

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРОКСОДИСЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А.А. Писарева, Т.Г. Любушкин, Е.Н. Кузин, Н.А. Иванцова

Анастасия Андреевна Писарева (ORCID 0009-0004-4699-4853)*, Тимофей Геннадьевич Любушкин (ORCID 0009-0000-0839-5260), Евгений Николаевич Кузин (ORCID 0000-0003-2579-3900), Наталья Андреевна Иванцова (ORCID 0000-0003-4117-072X)

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл, 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: anastndrvn@yandex.ru*, timlub2000@gmail.com, kuzin.e.n@muctr.ru, ivantsova.n.a@muctr.ru

Исследовано применение наиболее перспективного направления деструкции фенола и его производных, а именно, процессов с образованием свободных радикалов – Advanced Oxidation Processes. В качестве источника высокоэффективных окислителей – сульфат-радикалов использован раствор пероксодисерной кислоты ($H_2S_2O_8$). Исследуемый окислитель является промежуточным продуктом электрохимического окисления растворов серной кислоты, в связи с чем имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными окислителями ввиду низкой стоимости и широкой доступности исходного прекурсора. Доказано, что разложение $H_2S_2O_8$ протекает с образованием свободных сульфат-радикалов ($SO_4^{\cdot-}$), гидроксил-радикалов ($OH^{\cdot}$) и супероксид-радикалов ($O_2^{\cdot-}$), что позволяет значительно увеличить эффективность окислительной деструкции. Изучено несколько подходов к активации процесса распада пероксодисерной кислоты с образованием свободных радикалов: каталитический, щелочной и термический. Определено влияние pH на процесс деструкции фенола и его производных. В качестве катализатора разложения на основе Фентон-подобных систем были выбраны металлы переменной валентности Ti^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} для всех исследуемых поллютантов оптимальной была признана соль железа (II). Наибольшие эффективности удаления фенола и его производных были достигнуты при щелочной активации: для гидрохинона (99,9%), фенола (76,2%), пирокатехина (62,2%) и резорцина (34,5%). Отмечено снижение эффективности деструкции резорцина при повышении температуры, в связи с чем предложены механизмы распада каждого исследуемого поллютанта в зависимости от параметров проведения процесса. Установлено, что в некоторых случаях сочетание нескольких методов активации позволяет достичь высоких степеней деструкции (более 76%). Полученные результаты позволяют рассматривать пероксодисерную кислоту в качестве альтернативного окислителя загрязняющих веществ сточных вод крупнотоннажных производств.

Ключевые слова: фенол, сточные воды, Advanced Oxidation Processes, сульфат-радикал, пероксодисерная кислота

ASSESSMENT OF THE POSSIBILITY OF USING PEROXODISERIC ACID IN WASTEWATER TREATMENT PROCESSES FROM PHENOL AND ITS DERIVATIVES

A.A. Pisareva, T.G. Lyubushkin, E.N. Kuzin, N.A. Ivantsova

Anastasia A. Pisareva (ORCID 0009-0004-4699-4853)*, Timofei G. Lyubushkin (ORCID 0009-0000-0839-5260), Evgenii N. Kuzin (ORCID 0000-0003-2579-3900), Natalya A. Ivantsova (ORCID 0000-0003-4117-072X)

D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sq, 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: anastndrvn@yandex.ru*, timlub2000@gmail.com, kuzin.e.n@muctr.ru, ivantsova.n.a@muctr.ru

The application of the most promising direction of the destruction of phenols and its derivatives, namely, processes with the formation of free radicals – Advanced Oxidation Processes, has been studied. A solution of peroxodiseric acid ($H_2S_2O_8$) was used as a source of highly effective oxidizing agents - sulfate radicals. The studied oxidizer is an intermediate product of the electrochemical oxidation of sulfuric acid solutions, and therefore has a number of advantages over traditional oxidizers due to the low cost and wide availability of the initial precursor. It is proved that the decomposition of $H_2S_2O_8$ proceeds with the formation of free sulfate radicals ($SO_4^{\cdot-}$), hydroxyl radicals ($OH^{\cdot}$) and superoxide radicals ($O_2^{\cdot-}$), which significantly increases the efficiency of oxidative degradation. Several approaches to the activation of the decomposition of peroxodiseric acid with the formation of free radicals have been studied: catalytic, alkaline and thermal. The effect of pH on the process of destruction of phenol and its derivatives has been determined. Metals of variable valence Ti^{3+} , Fe^{2+} , and Fe^{3+} were selected as decomposition catalysts based on Fenton-like systems. Iron (II) salt was found to be optimal for all the pollutants studied. The highest removal efficiencies of phenol and its derivatives were achieved with alkaline activation: for hydroquinone (99.9%), phenol (76.2%), pyrocatechin (62.2%) and resorcinol (34.5%). A decrease in the efficiency of the destruction of resorcinol with an increase in temperature was noted, and therefore the mechanisms of decomposition of each studied pollutant depending on the parameters of the process were proposed. It has been found that, in some cases, the combination of several activation methods allows to achieve high degrees of destruction (more than 76%). The results obtained allow us to consider peroxodiseric acid as an alternative oxidizer of pollutants from wastewater of large-scale industries.

Keywords: phenol, wastewater, Advanced Oxidation Processes, sulfate radical, peroxodiseric acid

Для цитирования:

Писарева А.А., Любушкин Т.Г., Кузин Е.Н., Иванцова Н.А. Оценка возможности применения пероксодисерной кислоты в процессах очистки сточных вод от фенола и его производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 5. С. 137–144. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7169.

For citation:

Pisareva A.A., Lyubushkin T.G., Kuzin E.N., Ivantsova N.A. Assessment of the possibility of using peroxodiseric acid in wastewater treatment processes from phenol and its derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 5. P. 137–144. DOI: 10.6060/ivkkt.20256805.7169.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техногенной деятельности человека и рост ее объемов являются одними из основных причин загрязнения водоемов. Особую угрозу представляют устойчивые к биологическому окислению органические вещества, вследствие их высокой персистентности. Сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод в водоемы приводит к ухудшению качества воды и нарушению гомеостаза, а иногда и к разрушению экосистем [1].

Наиболее распространенными представителями устойчивых в окружающей среде органических загрязняющих веществ являются фенол и его производные, высокие концентрации которых содержатся в сточных водах горнообогатительных, коксохимических, целлюлозно-бумажных, нефтеперерабатывающих, агрохимических и других производств [2]. В процессе производства и потребления фенолов происходят потери ароматических уг-

леводородов до 50,2%, большая часть которых может попасть в сточные воды предприятий [3].

Действие фенолов на человека проявляется в нарушениях функций нервной системы, раздражении дыхательных путей и кожи канцерогенным и мутагенным действиями. Фенол обладает кумулятивным эффектом, что характеризует его накопление в организмах гидробионтов и миграцию по пищевой цепи. Помимо прямого токсического воздействия, загрязнение природных водоемов фенолами сопровождается снижением концентрации растворенного кислорода. Недостаток кислорода ингибирует рост и развитие живых организмов, приводя к летальным исходам и разрушению водных биогеоценозов. В связи с этим, обязательным экологическим мероприятием с целью обеспечения качества поверхностных вод является очистка загрязненных фенолами или их производными сточных вод.

Традиционно для очистки фенолсодержащих сточных вод применяют физико-химические, химические или биологические методы.

Адсорбционные методы или экстракция, несмотря на высокую эффективность, имеют ряд серьезных недостатков, что ограничивает их применение и требует дополнительных исследований и улучшений. Так, экономическую эффективность указанных методов снижают стоимость органических растворителей и активированного угля, а также высокое потребление электроэнергии, необходимое для регулярной регенерации сорбентов. Дополнительные проблемы связаны с утилизацией отработанных материалов (сорбентов) или растворителей с высокими концентрациями поллютантов [4, 5].

Биологическая очистка сточных вод представляет собой эколого-экономически обоснованную технологию, использующую микроорганизмы для разложения фенолов. Ограничение применимости данного метода вызвано высокими исходными концентрациями фенолов, которые, обладая токсичными свойствами, могут ингибировать деятельность микроорганизмов вплоть до полного прекращения биodeградации [6].

Наибольшую распространенность получили деструктивные методы, основанные на реагентном окислении фенолов. Деструкция фенолов представляет собой сложный процесс, состоящий из множества стадий. Деструкция включает гидроксилирование, разрыв ароматического кольца, деградацию боковых цепей и последующую минерализацию. Наиболее современное направление деструктивных методов (Advanced Oxidation Processes, AOPs) основывается на действии свободных радикалов (гидроксид-радикал $\text{OH}\cdot$, супероксид-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$) [7, 8]. Свободные радикалы обладают ярко выраженными окислительными свойствами, что позволяет увеличить эффективность минерализации различных загрязняющих веществ. Благодаря высокому окислительному потенциалу, особый интерес в этой области вызывают методы, основанные на действии сульфат-радикалов ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [9].

В качестве источников сульфат-радикалов используют пероксосульфосоединения, такие как пероксомоносульфаты (HSO_5^-) или пероксодисульфаты ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), наиболее доступным источником является пероксодисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Возможные пути превращения фенола под действием свободных сульфат-радикалов представлены на рис. 1 [10].

Распад пероксодисерной кислоты с образованием свободных радикалов может быть активирован посредством нагревания, светового излучения, катализа переходными металлами (Fe^{2+} , Mn^{2+} ,

Ti^{3+}) или другими физическими и физико-химическими методами.

Основной целью данного исследования является изучение окислительной деструкции фенола и его производных под действием пероксодисерной кислоты.

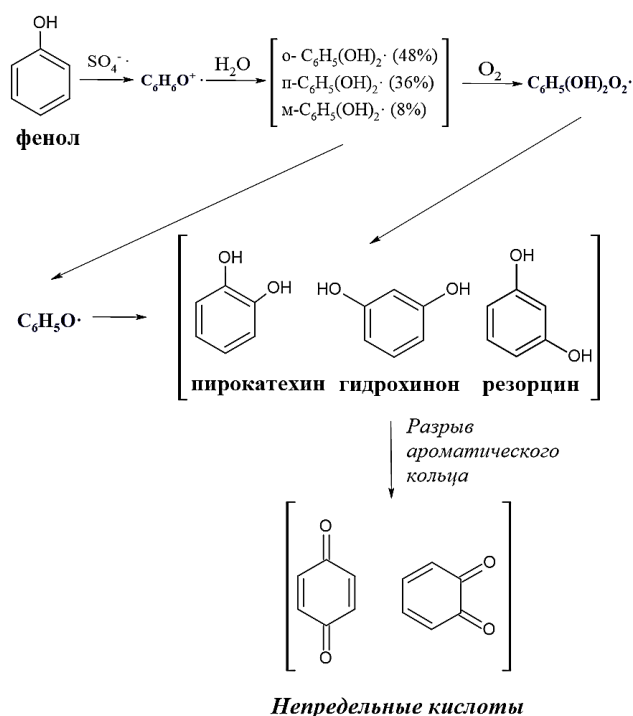
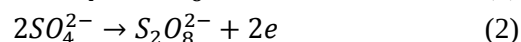
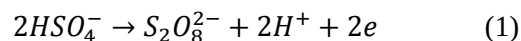


Рис. 1. Пути превращения фенола под действием методов АОП

Fig. 1. Ways of phenol transformation under the action of AOP methods

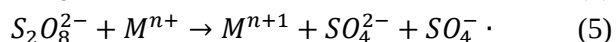
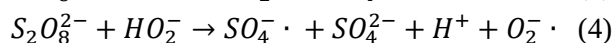
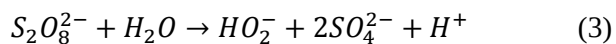
МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы пероксодисерной кислоты были синтезированы в РХТУ им. Д.И. Менделеева методом электролиза серной кислоты. Реакции, протекающие в результате электрохимического окисления серной кислоты, описаны уравнениями 1-2.



Для оценки окислительной способности использовали модельные растворы фенола и его производных в водопроводной воде. В качестве модельных поллютантов были выбраны фенол (гидроксibenзол, далее «Ф»), резорцин (*мета*-дигидроксibenзол, далее «Р»), пирокатехин (*орто*-дигидроксibenзол, далее «П») и гидрохинон (*пара*-дигидроксibenзол, далее «Г»). Исходная концентрация загрязняющих веществ в модельных растворах составляла 6 мг/дм³.

Распад пероксодисерной кислоты с образованием свободных радикалов может быть активирован различными методами. Вследствие простоты осуществления и внедрения в существующие системы очистки сточных вод в данном исследовании были использованы методы щелочной активации разложения (уравнения 3-4) и катализ разложения под действием переходных металлов (уравнение 5).



Двухвалентное железо активно применяется в АОР для генерации гидроксильных радикалов, источником которых является H_2O_2 (реактив Фентона) [11]. Благодаря опыту успешного применения ионов двухвалентного железа в Фентон-процессах разработки подобных процессов в настоящее время являются популярными. В качестве катализаторов применяются ионы Fe (III) (процесс Раффа), имеющие более низкую стоимость по сравнению с Fe (II) и способствующие протеканию каталитического окисления по гетерогенному механизму [12].

В последние годы активно обсуждается возможность применения в водоочистке соединений титана. Ti (III) и Ti (IV) демонстрируют высокую эффективность в качестве коагулянтов [13-15]. На основе этих данных выдвинуто предположение о возможности увеличения эффективности удаления фенолов благодаря процессу адсорбции, протекающему на развитой сорбционной поверхности гидроксокомплексов титана [16].

Термолиз признан одним из эффективных подходов к активации процесса разложения пероксосульфосоединений, поскольку использование тепловой энергии сточных вод для разрушения пероксидного мостика позволяет интенсифицировать процесс образования сульфат-радикалов [17]. Так как сточные воды большинства предприятий обычно имеют повышенную температуру (40-70 °C), было принято решение провести оценку возможности термической активации образования сульфат-радикалов (уравнение 6).



В ходе исследования варьировали дозу окислителя (2,5-10 мг/мг загрязнителя), pH (2,5-11), температуру (40-70 °C) и дозу переходного металла (0,8-3,3 мг/мг загрязнителя). Опыты по окислению проводились на протяжении 30 мин. pH и температура модельных растворов определялись с

помощью иономера И-160 и комбинированного pH-электрода.

Концентрацию фенола и его производных до (C_n) и после (C_k) окислительной деструкции определяли согласно РД 52.24.480-2022 на приборе ЗОМС КФК-3-01 (Россия). Эффективность деструкции (α , %) оценивали по уравнению 7:

$$\alpha = ((C_n - C_k) / C_n) \cdot 100 \quad (7)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка эффективности пероксодисерной кислоты в процессе окисления фенолов без активации.

На первом этапе исследования для возможности оценки эффективности пероксодисерной кислоты в процессах окислительной деструкции фенола и его производных эксперименты проводили без изменений исходных значений температуры (21 °C) и pH (2,5). Результаты приведены в табл. 1.

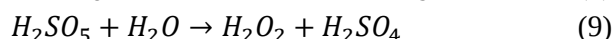
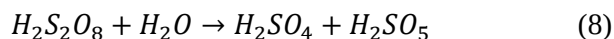
Таблица 1
Эффективность деструкции загрязнителей (%) пероксодисерной кислотой
Table 1. Efficiency of pollutants destruction (%) by peroxodiseric acid

Загрязнитель	Доза $H_2S_2O_8$, мг/мг			
	2,5	5	7,5	10
Ф	0	0	0	0
Г	0	0	0	0
Р	34,5	27,3	25,7	12,3
П	8,4	0	2,1	10,7

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что окислению пероксодисерной кислотой поддаются только резорцин и пирокатехин. Данное явление объясняется позицией OH-группы. В *орто*- и *пара*замещенных фенолах гидроксильные группы стабилизируют друг друга за счет резонанса, что приводит к большей общей стабильности. *Мета*замещенные фенолы вследствие отсутствия резонанса в цикле являются наименее стабильными, что объясняет большую предрасположенность к трансформации и деструкции [18].

Оптимальные дозы $H_2S_2O_8$ составили 2,5 мг/мг для резорцина и 10 мг/мг для пирокатехина и позволили достичь эффективности в 35 и 11% соответственно.

Снижение эффективности очистки модельной воды от резорцина при увеличении дозы пероксодисерной кислоты сверх оптимальной может быть объяснено интенсификацией процесса гидролиза (уравнения 8, 9), приводящего к потере окислителя.



Оценка влияния термической активации кислоты на процесс деструкции фенолов.

Для окисления были использованы ранее установленные оптимальные дозы $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 2,5 мг/мг для резорцина и 10 мг/мг для остальных исследуемых поллютантов для всего диапазона температур (рис. 2).

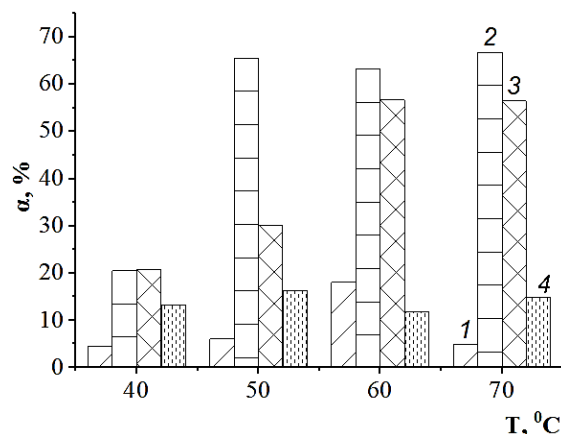
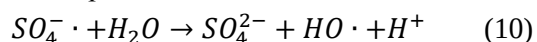


Рис. 2. Влияние температуры на эффективность окисления (α, %) поллютантов: 1- фенол, 2- гидрохинон, 3- пирокатехин, 4- резорцин

Fig. 2. The effect of temperature on the efficiency of phenol oxidation: 1- phenol, 2- hydroquinone, 3- pyrocatechin, 4- resorcinol

Из данных диаграммы 2 видно, что нагревание значительно интенсифицирует окисление фенола и его производных. Повышение температуры приводит к частичному окислению наиболее стабильных из модельных поллютантов: фенола и гидрохинона. Наибольшие эффективности окисления фенола и гидрохинона были достигнуты при 60 и 70 °С соответственно и составили 18 и 67%.

Отрицательное влияние температуры (70 °С) на деструкцию фенола можно объяснить преобразованием сульфат-радикалов в гидроксильные, обладающие меньшим окислительным потенциалом, что, в свою очередь, вызывает изменение pH раствора согласно реакции 10:



Важно отметить, что при окислении фенола при данной температуре возможно образование двухатомных фенолов, которые при аналитическом определении дают вклад в значение конечной концентрации фенола.

Окисление пирокатехина также протекает интенсивнее при повышении температуры. Наибольшая эффективность деструкции пирокатехина составила 56,6% при 60 °С.

Отмечено, что увеличение температуры негативно сказывается на деструкции резорцина. Данный эффект можно объяснить протеканием побочных реакций окисления. Мета-положение функциональной группы резорцина приводит к образованию наименее подверженных к дальнейшему окислению продуктов, при этом более низкая температура замедляет нежелательные побочные реакции благодаря снижению энергии активации [19].

Оценка влияния каталитической активации кислоты на процесс деструкции фенолов.

Для активации разложения пероксодисерной кислоты использовали катализаторы на основе катионов переходных металлов. В качестве гомогенных катализаторов были использованы растворы железа (II), железа (III) и титана (III). Доза кислоты составила 2,5 мг/мг для резорцина, 10 мг/мг для фенола, пирокатехина и гидрохинона (табл. 2).

Таблица 2

Эффективность деструкции (%) поллютантов при активации пероксодисерной кислоты металлами переменной валентности

Table 2. The efficiency of destruction (%) of pollutants during activation of peroxodiseric acid by metals of variable valence

Поллютант	Доза катализатора, мг/мг поллютанта			
	0,8	1,7	2,5	3,3
Fe²⁺				
Ф	30	35	59	48
Р	50	57	50	52
П	72	77	79	77
Г	79	90	84	85
Fe³⁺				
Ф	17	11	17	15
Р	40	47	48	52
П	53	64	64	57
Г	36	38	0	0
Ti³⁺				
Ф	8	16	12	18
Р	12	13	25	26
П	6	2	8	23
Г	38	49	38	41

Данные из табл. 2 демонстрируют успешную деструкцию фенола и его производных раствором $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии активатора разложения. Лучшие результаты для всех модельных загрязняющих веществ достигнуты при использовании катализатора на основе Fe^{2+} , эффективность удаления фенола составила 58,5%. На деструкцию влияют полупродукты распада загрязняющих веществ. На первых этапах окисления фенола происходит образование его производных – гидрохинона, пирокатехина или резорцина в зависимости

от условий проведения реакции [20]. Эти соединения больше подвержены окислению из-за наличия двух ОН-групп, что обуславливает их большую реакционную способность.

Высокая эффективность удаления гидрохинона (90,1%) обусловлена нахождением ОН-группы в *пара*-положении, что способствует образованию 1,4-бензохинона, который является более реакционноспособным соединением для дальнейшей деструкции, чем карбоновые кислоты и альдегиды, образующиеся в результате окисления остальных загрязняющих веществ (рис. 3).

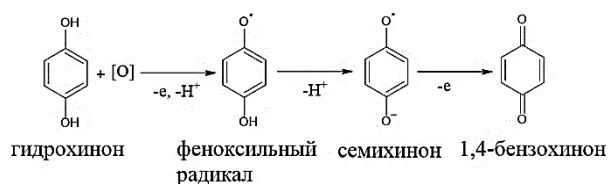
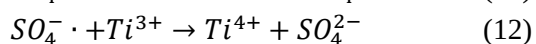
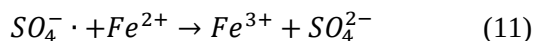


Рис. 3. Механизм образования 1,4-бензохинона в процессе окисления гидрохинона

Fig. 3. The mechanism of formation of 1,4-benzoquinone in the process of hydroquinone oxidation

Снижение эффективности деструкции, наблюдаемое при превышении оптимальной дозы катализатора, вероятнее всего объясняется поглощающей способностью сульфатных радикалов при избытке катионов металлов. Процесс описывается уравнениями 11-12:



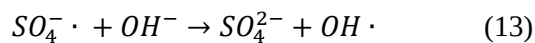
Низкая степень деструкции в присутствии Fe^{3+} объясняется процессом гидролиза с образованием гидроксокомплексов $[Fe(OH)]^{2+}$ с последующим осаждением оксигидроксидов железа, что замедляет процесс образования сульфат-радикалов.

При использовании Ti^{3+} эффективность очистки модельной воды от исследуемых загрязнителей не превысила 50%. Вероятной причиной низкой эффективности является большая реакционная способность и меньшая стабильность катионов Ti^{3+} по сравнению с Fe^{2+}/Fe^{3+} , что приводит к образованию нежелательных побочных продуктов, тяжелее подвергающихся окислению. Кроме того, на процесс каталитической активации влияют окислительно-восстановительные свойства и характер электронной структуры. Так, Fe^{2+} легче окисляется до Fe^{3+} , а наличие шести незаполненных d-орбиталей способствует эффективному участию в реакциях переноса электронов.

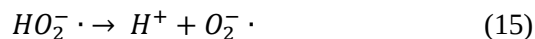
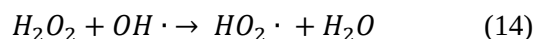
Оценка влияния pH на процесс деструкции фенолов.

В ходе щелочной активации распада $H_2S_2O_8$ ключевую роль играет гидролиз одной молекулы

пероксодисерной кислоты до аниона пероксида водорода и, впоследствии, до супероксидных радикалов [21]. Также влияние на эффективность деструкции оказывает превращение сульфат-радикалов в гидроксильные (уравнение 13).



Образующийся гидроксильный радикал реагирует с избыточным количеством пероксида водорода с образованием супероксиданион-радикала (уравнения 14-15).



На этапе исследования оптимального pH (< 7) и подхода к щелочной активации (pH > 7) дозировки пероксодисерной кислоты и оптимальная температура были выбраны на основании ранее проведенных исследований (рис. 4).

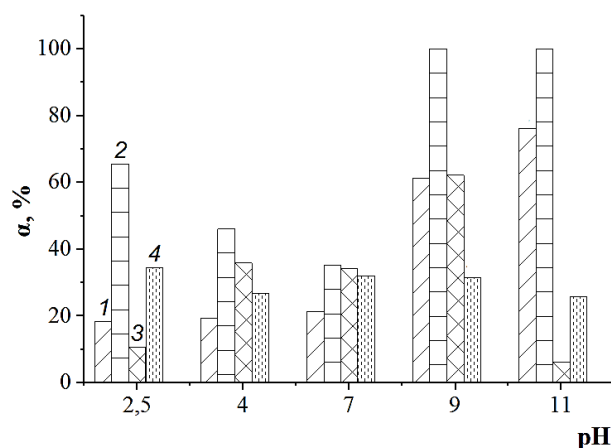


Рис. 4. Влияние pH растворов на проведение химической деструкции загрязнителей: 1- фенол, 2- гидрохинон, 3- пирокатехин, 4- резорцин

Fig. 4. The effect of pH solutions on the chemical degradation of phenols: 1- phenol, 2- hydroquinone, 3- pyrocatechin, 4- resorcinol

Из данных на диаграмме 4 видно, что влияние pH среды на процессы деструкции различно для каждого загрязнителя. Существенное увеличение эффективности деструкции наблюдается при щелочной активации $H_2S_2O_8$ при окислении фенола (в 4,2 раза) и гидрохинона (в 1,5 раза). Эффективность деструкции пирокатехина растет с увеличением pH и снижается при достижении pH 11. Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что резорцин и пирокатехин более активно окисляются сульфат-радикалами, доминирующими в кислой среде (pH < 7). При щелочной активации наибольшие эффективности окисления фенола и гидрохинона составили, соответственно, 76,2% и 99,9%.

На основании полученных данных было выдвинуто предположение о возможности повышения эффективности деструкции модельных поллютантов при комбинации оптимальных условий всех изученных способов активации процесса образования свободных радикалов. Методы щелочной активации и гомогенного катализа несовместимы вследствие образования нерастворимых гидроксидов металлов, поэтому при комбинации методов были использованы наиболее эффективные кислые диапазоны pH (табл. 3).

Таблица 3

Комбинация наилучших способов активации пероксодисерной кислоты в процессе окисления поллютантов

Table 3. A combination of the best ways to activate peroxodiseric acid during the oxidation of pollutants

В-во	Доза $H_2S_2O_8$, мг/мг	Доза Fe^{2+} , мг/мг	t, °C	pH	α , %
Ф	10	2,5	60	4,0	79,5
Р	10	1,7	50	2,5	47,4
П	2,5	1,7	20	2,5	66,8
Г	10	2,5	60	4	94,4

Из данных табл. 3 видно, что наибольшая эффективность очистки модельной воды от фенола с применением SR-AOPs (Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes) составила 79,5%. Один из факторов, способствующих высокой устойчивости фенола к окислительным процессам, заключается в стабилизирующем эффекте, оказываемом на ароматическое кольцо гидроксильной группой. Гидроксильная группа, связанная с ароматическим кольцом, увеличивает электронную плотность на кольце, что делает его менее подверженным атаке электрофильных радикалов, вследствие чего требуется больший энергетический вклад.

Термическая активация $H_2S_2O_8$, совместно с каталитической активацией, оказала негативное влияние на окисление гидрохинона, снизив эффективность очистки в 1,9 раза.

Установлено, что резорцин, несмотря на наименьшую стабильность из выбранных модельных загрязняющих веществ, поддается деструкции хуже других двухатомных фенолов, что связано с превращением *мета*-замещенного изомера в малеиновую и фумаровую кислоты, стабильность которых выше, чем у исходного резорцина [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения исследования доказано, что применение AOP на основе сульфат-ра-

дикалов с использованием пероксодисерной кислоты, позволяет эффективно удалять фенол и его двухатомные производные из модельных сточных вод.

По результатам работы установлено, что различные способы активации распада пероксодисерной кислоты при оптимальных условиях увеличивают эффективность деструкции фенола в 39,75 раза, гидрохинона в 50 раз, резорцина в 1,9 раза и пирокатехина в 8,8 раза. Установлено, что эффективность окисления фенолов может быть увеличена путем комбинации методов активации распада окислителя, наиболее перспективными из которых являются нагрев, корректировка pH и каталитическая активация переходными металлами. Так, максимальная эффективность деструкции фенола, резорцина и пирокатехина составляет 79,5, 66,8 и 94,4% соответственно. Наибольшая степень деструкции гидрохинона составила 99,9% и была достигнута посредством щелочной активации окислителя.

SR-AOP могут быть интегрированы в существующие системы очистки сточных вод крупных предприятий угольной, лакокрасочной, фармацевтической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности, что демонстрирует перспективы для повышения качества водных объектов.

Дальнейшее изучение свойств пероксодисерной кислоты и апробация других подходов к активации (ультразвук, ультрафиолет) вероятно позволят достичь более высокой степени деструкции и заменить традиционные дорогостоящие реагенты (H_2O_2 , O_3 , Cl_2 , $Na_2S_2O_8$) на доступную пероксодисерную кислоту, что может способствовать модернизации локальных очистных сооружений химических предприятий, направленной на удаление из воды фенола и его производных, без снижения рентабельности основного производства.

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

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Монгуш Г.Р., Чульдун К.К., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние удержания летучих веществ в зоне пиролиза углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений на компонентный состав каменноугольной смолы. *Жур. СибФУ. Хим.* 2020. Т. 13. № 4. С. 606-619. DOI: 10.17516/1998-2836-0209. Mongush G.R., Chuldum K.K., Garyntseva N.V., Kuznetsov B.N. The Influence of Reten-

- tion of Volatile Substances in Pyrolysis Zone of Kaa-Khemsky and Mezhegeisky Coal Deposits on Component Composition of Coal Tar. *Zhurn. SibFU Khim.* 2020. V 13. N 4. P. 606-619 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-0209
2. **Gogate P.R.** Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrason. Sonochem.* 2008. V. 15. N 1. P. 1-15. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.04.007.
3. **Прокопьев С.А., Алексеева О.Л., Савон Д.Ю., Костюхин Ю.Ю., Прокопьев Е.С.** Процесс развития технологий обогащения угля в России и за рубежом. *Уголь*. 2023. № 11. С. 96-101. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-11-96-101. **Prokopyev S.A., Alekseeva O.L., Savon D.Yu., Kostyukhin Yu.Yu., Prokopyev E.S.** The process of development of coal enrichment technologies in Russia and abroad. *Ugol'*. 2023. N. 11. P. 96-101(in Russian). DOI: 10.18796/0041-5790- 2023-11-96-101.
4. **Khoj M.A.** Fabrication of silica/calcium alginate nanocomposite based on rice husk ash for efficient adsorption of phenol from water. *RSC Adv.* 2024. V. 14. N 33. P. 24322-24334. DOI: 10.1039/D4RA04070H.
5. **Wazeer I., Hizaddin H.F., Wen N.X., Blidi L.E., Hashim M.A., Hady-Kali M.K.** Extraction of Phenol as Pollutant from Aqueous Effluents Using Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *Water.* 2023. V. 15. N 24. P. 4289. DOI: 10.3390/w15244289.
6. **Zhou Y., Nemati M.** Co-biodegradation of phenol, o-cresol, and p-cresol in binary and ternary mixtures: Evaluation of bioreactor performance and toxicity of treated effluents. *Water Air Soil Pollut.* 2022. V. 233. N 4. P. 133. DOI: 10.1007/s11270-022-05605-w.
7. **Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Извекова Т.В., Шаронов А.В.** Обработка сточных вод, содержащих 2,4-дихлорофенол, в плазме диэлектрического барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 88-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6182. **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Izvekova T.V., Sharonov A.V.** Treatment of wastewater containing 2,4-dichlorophenol in dielectric barrier discharge plasma. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 88-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6182.
8. **Kuznetsov V.V., Ivantsova V.A., Kuzin E.N., Pirogov A.V., Mezhuev Y. O., Filatova E.A., Averina Y.M.** Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2 E)-2-[(5-Nitro-2-furyl) methylene] hydrazine Carboxamide). *Water.* 2023. V. 15. N 19. P. 3370. DOI: 10.3390/w15193370.
9. **Любушкин Т.Г., Кузин Е.Н., Иванцова Н.А., Конькова Т.В.** Оценка возможности использования пероксодисерной кислоты в процессах очистки сточных вод, содержащих синтетические красители. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 120-126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7124. **Liubushkin T.G., Kuzin E.N., Ivantsova N.A., Konkova T.V.** Assessment of the possibility of using peroxodisulphuric acid in the treatment processes of wastewater containing synthetic dyes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 1. P. 120-126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7124.
10. **Huang K., Zhuan H.** A comprehensive kinetic model for phenol oxidation in seven advanced oxidation processes and considering the effects of halides and carbonate. *WRX.* 2022. V. 14. P. 100129. DOI: 10.1016/j.wroa.2021.100129.
11. **Xiao S., Cheng M., Zhong H., Liu Z., Liu Y., Yang X., Liang Q.** Iron-mediated activation of persulfate and peroxy-monosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review. *Chem. Eng. J.* 2020. V. 384. P. 123265. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123265.
12. **You Y., Huang S., Chen M., Parker K.M., He Z.** Hematite/selenium disulfide hybrid catalyst for enhanced Fe (III)/Fe (II) redox cycling in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 424. P. 127376. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127376.
13. **Y.Gan, J. Li, L. Zhang, B. Wu., H. Wenguang., H. J. Li., S. Zhang.** Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives. *Chem. Eng. J.* 2021. P. 406. P. 126837. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126837.
14. **Thomas M., Bak J., Królikowska J.** Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review. *Desalin. Water Treat.* 2020. V. 208. P. 261-272. DOI: 10.5004/dwt.2020.26689.
15. **Kuzin E.N., Krutchinina N.E., Chernyshev P.I., Vizen N.S.** Synthesis of Titanium Trichloride. *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. N 5. P. 507-511. DOI: 10.1134/S002016852005009X.
16. **Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е.** Оценка эффективности использования комплексных коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 140-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5939. **Kuzin E.N., Krutchinina N.E.** Evaluation of effectiveness of use of complex coagulants for wastewater treatment processes of mechanical engineering. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 10. P. 140-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5939.
17. **Xia X., Zhu F., Li J., Yang H., Wei L., Li Q., Jiang J., Zhang G., Zhao Q.** A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: degradation, efficiency, and mechanism. *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 592056. DOI: 10.3389/fchem.2020.592056.
18. **Li T. Cao M., Liang J., Xie X., Du G.** Mechanism of base-catalyzed resorcinol-formaldehyde and phenol-resorcinol-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study. *Polymers.* 2017. V. 9. N 9. P. 426-440. DOI: 10.3390/polym9090426.
19. **Weber B., Chavez A., Morales-Mejia J., Eichenauer S., Stadlbauer E.A., Almanza R.** Wet air oxidation of resorcinol as a model treatment for refractory organics in wastewaters from the wood processing industry. *J. Environ. Manag.* 2015. V. 161. P. 137-143. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.06.046.
20. **Santos A., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hampton E., Gaskin P., Hutchings G.J.** The oxidative degradation of phenol via in situ H₂O₂ synthesis using Pd supported Fe-modified ZSM-5 catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. P. 2943-2953. DOI: 10.1039/D2CY00283C.
21. **Checa-Fernández A., Santos A., Romero A., Dominguez C.M.** Remediation of real soil polluted with hexachlorocyclohexanes (α -HCH and β -HCH) using combined thermal and alkaline activation of persulfate: Optimization of the operating conditions. *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 270. P. 118795. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118795.
22. **Abou-Hadeed K.** From Maleic Anhydrides to Substituted Resorcinols. *Chimia.* 2000. V. 54. N 12. P. 760-762. DOI: 10.2533/chimia.2000.760.

Поступила в редакцию (Received) 18.11.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 20.01.2025