

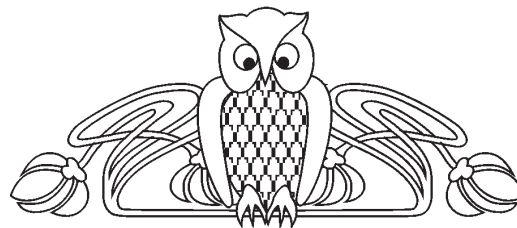


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 275–281
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 275–281
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-275-281>

Научная статья
УДК 544.433:542.943-92:628.316.12

Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида



Н. А. Иванцова ✉, Е. Н. Кузин, А. А. Чурина

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Иванцова Наталья Андреевна, кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии, ivantsova.n.a@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4117-072X>

Кузин Евгений Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, e.n.kuzin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2579-3900>

Чурина Алина Антоновна, студент 3-го года обучения кафедры промышленной экологии, linachurina@yandex.ru

Аннотация. Промышленное развитие приводит к росту количества стойких и высокотоксичных органических соединений, таких как фенол и формальдегид. Химические процессы окисления (в частности фотоокисление) широко используются для водоподготовки и водоочистки сточных и подземных вод. В рамках проделанной работы проведена оценка возможности применения фотокатализа для доочистки сточных вод от фенола, формальдегида и их смеси. Исследованы процессы фотоокисления формальдегида, фенола и их смеси в водной среде при индивидуальном и совместном воздействии ультрафиолетового излучения и титанилсульфата. Определена высокая эффективность (до 90%) фотокаталитической доочистки сточных вод, содержащих фенол и формальдегид. Установлено, что ультрафиолетовая обработка воды в статических условиях позволяет существенно снизить концентрации фенола и формальдегида до значений норматива сброса в городской водоканал. Доказано, что введение микродобавок титанилсульфата (гомогенный фотокаталитический процесс) позволяет интенсифицировать процесс окисления, при этом добавка соединений титана(IV) ввиду своей химической инертности не будет оказывать токсического действия на биоценоз активного ила. Качественно определены возможные промежуточные продукты фотоокислительной деструкции фенола и формальдегида. Получены кинетические зависимости окисления фенола, формальдегида и их смеси, которые позволяют в дальнейшем масштабировать процесс фотодеструкции с введением в систему гомогенных катализаторов для промышленных объектов. Предлагаемый метод доочистки включен в справочник наилучших доступных технологий и будет способствовать повышению экологической и производственной безопасности.

Ключевые слова: фотокаталитическая деструкция, окисление, соединения титана(IV), фенол, формальдегид

Для цитирования: Иванцова Н. А., Кузин Е. Н., Чурина А. А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 275–281. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-275-281>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Photocatalytic water purification from phenol and formaldehyde

N. A. Ivantsova ✉, E. N. Kuzin, A. A. Churina

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Sq., Moscow 125047, Russia

Natalya A. Ivantsova, ivantsova.n.a@muctr.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4117-072X>

Evgeniy N. Kuzin, e.n.kuzin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2579-3900>

Alina A. Churina, linachurina@yandex.ru

Abstract. Industrial development leads to an increasing number of persistent and highly toxic organic compounds such as phenol and formaldehyde. Chemical oxidation processes (in particular, photooxidation) are widely used for water treatment and wastewater and groundwater treatment. As part of the work done, an assessment of the possibility of using photocatalysis for post-treatment of wastewater from phenol, formaldehyde, and their mixtures has been carried out. The processes of photooxidation of formaldehyde, phenol and their mixtures in an aqueous medium under the individual and combined effects of ultraviolet radiation and titanil sulfate have been studied. The high efficiency (up to 90%) of photocatalytic post-treatment of wastewater containing phenol and formaldehyde has been determined. It has been



established that ultraviolet water treatment under static conditions can significantly reduce the concentrations of phenol and formaldehyde to the values of the discharge standard into the city water canal. It has been proven that the introduction of titanil sulfate microadditives (homogeneous photocatalytic process) makes it possible to intensify the oxidation process, while the addition of titanium(IV) compounds, due to its chemical inertness, will not have a toxic effect on the activated sludge biocenosis. Possible intermediate products of photooxidative degradation of phenol and formaldehyde are qualitatively determined. The kinetic dependences of the oxidation of phenol, formaldehyde and their mixtures are obtained, which allow further scaling up the process of photodegradation with the introduction of homogeneous catalysts for industrial facilities into the system. The proposed post-treatment method is included in the Best Available Techniques directory and will improve environmental and industrial safety.

Keywords: photocatalytic destruction, oxidation, titanium(IV) compounds, phenol, formaldehyde

For citation: Ivantsova N. A., Kuzin E. N., Churina A. A. Photocatalytic water purification from phenol and formaldehyde. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 275–281 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-275-281>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Основным источником загрязнения гидросферы является антропогенная деятельность человека, в частности, сточные воды, образующиеся при различных видах промышленных производств. Частным побочным результатом хозяйственной деятельности человека является попадание в сточные воды органических экотоксикантов, таких как фенолы и альдегиды. Фенолы и формальдегидсодержащие стоки образуются при производстве фенолформальдегидных смол, в металлургической промышленности (в частности, для реализации процесса фасонного литья используют формовочно-стержневые смеси на основе песка, глины, формовочных и связующих добавок, а также антипригарных покрытий [1–4], где вяжущими (модифицирующими) добавками могут выступать полиэфирные смолы, силикаты натрия (жидкое стекло), фенолформальдегид или фосфатсодержащие соединения [2–4]), при производстве строительных теплоизолирующих материалов [5], деревообрабатывающих производствах и прочее.

Фенолформальдегидные смолы/смеси (ФФС) имеют широкое применение в различных производствах химической отрасли. Источниками образования сточных вод при производстве ФФС является реакционная вода, вода со стадии отделения надсмольной воды от смолы и сушки смолы, а также мойка оборудования. Количество сточных вод увеличивается при промывке таких смол. Также фасонное литье сопровождается образованием значительных объемов сточных вод, загрязненных дисперсными частицами (оксиды кремния, металлы) и компонентами связующими добавок (фосфаты, силикаты или ФФС). После удаления механических примесей данная вода может быть возвращена в производственный цикл [6], однако ввиду сложности организации процесса очистки сточные воды после предварительного отстаивания сбрасывают в городской

коллектор. Сброс даже абсолютно прозрачной воды, содержащей растворенные органические соединения (особенно суперэтоксикантов – фенола и формальдегида), в канализацию строго воспрещен и регламентируется жесткими нормами, ввиду угнетающего действия указанных органических веществ на симбиоз активного ила городских сооружений глубокой биологической очистки.

Обычно для доочистки подобных сточных вод применяют различные физико-химические методы [7], сорбционные или окислительные методы (озонирование, окисление гипохлоритом и пр.) [8–13], однако данные методы характеризуются сложной аппаратной схемой и не всегда подходят для больших объемов подаваемой на очистку воды. В настоящее время интерес представляют новые усовершенствованные окислительные технологии (AOPs процессы – Advanced Oxidation Processes), в частности фотокаталитические процессы, которые не уступают современным широко известным физико-химическим методам [14–16]. Фотокатализ – это ускорение химической реакции за счет взаимодействия специального вещества – фотокатализатора – с падающим светом. Некоторые фотокатализаторы при поглощении света способствуют окислению органических веществ, что используется для очистки сточных вод.

Актуальность данной работы обусловлена в первую очередь постоянно ужесточающимися требованиями к сбросу сточных вод в городской коллектор, а также общемировой тенденцией к переходу на малоотходные (замкнутые) производственные циклы.

Основной целью данной работы являлась оценка возможности применения методов фотоокислительной деструкции в присутствии гомогенных катализаторов на основе водорастворимых соединений титана(IV) для доочистки сточных вод, содержащих фенолы и формальдегиды.



Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- оценка возможности использования титанилсульфата в процессах фотокаталитической очистки индивидуальных соединений – фенола и формальдегида;
- оценка эффективности совместной окислительной деструкции фенола, формальдегида в их смеси в водных растворах;
- определение на качественном уровне возможных продуктов фотоокисления.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны модельные водные растворы формальдегида (CH₂O), фенола (C₆H₅OH) и их смесь (ФФС).

Определение содержания формальдегида и фенола проводили на портативном спектрофотометре DR 2800 (HACH USA). Определение содержания фенола в исследуемой воде проводили фотоколориметрическим методом с применением 4-аминоантипирина [17]. Выполнение измерений массовой концентрации формальдегида фотометрическим методом основано на отгонке его из пробы воды с водяным паром и последующем взаимодействии с ацетилацетоном в присутствии ионов аммония с образованием окрашенного в желтый цвет продукта реакции [18]. Для идентификации продуктов окислительной деструкции на качественном уровне были проведены измерения коэффициента пропускания (A) растворов с использованием спектрофотометра GBC Cintra 303, выполненные на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева.

В растворе ФФС концентрация по фенолу составляла 2,8 мг/л (0,030 ммоль/л) и 250 мг/л (2,66 ммоль/л), по формальдегиду – 0,5 мг/л (0,017 ммоль/л) и 80 мг/л (2,67 ммоль/л). Исходная концентрация индивидуального раствора фенола составляла 5,4 мг/л (0,057 ммоль/л), формальдегида – 1,05 мг/л (0,035 ммоль/л).

Исследования по окислительной деструкции фенола, формальдегида и ФФС проводили на лабораторной установке в статических условиях, принципиальная схема, которой представлена на рис. 1.

В качестве источника УФ использовали ртутно-кварцевую лампу низкого давления типа ДРБ-8 (D 16 мм, L 300 мм; λ = 254 нм). Облучаемые растворы в установке помещали в кварцевые пробирки объемом 60 мл каждая, расположенных на расстоянии 40 мм от оси

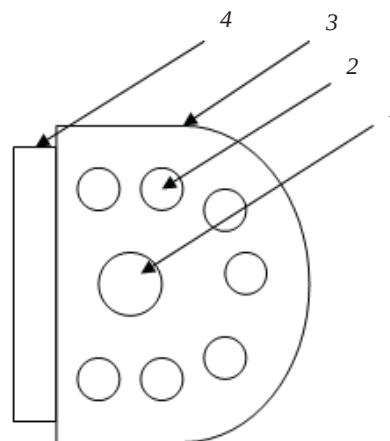


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (вид сверху): 1 – УФ-лампа; 2 – кварцевая пробирка; 3 – корпус; 4 – блок питания

Fig. 1. Experimental setup diagram (top view): 1 – UV lamp; 2 – quartz tube; 3 – housing; 4 – power supply

лампы. Время контакта с зоной облучения (t, мин) варьировали в диапазоне от 0–90 мин.

Фотоокисление исследуемых водных растворов проводили:

- 1) при введении микродобавок серной кислоты (1:1) – метод УФ/H₂SO₄;
- 2) в присутствии водорастворимых соединений титана(IV) (производства Sigma-Aldrich, USA), полученного путем растворения титанилсульфата в серной кислоте – метод УФ/TiOSO₄.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе экспериментов проводили фотоокисление индивидуальных компонентов в составе модельной смеси. Полученные для фенола, формальдегида и ФФС данные представлены в табл. 1, 2 и 3 соответственно. Время УФ-обработки во всех случаях было 90 мин.

Таблица 1 / Table 1

Концентрации (мг/л) соединений в растворе фенола после фотоокисления
Concentrations (mg/l) of compounds in phenol solution after photooxidation

Метод фотоокисления / Photo-oxidation method	Фенол / Phenol	Формальдегид / Formaldehyde
Исходный раствор / Initial solution	5,45	–
После УФ/H ₂ SO ₄ / After UV/H ₂ SO ₄	1,82	0,11
После УФ/TiOSO ₄ / After UV/TiOSO ₄	1,70	0,09



Таблица 2 / Table 2

Концентрации (мг/л) соединений в растворе формальдегида после фотоокисления
Concentrations (mg/l) of compounds in formaldehyde solution after photooxidation

Метод фотоокисления / Photo-oxidation method	Формальдегид / Formaldehyde	Фенол / Phenol
Исходный раствор / Initial solution	1,05	–
После УФ/H ₂ SO ₄ / After UV/H ₂ SO ₄	0,86	–
После УФ/TiOSO ₄ / After UV/TiOSO ₄	0,65	–

Таблица 3 / Table 3

Концентрации (мг/л) соединений в растворе ФФС после фотоокисления
Concentrations (mg/l) of compounds in the FFM (phenol-formaldehyde mixture) solution after photooxidation

Метод фотоокисления / Photo-oxidation method	Фенол / Phenol	Формальдегид / Formaldehyde
Исходный раствор / Initial solution	2,75	0,50
После УФ/H ₂ SO ₄ / After UV/H ₂ SO ₄	0,61	0,54
После УФ/TiOSO ₄ / After UV/TiOSO ₄	0,53	0,30

Экспериментально установлено (см. табл. 1–3), что концентрации фенола и формальдегида при УФ-обработке в присутствии титанилсульфата(IV) ниже, чем при индивидуальном воздействии УФ-излучения (метод УФ/H₂SO₄). Эффективность очистки (%) по основным определяемым соединениям в обрабатываемых растворах ФФС, фенола и формальдегида представлена на диаграмме (рис. 2).

Из данных диаграммы видно, что добавка водорастворимых соединений титана(IV) позволяет в значительной мере интенсифицировать процессы фотоокисления.

На рис. 3 представлены кинетические данные по фотоокислению ФФС в присутствии соединений титана(IV), при концентрациях фенола и формальдегида 5–6 мг/л.

Установлено (см. рис. 3), что концентрация фенола в смеси экспоненциально снижается, в то время как концентрация формальдегида практически не меняется. Данный факт связан, вероятно, с тем, что окисление фенола до простых соединений (диоксид углерода и вода) всегда происходит через образование промежуточных продуктов, в частности, формальдегида. Таким

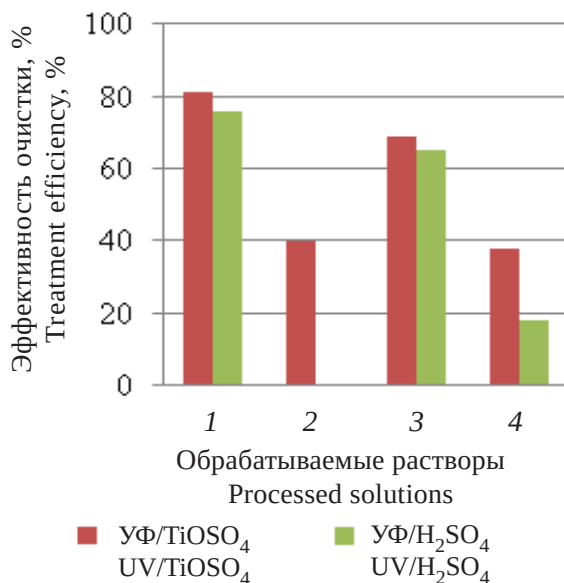


Рис. 2. Эффективность очистки (%) по фенолу (1, 3) и формальдегиду (2, 4) при фотоокислении раствора: 1, 2 – ФФС; 3 – фенола; 4 – формальдегида (цвет online)

Fig. 2. Treatment efficiency (%) for phenol (1, 3) and formaldehyde (2, 4) during photooxidation: 1, 2 – FFM solution; 3 – phenol solution; 4 – formaldehyde solution (color online)

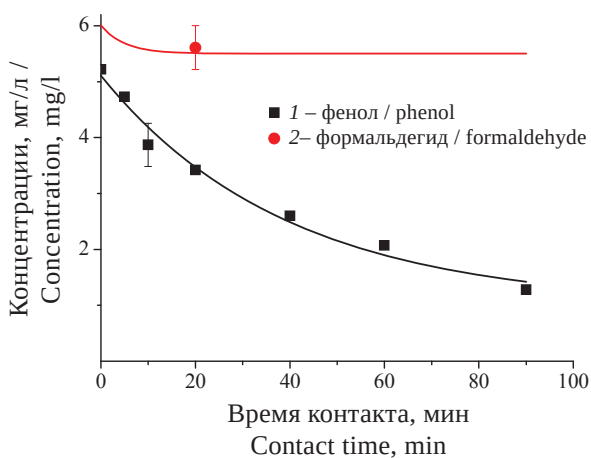


Рис. 3. Снижение концентрации фенола (1), формальдегида (2) при фотоокислении ФФС методом УФ/TiOSO₄
Fig. 3. Decrease in the concentration of phenol (1), formaldehyde (2) during photooxidation of FFM by UV/TiOSO₄

образом, с течением времени концентрация формальдегида при заданных условиях проведения эксперимента не менялась в пределах погрешности эксперимента.

С помощью спектрофотометра GBC Cintra 303 в диапазоне длин волн $\lambda = 190\text{--}300$ нм были проведены измерения коэффициента пропускания (A) растворов ФФС (концентрация фенола составляла – 250 мг/л, формальдегида –



80 мг/л) до и после УФ-обработки (рис. 4). На качественном уровне можно определить, что при высоких концентрациях формальдегида и фенола в их смеси с течением времени фотоокисления

происходит увеличение пиков в области длин волн, отвечающих за фенольную ($\lambda = 265$ нм) и формальдегидную ($\lambda \sim 220$ нм) группы независимо от метода обработки.

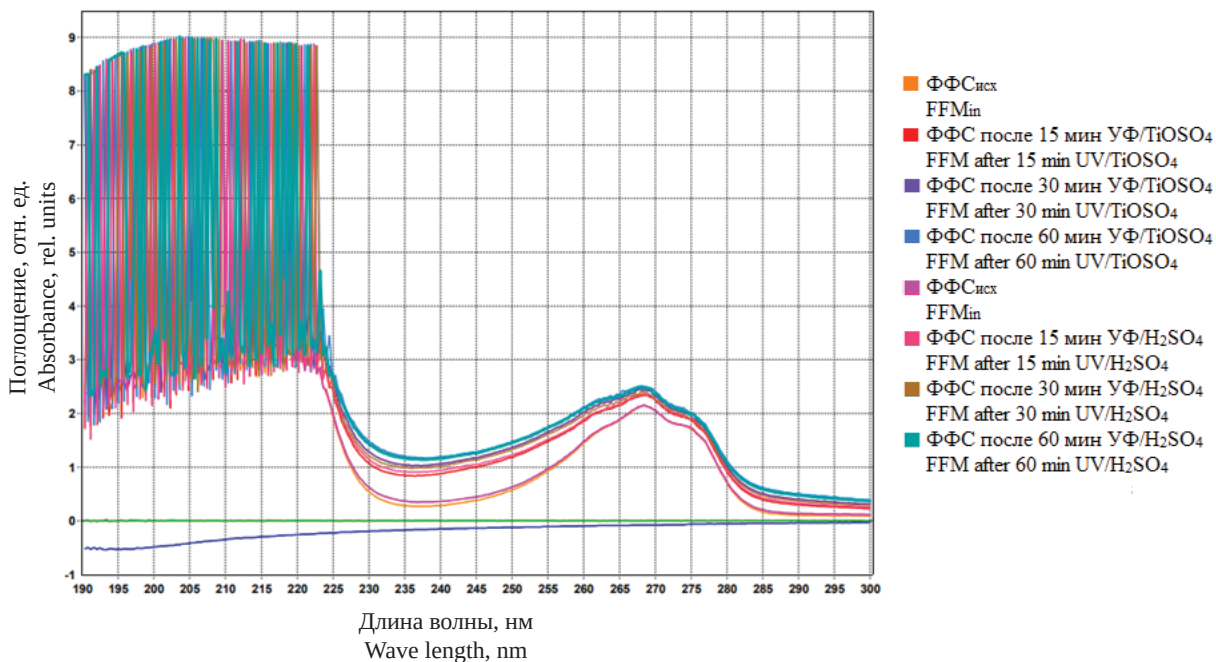


Рис. 4. Электронные спектры раствора фенола и формальдегида в их смеси (цвет online)
Fig. 4. Electronic spectra of a solution of phenol and formaldehyde in their mixture (color online)

В первую очередь, вероятно, это связано с тем, что при взаимодействии фенола и формальдегида, взятых в количествах, близких к эквивалентным, или при избытке формальдегида, возможно образование продуктов поликонденсации (например, резола). Таким образом, остатки фенола и формальдегида чередуются в полимерные цепи, где на первом этапе происходит присоединение молекулы формальдегида, за счет двойной связи формальдегида, и карбонильная группа формальдегида превращается в спиртовую и на втором – спиртовая группа замещается на новый фенильный остаток. Также не исключено, что не происходит полной деструкции исходных соединений и возможно реакции проходят через стадии промежуточных продуктов (например, гидрохинон, резорцин, пирокатехин и др.) [19], регистрируемые в данной области длин волн. Возрастание концентрации формальдегида после фотоокисления возможно, так как он является одним из продуктов окисления фенола, что было исследовано в работах [20, 21].

Установлено, что при увеличении времени фотоокисления методом УФ/TiOSO₄ происходит максимально полная деструкция исходных компонентов, так как наблюдаются максимальные

пики в области длин волн 265 нм, характерные для промежуточных продуктов (кислот/альдегидов/спиртов и пр.).

Заключение

В рамках исследования проведена оценка возможности использования фотокаталитической деструкции для доочистки воды от индивидуальных загрязнителей – фенола, формальдегида и их смеси (ФФС). Впервые установлено, что применение водорастворимых соединений титана(IV) (гомогенный катализ) по своей эффективности не уступает традиционному гетерогенному катализу с использованием диоксида титана. Доказано, что применение фотокаталитического окисления в присутствии титанилсульфата в сравнении с фотоокислением позволяет дополнительно повысить эффективность деструкции по фенолу в среднем на 7% и формальдегиду на 20%. По результатам лабораторных исследований можно сделать вывод, что фотокаталитическое окисление является высокоперспективным методом доочистки сточных вод.

На основании полученных данных можно сделать предположение о перспективности применения предлагаемого метода для доочистки



промышленных сточных вод, содержащих фенолы и формальдегиды, однако данный вопрос требует дальнейшего изучения, проработки деталей и тщательной эколого-экономической оценки.

Полученные в результате эксперимента данные переданы непосредственному заказчику исследований и легли в основу для проектирования системы водоочистки с использованием оборудования фирмы Enviolet® (Германия). Применение методов фотокаталитической деструкции в присутствии гомогенного катализатора на современном европейском оборудовании позволит не только повысить экологизацию производства, но и сделать шаг к внедрению наилучших доступных технологий на территории Российской Федерации.

Список литературы

1. Герасимов С. П., Титов А. Ю., Палачев В. А., Коновалов А. Н. Технология получения художественных отливок в формы из холоднотвердеющих смесей с облицовочным керамическим слоем // Цветные металлы. 2015. № 10. С. 8–12. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.10.01>
2. Илларионов И. Е. Научные основы разработки стержневых и формовочных смесей на основе неорганических фосфатных связующих и порошкообразных отвердителей // Литейщик России. 2016. № 1. С. 16–27.
3. Евлампиев А. А., Чернышев Е. А., Григорьев Л. П. Опыт освоения Alfa-set-процесса // Литейное производство. 2011. № 5. С. 17–18.
4. Багазеев В. К., Валиев Н. Г., Симисинов Д. И. Физико-механическое обоснование гидравлического разрушения пород при скважинно-гидравлической разработке россыпных месторождений // Горный журнал. 2015. № 12. С. 25–27. <https://doi.org/10.17580/gzh.2015.12.05>
5. Дряхлов В. А., Алмазова Г. А., Шайхиев И. Г. Очистка ливневых сточных вод от фенола и формальдегида // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 6. С. 186–188.
6. Венцель А. В., Кибирев В. И., Кузнецов А. Ю., Турьянский Б. В. Повышение производительности системы оборотного водоснабжения ОАО «Карельский окатыш» // Обогащение руд. 2008. № 2. С. 35–37.
7. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment // CIS Iron and Steel Review. 2020. Vol. 20, № 2. P. 66–69. <https://doi.org/10.17580/cisivr.2020.02.14>
8. Prieto-Rodriguez L., Oller I., Klamerth N., Aguera A., Rodriguez E. M., Malato S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents // Water Research. 2013. Vol. 47, № 4. P. 1521–1528. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012/11.002>
9. Oller S. Malato, Sanchez-Perez J. A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review // Science of the Total Environment. 2011. Vol. 409, № 20. P. 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
10. Schilter D. Phenol oxidation causes complications // Nature Reviews Chemistry. 2018. Vol. 2. P. 1–2. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0129>
11. Villegas L. G. C., Mashhadi N., Chen M. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater // Current Pollution Reports. 2016. Vol. 2. P. 157–167. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
12. Vipin S., Varun G., Paramvir S., Alok G. Abatement of formaldehyde with photocatalytic and catalytic oxidation: a review // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2021. Vol. 19, № 1. P. 1–29. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0003>
13. Jingjing Pei, Jianshun S. Zhang. Critical review of catalytic oxidization and chemisorption methods for indoor formaldehyde removal // HVAC and R Research. 2011. Vol. 17, № 4. P. 476–503. <https://doi.org/10.1080/10789669.2011.587587>
14. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Moon I. S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review) // Korean Journal of Chemical Engineering. 2008. Vol. 25. P. 64–72. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8>
15. Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2000. Vol. 1, № 1. P. 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
16. Устинова М. Н., Жунусов Н. С. Деструкция действующего вещества тетрациклина под действием УФ-облучения // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 3. С. 246–253. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-246-253>
17. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
18. ПНД Ф 14.1;2.97-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных и очищенных сточных вод. М.: Изд-во стандартов, 1997. 11 с.
19. Alnaizy R., Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds // Advances in Environmental Research. 2000. Vol. 4. P. 233–244. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00024-1)
20. Иванцова Н. А., Паничева Д. А., Кузнецов О. Ю. Окислительная деструкция фенола в водной среде при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54, № 1. С. 13–18. <https://doi.org/10.31857/S0023119320010076>
21. Иванцова Н. А. Фотоокислительная деструкция формальдегида в водной среде // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55, № 3. С. 215–218. <https://doi.org/10.31857/S0023119321030050>



References

1. Gerasimov S. P., Titov A. Yu., Palachev V. A., Konovalov A. N. Technology for obtaining artistic castings into molds from cold-hardening mixtures with a ceramic facing layer. *Non-ferrous Metals*, 2015, no. 10, pp. 8–12 (in Russian). <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.10.01>
2. Illarionov I. E. Scientific foundations of the development of core and molding mixtures based on inorganic phosphate binders and powdered hardeners. *The Caster of Russia*, 2016, no. 1, pp. 16–27 (in Russian).
3. Evlampiev A. A., Chernyshev E. A., Grigor'ev L. P. Experience in mastering the Alfa-set process. *Foundry Production*, 2011, no. 5, pp. 17–18 (in Russian).
4. Bagazeev V. K., Valiev N. G., Simisinov D. I. Physico-mechanical substantiation of hydraulic destruction of rocks during borehole-hydraulic development of placer deposits. *Mining Journal*, 2015, no. 12, pp. 25–27 (in Russian). <https://doi.org/10.17580/gzh.2015.12.05>
5. Dryahlov V. A., Almazova G. A., Shajhiev I. G. Storm-water wastewater treatment from phenol and formaldehyde. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2014, vol. 17, no. 6, pp. 186–188 (in Russian).
6. Venckel A. V., Kibirev V. I., Kuznecov A. Yu., Turyanskiy B. V. Improving the productivity of the circulating water supply system of JSC “Karelian okatysh”. *Ore Enrichment*, 2008, no. 2, pp. 35–37 (in Russian).
7. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment. *CIS Iron and Steel Review*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 66–69. <https://doi.org/10.17580/cisisr.2020.02.14>
8. Prieto-Rodriguez L., Oller I., Klammerth N., Aguera A., Rodriguez E. M., Malato S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 4, pp. 1521–1528. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012/11.002>
9. Oller S., Malato S., Sanchez-Perez J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review. *Science of the Total Environment*, 2011, vol. 409, no. 20, pp. 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
10. Schilter D. Phenol oxidation causes complications. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, vol. 2, pp. 1–2. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0129>
11. Villegas L. G. C., Mashhadi N., Chen M. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. *Current Pollution Reports*, 2016, vol. 2, pp. 157–167. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
12. Vipin S., Varun G., Paramvir S., Alok G. Abatement of formaldehyde with photocatalytic and catalytic oxidation: a review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2021, vol. 19, no. 1, pp. 1–29. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0003>
13. Jingjing Pei, Jianshun S. Zhang. Critical review of catalytic oxidization and chemisorption methods for indoor formaldehyde removal. *HVAC and R Research*, 2011, vol. 17, no. 4, pp. 476–503. <https://doi.org/10.1080/10789669.2011.587587>
14. Thiruvenkatachari R., Vigneswaran S., Moon I. S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, vol. 25, pp. 64–72. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8>
15. Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, vol. 1, no. 1, pp. 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
16. Ustinova M. N., Zhunusov N. S. Destruction of the active substance tetracycline under the action of UV irradiation. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 3, pp. 246–253 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-246-253>
17. Lure Y. Y. *Analiticheskaya himiya promyshlennykh stochnykh vod*. [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 448 p. (in Russian).
18. PND F 14.1;2.97-97. *Kolichestvennyi khimicheskii analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi kontsentratsii formal'degida v probakh prirodnnykh i ochishchennykh stochnykh vod* [Quantitative chemical analysis of waters. Methodology for measuring the mass concentration of formaldehyde in samples of natural and treated wastewater]. Moscow, Izd-vo Standartov, 1997. 11 p. (in Russian).
19. Alnaizy R., Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 2000, vol. 4, pp. 233–244. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(00)00024-1)
20. Ivantsova N. A., Panicheva D. A., Kuznetsov O. Y. Oxidative degradation of phenol in aqueous solution by cotreatment with UV radiation and hydrogen peroxide. *High Energy Chemistry*, 2020, vol. 54, no. 1, pp. 10–14 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0023119320010076>
21. Ivantsova N. A. Photooxidative degradation of formaldehyde in aqueous medium. *High Energy Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 3, pp. 212–215 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0023119321030050>

Поступила в редакцию 25.02.2022; одобрена после рецензирования 19.03.2022; принята к публикации 14.04.2022
The article was submitted 25.02.2022; approved after reviewing 19.03.2022; accepted for publication 14.04.2022