

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА MnFe_2O_4 /ЦЕЛЛЮЛОЗА

В.В. Гуровский, А.А. Перебейнос, Т.И. Мищенко, К.В. Трегубова, Н.В. Громов

Виктор Владимирович Гуровский (ORCID 0000-0001-6297-8547), Алина Александровна Перебейнос (ORCID 0009-0001-8624-8079), Татьяна Ивановна Мищенко (ORCID 0009-0009-2939-1491), Карина Витальевна Трегубова (ORCID 0009-0005-2722-6506), Николай Владимирович Громов (ORCID 0000-0003-3457-5104)*

Кафедра инженерных проблем экологии, Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса 20, Новосибирск, Российская Федерация, 630073
E-mail: gurovskij@corp.nstu.ru, n.v.gromov@corp.nstu.ru*

В работе изучен подход математического планирования к проведению оптимизации процесса пероксидного окисления фенола в водной среде в присутствии катализатора MnFe_2O_4 /СМС (СМС – гидролизованная микрокристаллическая целлюлоза), демонстрирующего высокий потенциал в разложении органических загрязнителей. Использование метода поверхностного отклика при оптимизации условий находит все более широкое использование благодаря: 1) возможности детально подобрать условия оптимизации эксперимента, 2) определить ключевые факторы, определяющие конверсию субстрата в композиции условий, 3) оптимизировать количество экспериментов, необходимых для подробного установления оптимальных условий. В данной работе был проведен синтез и физико-химические исследования образца MnFe_2O_4 /СМС для окислительной деструкции фенола в водных растворах. Согласно данным РФА основной фазой всех образцов являлся твердый раствор замещения MnFe_2O_4 , величина удельной поверхности $147 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, удельный объем пор $0,31 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, средний диаметр пор $8,46 \text{ нм}$, $\text{pH}_{(\text{точки нулевого заряда})} = 6,8$, $\text{pH}_{(\text{суспензии})} = 7,3$. В работе изучено влияние следующих параметров: загрузка катализатора, время реакции, температура смеси, концентрация пероксида водорода. Параметры эксперимента варьировались в диапазоне: концентрация пероксида водорода в реакционной смеси $0,2\text{--}2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, температура реакционной смеси $30\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$, загрузка катализатора $15\text{--}60 \text{ мг}$, время проведения реакции $20\text{--}180 \text{ мин}$. Составлена матрица экспериментов 24 основных и 6 для реплицирования данных в центральной точке. Были построены поверхности отклика конверсии от задаваемых факторов. Показано, что влияние загрузки катализатора является незначительным фактором в оптимизации процесса. Получены оптимальные условия: концентрация пероксида водорода $1,34 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, загрузка катализатора 15 мг , температура реакции $60 \text{ }^\circ\text{C}$, время эксперимента 180 мин , которые были подтверждены контрольным экспериментом при трехкратной воспроизводимости.

Ключевые слова: фенол, пероксидное окисление, катализ, оптимизация, математическое планирование

Для цитирования:

Гуровский В.В., Перебейнос А.А., Мищенко Т.И., Трегубова К.В., Громов Н.В. Оптимизация пероксидного окисления фенола в водных растворах в присутствии катализатора MnFe_2O_4 /целлюлоза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 4. С. 100–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7112.

For citation:

Gurovsky V.V., Perebeinos A.A., Mishchenko T.I., Tregubova K.V., Gromov N.V. Optimisation of phenol peroxide oxidation in aqueous solutions in the presence of MnFe_2O_4 /cellulose catalys. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 4. P. 100–109. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7112.

OPTIMISATION OF PHENOL PEROXIDE OXIDATION IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF MnFe_2O_4 /CELLULOSE CATALYS

V.V. Gurovsky, A.A. Perebeinos, T.I. Mishchenko, K.V. Tregubova, N.V. Gromov

Viktor V. Gurovsky (ORCID 0000-0001-6297-8547), Alina A. Perebeinos (ORCID 0009-0001-8624-8079), Tatiana I. Mishchenko (ORCID 0009-0009-2939-1491), Karina V. Tregubova (ORCID 0009-0005-2722-6506), Nikolay V. Gromov* (ORCID 0000-0003-3457-5104)

Department of Environmental Engineering Problems, Novosibirsk State Technical University, K. Marx ave., 20, Novosibirsk, 630073, Russia

E-mail: gurovskij@corp.nstu.ru, n.v.gromov@corp.nstu.ru*

In this work, a mathematical planning approach to the optimisation of phenol peroxide oxidation in aqueous medium in the presence of MnFe_2O_4 /CMC (CMC - hydrolysed microcrystalline cellulose) catalyst demonstrating high potential in the degradation of organic pollutants is studied. The use of the surface response method in optimising conditions is becoming more and more widespread due to: 1) the possibility to select the experimental optimisation conditions, 2) to determine the key factors determining the substrate conversion in the composition of conditions, 3) to optimise the number of experiments required to establish the optimal conditions in detail. In this work the synthesis and physicochemical studies of MnFe_2O_4 /CMC sample for oxidative destruction of phenol in aqueous solutions were carried out. According to XRD data, the main phase of all samples was solid solution of MnFe_2O_4 substitution, specific surface area $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, specific pore volume $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, average pore diameter 8.46 nm, $\text{pH}_{(\text{zero charge points})} = 6.8$, $\text{pH}_{(\text{suspensions})} = 7.3$. The influence of the following parameters was studied: catalyst loading, reaction time, mixture temperature, and hydrogen peroxide concentration. The experiment parameters were varied in the range: hydrogen peroxide concentration in the reaction mixture from 0.2 – $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, reaction mixture temperature from 30 – 70°C , catalyst loading 15 – 60 mg , reaction time, 20 – 180 min . A matrix of 24 main experiments and 6 for replicate data at the centre point was compiled. Conversion response surfaces from the given factors were plotted. It is shown that the influence of catalyst loading is an insignificant factor in process optimisation. The optimal conditions were obtained: hydrogen peroxide concentration $1.34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, catalyst loading 15 mg , reaction temperature 60°C , experiment time 180 min which were confirmed by the control experiment at threefold reproducibility.

Keywords: phenol, peroxide oxidation, catalysis, optimisation, mathematical planning

ВВЕДЕНИЕ

Вода – это широко востребованный ресурс, который используется во многих областях промышленности, науки и жизни человека. Качество поверхностных и подземных вод является ключевым показателем для поддержания высоких стандартов жизни человека и стабильного функционирования природных экосистем. Вместе с тем состояние водных объектов во многих регионах России представляется неудовлетворительным. Так, согласно данным Государственного доклада Минприроды России «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации», состояние 97% поверхностных вод бассейна р. Обь относится к категориям «грязная» и «загрязненная» [1]. В число основных загрязнителей включают фенолы и нефтепродукты [1]. Фенолы – крайне токсичные вещества, относящиеся ко второму классу опасности и

имеющие предельно допустимые концентрации в водных ресурсах до 10^{-3} мг/л . Основными источниками попадания фенола в поверхностные воды могут являться производство пластмасс, красителей, ароматических соединений и др. [2]. Отравление фенольными соединениями может вызвать острые заболевания нервной системы, что в свою очередь может привести к летальному исходу.

Для очистки сточных вод производства, при сбросе которых фенолы могут попадать в поверхностные воды, могут применяться различные методы, такие как адсорбционные [3–6], биodeградационные [7–9], каталитические [10–12] и др [13–15]. Каталитические технологии имеют ряд преимуществ, среди которых можно отметить рациональное использование ресурсов, отсутствие необходимости регенерации сорбентов, стабильность и вариативность по отношению к различным

видам органических загрязнителей, снижение энергетических затрат.

Среди каталитических методов очистки можно особо отметить способ пероксидного окисления в присутствии гетерогенных биметаллических катализаторов на основе соединений железа [16]. Система подобного вида MeFe_2O_4 (где $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$,

Cu и др.) хорошо себя зарекомендовала в процессах окислительной деструкции органических загрязнителей (табл. 1). Однако данные системы имеют ряд недостатков, таких как необходимость использования кислых сред для увеличения эффективности [17].

Таблица 1

Пероксидное окисление экотоксикантов в присутствии каталитических систем MeFe_2O_4
(где $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$ и др.)

Table. 1. Peroxide oxidation of ecotoxikants in the presence of MeFe_2O_4 catalytic systems
(where $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$, etc.)

Субстрат	Катализатор	Условия			τ , мин	X^{**} , %	Ссылка
		$\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)$, мМ	pH	T, °C			
РК120* 50 мг·л ⁻¹	CuFe_2O_4 $\text{C}_{\text{кат.}} - 20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	10	3	75	50	95	[18]
МГ* 400 мг·л ⁻¹	MnFe_2O_4 $\text{C}_{\text{кат.}} - 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	1323	-	30	360	98,2	[19]
НФ* 10 мг·л ⁻¹	MnFe_2O_4 $\text{C}_{\text{кат.}} - 600 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	200	6,6	-	180	90,6	[20]
ГЛ* 20,41 мг·л ⁻¹	CuFe_2O_4 $\text{C}_{\text{кат.}} - 50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	2,64	4,3	35	15	98	[21]
ФС* 10,07 – 14,88 мг·л ⁻¹	CuFe_2O_4 $\text{C}_{\text{кат.}} - 100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	1,40 – 1,50	3	35	90	95	[22]

Примечания: * РК120 - Реактивный красный 120, МГ - метиленовый голубой, НФ - Норфлоксацин, ГЛ-галловая кислота, ФС- фенольные соединения (фенол, нитрофенол, аминифенол),

**X-конверсия субстрата

Notes: * РК120 - Reactive red 120, МГ - methylene blue, НФ - Norfloxacin, ГЛ - gallic acid, ФС - phenolic compounds (phenol, nitrophenol, aminophenol),

**X-conversion of the substrate

Недавно в работе [23] показана возможность использования системы MnFe_2O_4 , нанесенной на нанокристаллическую целлюлозу, в процессах очистки сточных вод. Авторы изучили процесс пероксидного окисления красителя метиленового голубого в присутствии катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CNC}$. Загрузка катализатора составляла 30 мг·л⁻¹, объем и концентрация красителя 75 мл и 20 мг·л⁻¹, концентрация и объем пероксида водорода 18 мл и 30 масс.%, температура реакции 20 °C. При этом конверсия красителя за 250 мин составляла 92%. Использование целлюлозы в качестве носителя позволяет стабилизировать активный компонент и препятствует его деградации. Кроме того, использование целлюлозы в качестве носителя представляется перспективным благодаря ее возобновляемости [24-26]. Ранее нами было проведено исследование [27] катализаторов типа MeFe_2O_4 (где $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Cu}$ и др.), нанесенных на различные типы целлюлозы, в процессе пероксидного окисления красителя метиленового голубого. Было

выявлено, что система $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ (где CMC обработанная серной кислотой микрокристаллическая целлюлоза) показала скорость превращения метиленового голубого в ~3 раза, а величину числа оборотов катализатора (от англ. turn over frequency, TOF) в ~2,5 раза больше по сравнению с каталитической системой, представленной ранее в [23]. Таким образом, данный катализатор представляется перспективным для дальнейшего изучения в процессах деструкции фенольных соединений в водных растворах.

Подход математического планирования эксперимента набирает все большую популярность. В сравнении с классической оптимизацией, данный метод позволяет более детально подобрать оптимальные условия для проведения эксперимента, благодаря дисперсионному анализу регрессионной модели. Недавно было замечено, что использование статистической модели при оптимизации различных параметров позволяет существенно увеличить эффективность процесса деструкции органических загрязнителей [28, 29].

Методология поверхности отклика является одной из распространенных в планировании экспериментов. Применение данной методологии позволяет существенно сократить количество экспериментов, тем самым рационально использовать ресурсы и время. Данный метод уже применялся для исследования процесса удаления фенола и других органических загрязнителей и продемонстрировал высокую эффективность в изучении оптимизации процесса [30-32].

Целью данной работы стало проведение оптимизации пероксидного окисления фенола в водных растворах в присутствии новой для этого экотоксиканта системы $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ с применением методов поверхностного отклика для выявления оптимальных параметров процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении каталитического пероксидного окисления фенола использовались следующие вещества без предварительной очистки: фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (ч.д.а., АО «Вектон»), микрокристаллическая целлюлоза (ч., АО «Вектон»), H_2SO_4 концентрированная (ос.ч., ООО «СИГМАТЕК»), MnCO_3 (77%, NaturalVitality CALM), HCl (ос.ч., ООО «СИГМАТЕК»), NaOH (98% PA-ACS, Panreac), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95% АО «Кемеровская фармацевтическая компания»), H_2O_2 (ос.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «АО Реахим»). Для синтеза катализаторов использовался искусственный воздух, соотношение газов в смеси 80% азота и 20% кислорода (1 сорт, ООО «Чистые газы плюс»). Аргон (в.ч., ООО «ПромГаз») использовался для создания инертной атмосферы при определении кислотности суспензии катализатора. Для синтеза катализатора и проведения испытаний использовали деионизированную воду, полученную на установке Milli-Q (Milipore).

Для синтеза катализатора хлопковая вата подвергалась предобработке согласно методике [23]. В результате была получена суспензия гидролизованной целлюлозы (образец Cell).

Синтез катализатора осуществлялся согласно адаптированной методике [23] с измененными условиями автоклавирования (атмосфера искусственного воздуха и малая частота перемешивания) и сушки образцов при комнатной температуре на открытом воздухе. Доля целлюлозы в катализаторе составляла 20 мас.%. В ходе синтеза навеску MnCO_3 диспергировали в гидролизате целлюлозы при помощи ультразвуковой ванны («Сапфир» ТТЦ) частота вибрации 40 кГц. После в получен-

ный раствор вносили $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и доводили показатель pH до 12 раствором NaOH . Суммарное время обработки ультразвуком составляет 1 ч. Полученный осадок центрифугировали (центрифуга Sigma 2-16P) и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH в водном растворе. После помещали в автоклав (Autoclave Engineers) на 4 ч при 150 °C и 300 об/мин⁻¹. Далее образец повторно центрифугировали и высушивали на открытом воздухе. Полученный образец обладал магнитными свойствами.

Для исследования текстурной поверхности полученного катализатора использовали метод низкотемпературной адсорбции N_2 с применением автоматического адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости Autosorb-6B (Quantachrome Instruments). Перед измерением образцы дегазировали в вакууме при 70 °C.

Точку нулевого заряда (pH_{ТНЗ}) определяли с использованием метода массового титрования (Зеренсена – де Брюина), в основанном на оценке соотношения кислотно-основных центров, определяющего кислотность образца [33].

Изменение кислотности реакционной смеси определили по pH суспензий катализаторов. Для этого отдельно смешивали 3 мг катализатора с 9,3 мл H_2O , что соответствует исходной реакционной смеси, после установление равновесия pH, полученное значение принималось как pH_{сusp}.

Фазовое состояние компонентов катализатора изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограмма была получена на порошковом дифрактометре X'TRA (Thermo, вертикальной гониометр θ/θ -геометрии, фокусировка по методу Брэгга-Брентано, линейный полупроводниковый детектор (DECTRIS MYTHEN2)). Источником излучения являлась – рентгеновская трубка с медным анодом, средняя длина волны излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Изучение активности катализатора в процессе окисления фенола пероксидом водорода проводили в термостатируемом стеклянном реакторе. В качестве перемешивающего устройства выступала магнитная мешалка с фторопластовым якорем, помещенным в реактор, скорость перемешивания 700 об/мин⁻¹. Исходно в реактор вносили водный раствор фенола 75 мл с концентрацией 0,5741 мг·мл⁻¹ и от 15 до 60 мг катализатора и перемешивали смесь в течение 10 мин для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. После вносили пероксид водорода в реакционную смесь (18 мл) с концентрациями 0,2-2 ммоль·мл⁻¹.

Температура реакции варьировалась от 30 до 70 °С при помощи термостата (WiseCircu WCB-11). Отбор проб для контроля конверсии фенола осуществлялся через 20, 100, 180 мин и 0 мин до внесения пероксида водорода, объем пробы, отбираемой из реакционной смеси, составлял 2 мл.

Для определения количественного содержания фенола в субстрате использовали ВЭЖХ (Милихром А-02 «Эконова») на колонке ProntoSIL 120-5-C18. В качестве элюентов использовалась смесь растворов, состоящая из 20 об. % CH_3OH и 80 об. % водного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с концентрацией 0,05 моль·л⁻¹. Предварительно проводили калибровку прибора по растворам фенола (ч.д.а., АО «Вектон») с концентрациями 0,5, 1,25, 2,50 и 10 ммоль л⁻¹. На основании полученных площадей пиков фенола при хроматографировании строили калибровочный график.

Оптимизацию условий процесса осуществляли при помощи математического планирования экспериментов с использованием программного комплекса Design Expert 13 (использовался бесплатный пробный период). В ходе оптимизации применялся подход центрального композиционного планирования (ЦКП) с исследованием поверхностного отклика.

Для оптимизации и поиска оптимальных условий окисления фенола в водных растворах, были определены следующие факторы, от которых зависит конверсия фенола в процессе окисления: концентрация пероксида водорода в реакционной смеси, моль·л⁻¹ (X_1), температура реакционной смеси, °С (X_2), загрузка катализатора, мг (X_3), время проведения реакции, мин (X_4). Суммарный объем реакционной смеси и скорость перемешивания оставались постоянными. Кодированные

факторы имели кодировку согласно уравнению 1:

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j - \tilde{x}_{j0}}{\Delta x_j} \quad (1)$$

где x_j – кодированное значение фактора, $\tilde{x}_j$ – натуральное значение фактора, $\tilde{x}_{j0}$ – натуральное значение основного фактора, Δx_j – интервал варьирования.

ЦКП позволяет смоделировать и изучить поверхность отклика получением полинома второго порядка с числом экспериментов равным $n = 2^n + 2n + 4$ где n – количество повторяемых точек в центре модели и 4 – количество факторов. Таким образом, суммарное количество проведенных экспериментов составило 30, 6 из которых были реплицированы в центре для получения информации о разбросе откликов относительно среднего значения. Общий вид полинома второго порядка для моделирования поверхности отклика:

$$C = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

где C – эффективность окисления фенола в водном растворе, β – коэффициенты модели рассчитанные по экспериментальным данным

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой всех образцов являлся твердый раствор замещения MnFe_2O_4 (доля составила 77%). Зафиксировано присутствие фаз Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$.

Проведен анализ текстурных и кислотных свойств катализатора. Результаты исследования представлены в табл. 2. Показано, что значения кислотности полученного образца близки к нейтральным значениям.

Таблица 2

Текстурные и кислотные свойства полученного катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cell}$

Table 2. Textural and acidic properties of the obtained $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cell}$ catalyst

Катализатор/ носитель	удельная поверхность по методу БЭТ, м ² ·г ⁻¹	удельный объем пор, см ³ ·г ⁻¹	средний диаметр пор, нм	Поверхностная кислотность катализатора, рН _{ТНЗ}	Кислотность реакционной смеси рН _{суп.}
$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Cell}$	147	0.31	8.46	6,8	7,3

Таблица 3

Кодирование факторов эксперимента
Table 3. Coding of the factors of the experiment

Уровень фактора	X_1	X_2	X_3	X_4
	Концентрация H_2O_2 , ммоль·л ⁻¹	Температура, °С	Загрузка катализатора, мг	Продолжительность, мин
-1	0,2	30	15	20
0	1,1	50	37,5	100
+1	2	70	60	180

Таблица 4

Матрица планирования экспериментов и полученная конверсия
Table 4. Experiment planning matrix and obtained conversion rate

№ п/п	Факторы				Конверсия фенола, С (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	
1	-1	-1	-1	-1	17
2	+1	-1	-1	-1	26
3	-1	+1	-1	-1	12
4	+1	+1	-1	-1	33
5	-1	-1	+1	-1	11
6	+1	-1	+1	-1	31
7	-1	+1	+1	-1	20
8	+1	+1	+1	-1	57
9	-1	-1	-1	+1	20
10	+1	-1	-1	+1	36
11	-1	+1	-1	+1	99
12	+1	+1	-1	+1	99
13	-1	-1	+1	+1	35
14	+1	-1	+1	+1	68
15	-1	+1	+1	+1	39
16	+1	+1	+1	+1	98
17	-1	0	0	0	18
18	+1	0	0	0	70
19	0	-1	0	0	32
20	0	+1	0	0	97
21	0	0	-1	0	50
22	0	0	+1	0	99
23	0	0	0	-1	25
24	0	0	0	+1	98
25	0	0	0	0	76
26	0	0	0	0	74
27	0	0	0	0	75
28	0	0	0	0	76
29	0	0	0	0	77
30	0	0	0	0	76

Приготовленный в работе катализатор использован для исследования оптимизации условий проведения процесса утилизации фенола в водной среде методом жидкофазного пероксидного окисления. Как уже отмечалось нами ранее, данный катализатор демонстрирует высокую активность в процессах очистки вод от органических загрязнителей. В частности нами показана его эффективность в обесцвечивании растворов красителя метиленового голубого [27].

Кодированные основные факторы приведены в табл. 3. Суммарный объем реакционной смеси и скорость перемешивания оставались постоянными.

Результатом вариации параметров X₁, X₂, X₃ и X₄ была конверсия фенола в реакционной

смеси, С. Получена матрица экспериментов по методу центрального композиционного планирования (табл. 4) использующаяся, в программном комплексе Design Expert 13.

Данные отклика были получены путем рандомизации проведения экспериментов табл. 4.

Результат расчета модели в программном комплексе для квадратичной модели поверхности отклика для конверсии фенола представлен в виде значений F и p (табл. 5). Значения p менее 0,0500 указывают на значимость, в данном случае факторы X₁, X₂, X₄, X₁² являются значимыми условиями. Значение модели равное 5,56 для F означает, что модель значима и вероятность того, что такое большое значение может возникнуть из-за шума, составляет 0,11%. Получено значение коэффициента детерминации равное R² = 0,83, столь малое значение может указывать на возможное малое влияние одного из факторов (рис. 1).

Таблица 5

Анализ вариации факторов для значений квадратичной модели

Table 5. Analysis of factor variation for the values of the quadratic model

Фактор/ модель	F значение	p значение
Модель	5,56	0,0011
X ₁	11,22	0,0044
X ₂	14,43	0,0017
X ₃	0,8078	0,3830
X ₄	24,17	0,0002
X ₁ X ₂	0,3012	0,5912
X ₁ X ₃	2,26	0,1538
X ₁ X ₄	0,0834	0,7766
X ₂ X ₃	1,20	0,2896
X ₂ X ₄	4,09	0,0614
X ₃ X ₄	0,4414	0,5165
X ₁ ²	5,15	0,0384
X ₂ ²	0,1318	0,7217
X ₃ ²	0,3763	0,5488
X ₄ ²	0,4121	0,5306

Получена регрессионная модель, позволяющая описать конверсию фенола в конечные продукты в водных растворах от основных факторов: $C = 72,04 + 13,67 \cdot X_1 + 13,50 \cdot X_2 + 3,67 \cdot X_3 + 20,08 \cdot X_4 + 2,37 \cdot X_1 X_2 + 6,50 \cdot X_1 X_3 + 1,25 \cdot X_1 X_4 - 2,87 \cdot X_3 X_4 - 24,40 \cdot X_1^2 - 3,90 \cdot X_2^2 + 6,60 \cdot X_3^2 - 6,90 \cdot X_4^2$

Анализ полученных данных показывает, что существует три фактора, взаимодействие которых влияет на конверсию фенола в водных растворах. Чтобы оценить их влияние, были построены графики контура поверхности влияния concentra-

ции пероксида и температуры реакционной смеси с фиксированными факторами, такими как загрузка катализатора и время проведения эксперимента 15 мг и 180 мин соответственно (рис. 2). Установлено, что увеличение загрузки катализатора до 60 мг при фиксированных значениях остальных параметров неспособно в значительной мере изменить конверсию фенола (рис. 2).

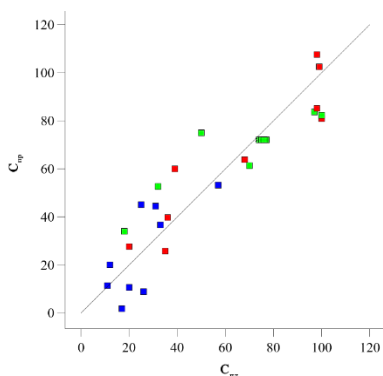


Рис. 1. Прогнозируемая ($C_{пр}$) и полученная ($C_{пл}$) конверсия фенола

Fig. 1. Predicted ($C_{пр}$) and obtained ($C_{пл}$) phenol conversions

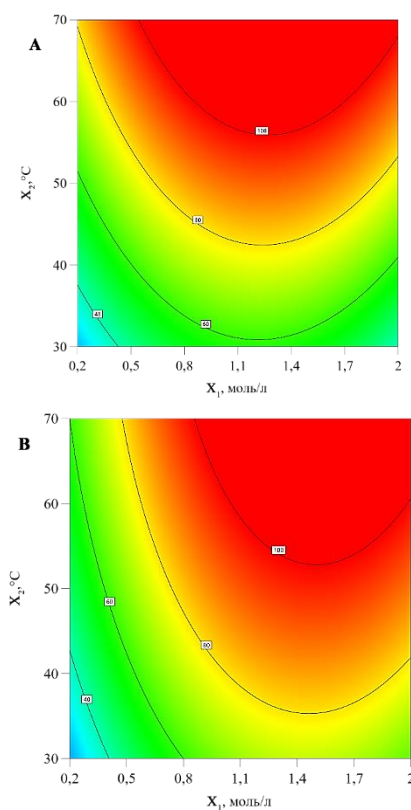


Рис. 2. Влияние температуры (X_2) и концентрации пероксида водорода (X_1) на конверсию фенола при фиксированных параметрах времени реакции 180 мин и загрузке катализатора 15 мг (A) 60 мг (B)

Fig. 2. Effect of temperature (X_2) and hydrogen peroxide concentration (X_1) on phenol conversion at fixed parameters of reaction time 180 min and catalyst loading 15 mg (A) 60 mg (B)

При изучении влияния температуры можно отметить, что увеличение температуры ведет к увеличению конверсии фенола при фиксированных параметрах концентрации пероксида водорода, времени реакции и загрузки катализатора в 15 мг (рис. 3).

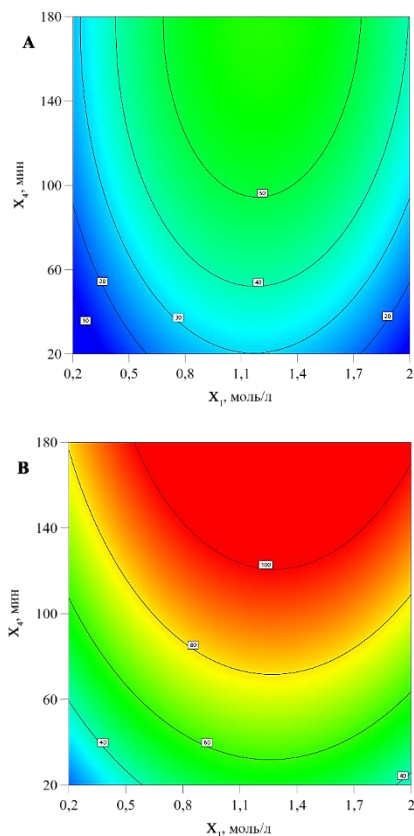


Рис. 3. Зависимость времени реакции (X_4) и концентрации пероксида водорода (X_1) при фиксированной температуре в 30 °C (A) и 70 °C (B) и загрузке катализатора в 15 мг
Fig. 3. Dependence of reaction time (X_4) and hydrogen peroxide concentration (X_1) at fixed temperatures of 30 °C (A) and 70 °C (B) and 15 mg catalyst loading

Исследуя влияние концентрации пероксида водорода можно отметить, что при использовании максимальной концентрации в 2 моль·л⁻¹ относительно минимальной 0,2 моль·л⁻¹ ведет к незначительному увеличению конверсии фенола, однако при использовании средних концентраций пероксида водорода в 1,1 моль·л⁻¹ наблюдается максимум относительно температуры смеси, времени реакции и загрузки катализатора в 15 мг (рис. 4).

Исходя из изучения полученной поверхности отклика, можно предположить, что оптимальные значения для полной конверсии фенола в водных растворах составляют: концентрация пероксида водорода 1,34 моль·л⁻¹, загрузка катализатора 15 мг, температура реакции 60 °C, время экспери-

мента 180 мин. Для проверки сходимости результатов и проверки полученных оптимальных параметров были проведены 3 контрольных эксперимента. Результаты экспериментов представлены в табл. 6.

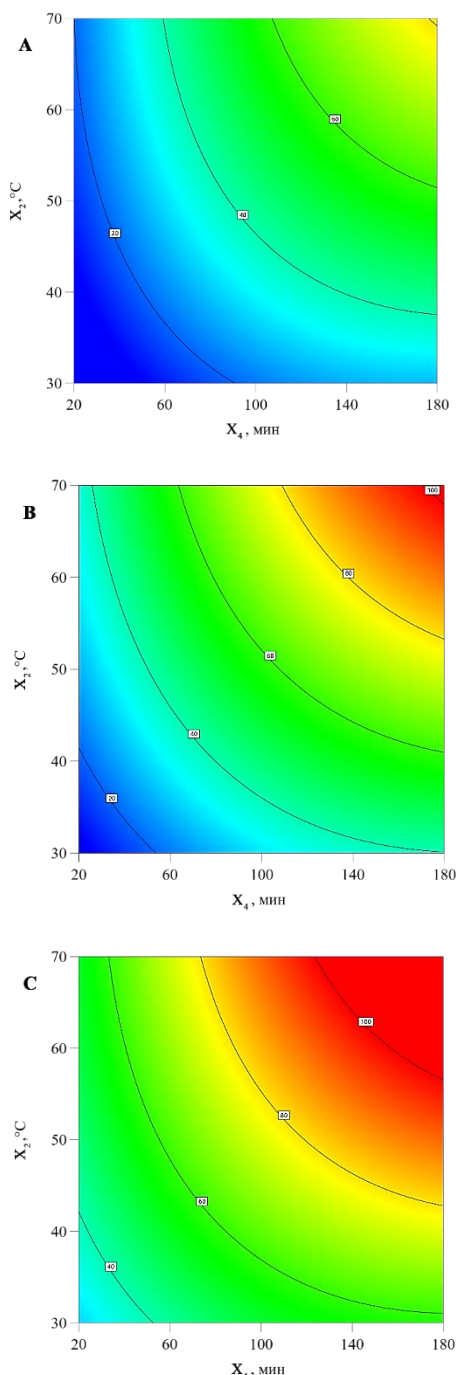


Рис. 4. Зависимость времени реакции (X_4) от температуры смеси (X_2) при фиксированных значениях пероксида водорода 0,2 моль·л⁻¹ (А), 2 моль·л⁻¹ (В), 1,1 моль·л⁻¹ (С) и загрузки катализатора в 15 мг

Fig. 4. Dependence of reaction time (X_4) on mixture temperature (X_2) at fixed values of 0.2 mol·l⁻¹ (A), 2 mol·l⁻¹ (B), 1.1 mol·l⁻¹ (C) hydrogen peroxide and 15 mg catalyst loading

Таблица 6

Результаты контрольных экспериментов
Table 6. Results of control experiments

Номер опыта п/п	Конверсия фенола (С), %
1	99,5
2	99,6
3	99,4

Результаты контрольных экспериментов подтверждают полученные оптимальные значения для конверсии фенола в водных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена оптимизация пероксидного окисления фенола в водных растворах в присутствии новой для этого экотоксиканта системы $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ с применением методов поверхностного отклика. Осуществлен синтез катализатора $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CMC}$ для пероксидного окисления фенола в водных растворах. Каталитическая система изучена методом РФА, проведено исследование пористости и площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции N_2 , определено значение $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Выявлено, что оптимальные условия для деструкции фенола в водных растворах составляют: концентрация пероксида водорода 1,34 моль·л⁻¹, загрузка катализатора 15 мг, температура реакции 60 °С, время эксперимента 180 мин. Полученные условия были подтверждены тремя контрольными экспериментами. Конверсия фенола превысила 99%.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке тематического исследования кафедры ИПЭ НГТУ № ТП-ИПЭ-1_24.

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

The research was supported by case study of the IPE Department of NSTU N. TP-IPE-1_24.

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Минприроды России М. и. М. В. Л. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2022 году. 2023. V. N. P. 686. Ministry of Natural Resources of Russia M. and M. V. L. On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2022. 2023. V. N. P. 686.
2. Michalowicz J., Duda W. Phenols - sources and toxicity. Polish J. Environ. Stud. 2007. V. 16. P. 347-362.

3. **Benhamed I., Barthe L., Kessas R., Delmas H., Julcours C.** Improvement of (transition metal-modified) activated carbon regeneration by H₂O₂-promoted catalytic wet air oxidation. *Environ. Technol.* 2018. V. 39. N 21. P. 2761-2770. DOI: 10.1080/09593330.2017.1365942.
4. **Saleh T.A., Adio S.O., Asif M., Dafalla H.** Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. *J. Clean. Prod.* 2018. V. 182. P. 960-968. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.242.
5. **Safwat S. M., Medhat M., Abdel-Halim H.** Adsorption of phenol onto aluminium oxide and zinc oxide: A comparative study with titanium dioxide. *Sep. Sci. Technol.* 2019. V. 54. N 17. P. 2840-2852. DOI: 10.1080/01496395.2018.1549572.
6. **Alkaram U.F., Mukhlis A.A., Al-Dujaili A.H.** The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 169. N 1. P. 324-332. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.153.
7. **Rafiei B., Naeimpoor F., Mohammadi T.** Bio-film and bio-entrapped hybrid membrane bioreactors in wastewater treatment: Comparison of membrane fouling and removal efficiency. *Desalination.* 2014. V. 337. P. 16-22. DOI: 10.1016/j.desal.2013.12.025.
8. **Moussavi G., Ghodrati S., Mohseni-Bandpei A.** The biodegradation and COD removal of 2-chlorophenol in a granular anoxic baffled reactor. *J. Biotechnol.* 2014. V. 184. P. 111-117. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2014.05.010.
9. **Jalayeri H., Doulati Ardejani F., Marandi R.** Biodegradation of phenol from a synthetic aqueous system using acclimatized activated sludge. *Arab. J. Geosci.* 2013. V. 6. N 10. P. 3847-3852. DOI: 10.1007/s12517-012-0643-1.
10. **Ding Y., Zhu L., Wang N., Tang H.** Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. *Appl. Catal. B: Environ.* 2013. V. 129. P. 153-162. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.015.
11. **Roonasi P., Nezhad A.Y.** A comparative study of a series of ferrite nanoparticles as heterogeneous catalysts for phenol removal at neutral pH. *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 172. P. 143-149. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.054.
12. **Mohite R.G., Garg A.** Performance of heterogeneous catalytic wet oxidation for the removal of phenolic compounds: Catalyst characterization and effect of pH, temperature, metal leaching and non-oxidative hydrothermal reaction. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 1. P. 468-478. DOI: 10.1016/j.jece.2016.12.024.
13. **Mohamad Said K.A., Ismail A.F., Abdul Karim Z., Abdullah M.S., Hafeez A.** A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process. Saf. Environ. Prot.* 2021. V. 151. P. 257-289. DOI: 10.1016/j.psep.2021.05.015.
14. **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.
- 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.
15. **Кулебякина А.И., Дубровина В.Н., Киреев С.Г., Иванцова Н.А., Шашковский С.Г.** Об оценке эффективности процесса высокоинтенсивного окисления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 104-110.
- Kulebiakina A.I., Dubrovina V.N., Kireev S.G., Ivantsova N.A., Shashkovskiy S.G.** On evaluation of the efficiency of the process of advanced oxidation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 104-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6655.
16. **Stoia M., Muntean C., Militaru B.** MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxodisulfate. *J. Environ. Sci.* 2017. V. 53. P. 269-277. DOI: 10.1016/j.jes.2015.10.035.
17. **Soufi A., Hajjaoui H., Elmoubarki R., Abdennouri M., Qourzal S., Barka N.** Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2021. V. 6. P. 100145. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100145.
18. **Tehrani-Bagha A.R., Gharagozlou M., Emami F.** Catalytic wet peroxide oxidation of a reactive dye by magnetic copper ferrite nanoparticles. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. V. 4. N 2. P. 1530-1536. DOI: 10.1016/j.jece.2016.02.014.
19. **Li M., Gao Q., Wang T., Gong Y.-S., Han B., Xia K.-S., Zhou C.-G.** Solvothermal synthesis of Mn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles with interesting physicochemical characteristics and good catalytic degradation activity. *Mater. Des.* 2016. V. 97. P. 341-348. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.02.103.
20. **Wang G., Zhao D., Kou F., Ouyang Q., Chen J., Fang Z.** Removal of norfloxacin by surface Fenton system (MnFe₂O₄/H₂O₂): Kinetics, mechanism and degradation pathway. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 351. P. 747-755. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.033.
21. **López-Ramón M. V., Álvarez M. A., Moreno-Castilla C., Fontecha-Cámara M. A., Yebra-Rodríguez Á., Bailón-García E.** Effect of calcination temperature of a copper ferrite synthesized by a sol-gel method on its structural characteristics and performance as Fenton catalyst to remove gallic acid from water. *J. Colloid. Interface Sci.* 2018. V. 511. P. 193-202. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.117.
22. **Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Fontecha-Cámara M.Á., Álvarez M.A., Mateus L.** Removal of Phenolic Compounds from Water Using Copper Ferrite Nanosphere Composites as Fenton Catalysts. *Nanomaterials.* 2019. V. 9. N 6. P. 901. DOI: 10.3390/nano9060901.
23. **Zhan Y., Meng Y., Li W., Chen Z., Yan N., Li Y., Teng M.** Magnetic recoverable MnFe₂O₄/cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue. *Ind. Crops Prod.* 2018. V. 122. P. 422-429. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.06.043.
24. **Bossa N., Carpenter A.W., Kumar N., de Lannoy C.-F., Wiesner M.** Cellulose nanocrystal zero-valent iron nanocomposites for groundwater remediation. *Environ. Sci.: Nano.* 2017. V. 4. N 6. P. 1294-1303. DOI: 10.1039/C6EN00572A.
25. **Wu X., Lu C., Zhang W., Yuan G., Xiong R., Zhang X.** A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance. *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. N 30. P. 8645-8652. DOI: 10.1039/C3TA11236E.
26. **Li G., Li Y., Wang Z., Liu H.** Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes. *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 187. P. 133-140. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.11.057.
27. **Трегубова К.В., Мищенко Т.И., Гуровский В.В., Яценко Д.А., Громов Н.В.** Утилизация метиленового голубого путем жидкофазного пероксидного окисления в присутствии катализаторов на основе оксидов переходных металлов и целлюлозы. *Журн. прикл. химии.* 2023. V. 96. № 5. P. 488-497. DOI: 10.1134/S1070427223050063.
- Tregubova K.V., Mishchenko T.I., Gurovsky V.V., Yatsenko D.A., Gromov N.V.** Utilization of methylene blue by liquid-phase

- peroxide oxidation in the presence of catalysts based on transition metal oxides and cellulose. *Journal of Adj. chemistry*. 2023. V. 96. N 5. P. 488-497. DOI: 10.1134/S1070427223050063.
28. **Karyab H., Ghasemi M., Ghotbinia F., Nazeri N.** Efficiency of chitosan nanoparticle with polyaluminum chloride in dye removal from aqueous solutions: Optimization through response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD). *Int. J. Biolog. Macromol.* 2023. V. 249. P. 125977. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125977.
 29. **Soleimani H., Sharafi K., Amiri Parian J., Jaafari J., Ebrahimzadeh G.** Acidic modification of natural stone for Remazol Black B dye adsorption from aqueous solution-central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon*. 2023. V. 9. N 4. P. e14743. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e14743.
 30. **Cheng Z., Li S., Nguyen T.T., Gao X., Luo S., Guo M.** Biochar loaded on MnFe_2O_4 as Fenton catalyst for Rhodamine B removal: Characterizations, catalytic performance, process optimization and mechanism. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 631. P. 127651. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127651.
 31. **Deng J., Xu M., Qiu C., Chen Y., Ma X., Gao N., Li X.** Magnetic MnFe_2O_4 activated peroxymonosulfate processes for degradation of bisphenol A: Performance, mechanism and application feasibility. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 459. P. 138-147. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.07.198.
 32. **Ghasempur S., Torabi S.F., Ranaei-Siadat S.O., Jalali-Heravi M., Ghaemi N., Khajeh K.** Optimization of peroxidase-catalyzed oxidative coupling process for phenol removal from wastewater using response surface methodology. *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. N 20. P. 7073-7079. DOI: 10.1021/es070626q.
 33. **Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.** Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. Политех. Ун-т. 2011. 85 с. **Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Yu.S.** Theory and Practice of pH-Metric Determination of Acidic/Basic Properties of the Surface of Solids. Tomsk: Izd. Tomsk. Politekh. Univ. 2011. 85 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 27.05.2024

Принята к опубликованию 11.11.2024

Received 27.05.2024

Accepted 11.11.2024