка более эффективна.

Авторы [34] рассматривают процесс экстракции хризена из речного ила с помощью бутилтиофенилбромидом. Обнаружено, что при ультразвуковом воздействии экстракция происходит быстрее, однако и экстрагент, и хризен при этом подвергаются деструкции.

В статье [35] исследовали деградацию фенантрена и пирена, адсорбированных на частицах речного ила, в водной суспензии под воздействием ультразвука. Частота ультразвука составляла 20 кГц, мощность – 430 Вт/л. Было показано, что размер частиц влияет на скорость деградации – для крупных частиц сорбента она выше. Аналогичным образом от размера частиц зависит биодоступность образующихся продуктов. Повышение концентрации суспензии снижает скорость деградации.

Авторы [36] исследовали влияние ультразвуковой обработки загрязненных речных отложений на биодеструкцию продуктов деградации ПАУ (нафталина, фенантрена и пирена). Частота ультразвука 20 кГц при мощности 430 Вт. В зависимости от образца концентрация упомянутых ПАУ составляла от 0 до 560 нмоль/г при общем содержании органического углерода от 2 до 16% (все цифры относятся к сухим образцам). Обнаружено, что общее количество этих ПАУ в иле после

ультразвуковой обработки падает. Сильнее всего деградирует фенантрен, слабее – нафталин. Однако степень деградации невысока, и после 80 мин обработки не превышает 25%.

Существенный интерес представляла также динамика накопления биоразлагаемой фракции продуктов деградации ПАУ. Показано, что количество этих продуктов обычно растет после начала ультразвуковой обработки, но быстро выходит на плато (не более чем через 20 мин). Данные относятся только к фенантрону и пирену, для нафталина ошибка измерения слишком велика (около 40%). В целом, примененный авторами метод выглядит не слишком эффективным. Сходное исследование выполнено автором [37], показано, что адсорбированные ПАУ деградируют хуже, чем растворенные, а ультразвуковое воздействие вызывает десорбцию ПАУ с частиц ила.

Авторами [38] исследована УЗ-деградация ПАУ в сточных водах нефтеперерабатывающих предприятий. Обнаружено, что скорость деградации увеличивается при увеличении концентрации NaCl в растворах. При увеличении концентрации хлорида натрия с 1,5 до 12 г/л степень деградации ПАУ после 150-минутной УЗ-обработки возрастает с 72–78 до 97–99%. Отмечено, что легкие ПАУ в основном деградируют за счет взаимодействия с гидроксильными радикалами, тогда как тяжелые в основном подвергаются пиролизу в схлопывающихся кавитационных полостях. В [39] были исследованы те же объекты, изучена зависимость степени деградации от температуры и концентрации окислителей (растворенный кислород, перекись водорода). Повышение температуры и наличие окислителей способствуют увеличению степени деградации. Наиболее эффективно деградация происходит в присутствии перекиси водорода.

Сходное исследование описано теми же авторами в [40]. Отличие ее содержания от двух предыдущих состоит в том, что деградация водных растворов ПАУ в некоторых случаях происходила в присутствии четыреххлористого углерода (200–1000 мг/л). Это соединение при ультразвуковом воздействии может образовывать активные радикалы ($\text{Cl}^\cdot$, $\text{CCl}_3^\cdot$), а также дихлоркарбен. Эти частицы способны реагировать с ПАУ, вызывая их химические превращения. Показано, что наличие в системе CCl_4 в количестве 600 мг/л (оптимальная концентрация) может увеличивать степень деградации бензо-*к*-флуорантена и бензо-*а*-пирена с 80 до 97% (60 °С, 150 мин УЗ-воздействия). Авторы также обнаружили,

что образующиеся продукты нетоксичны для *Daphnia magna*.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о том, что ультразвуковое воздействие представляет собой полезный инструмент для повышения эффективности деградации ароматических углеводородов, в особенности полиароматических. С помощью ультразвука удаётся очищать даже такие сложные объекты, как илы, загрязнённые ПАУ.

Однозначные выводы о влиянии различных параметров на эффективность деструкции трудно сделать на основании имеющихся данных. Тем не менее, определённые закономерности прослеживаются. Так, увеличение мощности ультразвука в

большинстве случаев ведет к увеличению степени деградации с дальнейшим выходом на плато. Зависимость степени деградации от частоты ультразвука носит экстремальный характер, оптимум находится в области 500–600 кГц. Наличие посторонних веществ обычно оказывает влияние на протекание процесса. Так, присутствие ионов железа оказывает благотворное влияние за счет образования фентоноподобной системы. Неароматическая органика, напротив, ингибирует деградацию, вероятно, за счет конкурентного окисления.

Следует также иметь в виду, что использование более эффективного и экономичного ультразвукового воздействия позволяет исключить механическое перемешивание реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ja'fari M., Ebrahimi S.L., M. R. Khosravi-Nikou M.R. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018. Vol. 40. Part A. P. 955.
2. Mason T.J. // *Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering*. Ellis Horwood Ltd. 1992. P. 43.
3. Kyllönen H.M., Pirkonen P., Nyström M. // *Desalination*. 2005. Vol. 181. P. 319.
4. Yakhontov N.G., Gorbatshevich O.B., Kalinina A.A., Demchenko N.V., Kazakova V.V., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Communications*. 2020. Vol. 30. N 3. P. 336.
5. Safronova E.Y., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B. // *Mendeleev Communications*. 2022. Vol. 32. N 2. P. 224.
6. Tu S.P., Yen T.F. // *Energy and Fuels*. 2000. Vol. 14. N 6. P. 1168.
7. de Visscher A., van Eenoo P., Drijvers D., van Langenhove H. // *J. Physical Chemistry*. 1996. Vol. 100. N 28. P. 11636.
8. Kim I-K., Huang C-P. // *J. Chinese Institute of Engineers*. 2005. Vol. 28. N 7. P. 1107.
9. Shoaib A.G.F. // *J. Molecular Liquids*. 2015. Vol. 206. P. 68.
10. Fujita M., Leveque J.-M., Komatsu N., Kimura T. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. Vol. 27. P. 247.
11. Tabatabaeian K., Mamaghani M., Mahmoodi N.O., Khorshidi A. // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 9. N 3. P. 416.
12. Man X., Ning X., Zou H., Liang J., Sun J., Lu X., Sun J. // *Chemosphere*. 2018. Vol. 191. P. 839.
13. Florton V., Delteil C., Padellec Y., Camel V. // *Chemosphere*. 2005. Vol. 59. N 10. P. 1427.
14. Lai X., Ning X., He Y., Yuan Y., Sun J., Ke Y., Man X. // *Waste Management*. 2019. Vol. 85. P. 548.
15. Lin M., Ning X., An T., Zhang J., Chen C., Ke Y., Wang Y., Zhang Y., Sun J., Liu J. // *J. Hazardous Materials*. 2016. Vol. 307. P. 7.
16. Psillakis E., Goula G., Kalogerakis N., Mantzavinos D. // *J. Hazardous Materials*. 2004. Vol. 108. N 1–2. P. 95.
17. David B. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009. Vol. 16. N 2. P. 260.
18. Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I.G. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. Vol. 29. N 3. P. 167.
19. Wheat P.E., Tumeo M.A. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 1997. Vol. 4. N 1. P. 55.
20. Manariotis I.D., Karapanagioti H.K., Chrysikopoulos C.V. // *Water Research*. 2011. Vol. 45. N 8. P. 2587.
21. Park J.K., Hong S.W., Chang W.S. // *Environmental Technology*. 2000. Vol. 21. N 11. P. 1317.
22. Laughrey Z., Bear E., Jones R., Tarr M.A. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2001. Vol. 8. N 4. P. 353.
23. Taylor E. Jr., Cook B.B., Tarr M.A. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 1999. Vol. 6. N 4. P. 175.
24. Oh J-Y., Choi S-D., Kwon H-O., Lee S-E. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016. Vol. 33. P. 61.
25. Lifka J., Ondruschka B., Hofmann J. // *Engineering in Life Sciences*. 2003. Vol. 3. N 6. P. 253.
26. Krishnan S., Ravindran H., Sinnathambi C.M., Lim J.W. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 206. P. 012089.
27. Babuponnusami A., Muthukumar K. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2. N 1. P. 557.
28. Chowdhury P., Viraraghavan T. // *Science of the Total Environment*. 2009. Vol. 407. N 8. P. 2474.
29. Thangavadivel K., Mallavaparu M., Mudhoo A., Naidu R. // *Degradation of Organic Pollutants Using Ultrasound*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 2012.
30. Ghasemi N., Gbeddy G., Egodawatta P., Zare F., Goonetilleke A. // *Water and Environmental Journal*. 2020. Vol. 34. N S1. P. 425.
31. Psillakis E., Ntelekos A., Mantzavinos D., Nikolopoulos E., Kalogerakis N. // *J. Environmental Monitoring*. 2003. Vol. 5. N 1. P. 135.
32. Copik J., Kudlek E., Dudziak M. // *Environmental Science Proceedings*. 2021. Vol. 9. N 1. P. 4.
33. Zhou J., Xu W., Wong J.W.C., Yong X., Yan B., Zhang X., Jia H. // *PLoS ONE*. 2015. Vol. 10. P. e0136162.
34. Schiel M.A., Domini C.E., Chopa A.B., Silbestri G.F. // *Arabian J. Chemistry*. 2019. Vol. 12. N 8. P. 4982.

35. Na S., Wei Z., Pee G.Y., Hwang Y.S., Weavers L.K. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. Vol. 68. P. 105203.
36. Pee G.Y., Na S., Wei Z., Weavers L.K. // *Chemosphere*. 2015. Vol. 122. P. 265.
37. Pee G.Y. // *ProQuest Dissertations and Theses*. 2008. Vol. 185.
38. Sponza D.T., Oztekin R. // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. N 22. P. 8639.
39. Sponza D.T., Oztekin R. // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162. N 1. P. 142.
40. Sponza D.T., Oztekin R. // *Separation and Purification Technology*. 2011. Vol. 77. N 3. P. 301.

Информация об авторах

Павел Германович Мингалёв – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (uuk2@mail.ru);

Виктория Дмитриевна Дудник – магистрант кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (viktoriya942303@gmail.com);

Георгий Васильевич Лисичкин – глав. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук (lisich@petrol.chem.msu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 18.08.2023;
одобрена после рецензирования 22.08.2023;
принята к публикации 16.03.2024.