

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРСУЛЬФАТА

П.Р. Каратаева

pkarataeva@gmail.com

Н.А. Иванцова

ivantsova.n.a@muctr.ru

В.Н. Дубровина

kaleria0510@gmail.com

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Двухатомные фенолы являются высокотоксичными экотоксикантами. Вследствие их высокой частоты обнаружения и потенциального риска для водной среды и здоровья человека особое внимание уделяется методам их удаления. Высокоинтенсивные окислительные процессы могут выступать эффективными методами удаления фенолов из водной среды за счет образования свободных радикалов. Представлены кинетические закономерности фотоокисления резорцина, пирокатехина и гидрохинона при одновременном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксодисульфата. На примере фотодеструкции двухатомных фенолов установлено, что дополнительное введение сильного окислителя — пероксодисульфата — приводит к возникновению сопряженного механизма радикально-цепных реакций. Это обуславливает образование синергетического механизма. Определено, что эффективность фотоокисления двухатомных фенолов достигает 99,9 %. Рассчитаны время полного фотоокисления и константы скорости деструкции пирокатехина, резорцина и гидрохинона при синергетическом воздействии (ультрафиолетовое излучение / пероксодисульфат) при различных микродозах пероксодисульфата. Введение в систему пероксодисульфата наиболее эффективно влияет на степень и глубину фотодеструкции водных растворов пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Полученные кинетические данные, характеризующие процессы фотохимической деструкции фенолов, могут быть использованы для выбора основных критериев при масштабировании процесса в пилотных испытаниях

Ключевые слова

Двухатомные фенолы, окислительная деструкция, фотоокисление, пероксид водорода, пероксодисульфат калия, ультрафиолетовое излучение

Поступила 21.11.2022

Принята 02.12.2022

© Автор(ы), 2023

Введение. Двухатомные фенолы являются распространенными органическими соединениями, которые попадают в природные воды из стоков предприятий нефтеперерабатывающей, нефтехимической (производство фенолформальдегидных смол), деревообрабатывающей (производство клея, фанеры), пластмассовой и лакокрасочной промышленности, обладают высокой токсичностью для водных организмов и человека, а также способны к биоаккумуляции. Фенолы могут фототрансформироваться во вторичные загрязняющие вещества, которые, в свою очередь, представляют опасность для жизни и здоровья человека [1]. При употреблении загрязненной фенолами воды может возникать мышечный тремор, нарушение координации движений, ожоги слизистых. Учитывая высокую токсичность соединений фенола и их присутствие в природных водах, полная очистка промышленных сточных вод от двухатомных фенолов представляет собой актуальную тему исследования. Основным продуктом окисления фенола — пирокатехин, который является канцерогеном и аллергеном [2] и более опасен для человека, чем фенол.

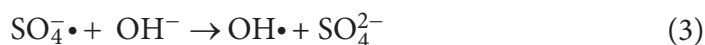
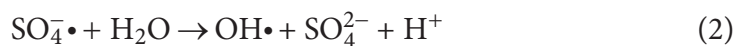
Наиболее распространенный метод деструкции фенольных соединений — биологическая очистка, однако ввиду возможного образования вторичных загрязняющих веществ эффективная очистка промышленных сточных вод с использованием обычных биологических процессов довольно сложная задача. Дополнительное препятствие — значительное влияние положения заместителей в бензольном кольце на разложение фенольных соединений, например, ингибирующее действие ортозаместителей сильнее, чем у пара- и метазаместителей. Такое влияние на активный ил может способствовать выработке токсичных метаболитов, что приводит к изменению его физико-химических характеристик и снижению активности и в конечном счете замедлению или прекращению биологической очистки [3, 4].

Один из наиболее перспективных и современных методов деструкции органических соединений, в том числе двухатомных фенолов, — высокоинтенсивные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes, AOPs) [5, 6]. Преимущества этих методов — высокая окислительная способность и скорость реакции, широкая область применения (в сочетании с пероксидом водорода для деструкции сульфоароматических соединений [7], поливинилового спирта [8], левомицетина [9], фенола [10] и др.), а также образования меньшего количества вторичных загрязняющих веществ по сравнению с классическими методами очистки [11, 12]. В подобных методах в объеме реакций происходит образование свободных радикалов (например, гидроксильных, гидропероксидных, сульфатных

анион-радикалов, синглетного кислорода, активных форм кислорода и др.), которые способны разлагать органические экотоксиканты на малотоксичные и низкомолекулярные соединения вплоть до CO_2 и H_2O [13]. При взаимодействии свободных радикалов с органическими соединениями протекает одна из трех реакций: 1) электрофильное присоединение; 2) дегидрирование; 3) перенос электрона [14].

Недостатки AOPs — высокие расходы на эксплуатацию оборудования и реагенты, что ограничивает широкомасштабное применение этой технологии. Например, применение фотоокисления для доочистки сточных вод является распространенной практикой, однако использование исключительно фотолиза не гарантирует эффективную деструкцию большинства органических соединений. Исходя из этого, при подборе метода очистки или доочистки необходимо ориентироваться на эффективность деструкции, концентрацию реагентов, скорость окисления, а также на цену электроэнергии и реагентов.

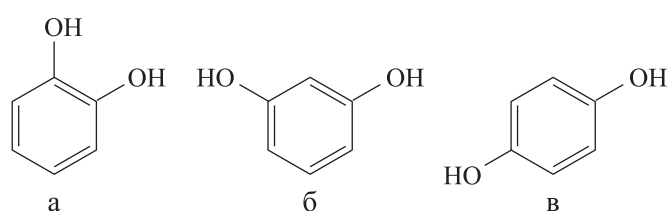
За последнее десятилетие интенсивное развитие получили комбинированные фотоокислительные процессы на основе сульфатных анион-радикалов $\text{SO}_4^- \bullet$ (Sulfate Radical-Advanced Oxidation Processes, SR-AOPs) [12, 15–17]. Эти процессы полагаются наиболее эффективными для очистки природных и сточных вод. В качестве окислителей в них используют пероксосульфосоединения, в основном пероксомоносульфаты (HSO_5^-) и пероксодисульфаты ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, персульфаты). При их активации различными методами (ультрафиолетовым (УФ) излучением, ультразвуком, ионами переходных металлов или термически) в водном растворе генерируются сульфатные анион-радикалы ($\text{SO}_4^- \bullet$) и гидроксильные радикалы ($\text{OH} \bullet$) по приведенным реакциям [17]:



Пероксодисульфаты обладают высоким стандартным окислительно-восстановительным потенциалом (2,1 В), при этом они характеризуются стабильностью при хранении. В результате активации пероксодисульфатов могут быть получены сульфатные радикалы с еще более высоким значением окислительного потенциала (2,6 В), что выше, чем, например, у гидроксил-радикала (в зависимости от среды 1,8...2,8 В).

Цель работы — исследование установления кинетических зависимостей фотоокисления двухатомных фенолов (пирокатехина, резорцина и гидрохинона) в водных растворах в присутствии пероксодисульфата и без него.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны модельные водные растворы двухатомных фенолов ($C_6H_6O_2$): пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол) (а), резорцин (резорцинол, 1,3-дигидроксibenзол, мета-дигидроксibenзол) (б) и гидрохинон (парадигидроксibenзол, бензол-1,4-диол, хинол) (в).



Значения количественных показателей, характеризующих состав исходной и обработанной воды, определяли спектрофотометрическим методом, основанным на образовании соединений фенола, производных и гомологов с 4-аминоантипирином (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон) в присутствии пероксодисульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ при $pH = 10 \pm 0,2$ [18].

Исследования по фотоокислительной деструкции модельных растворов двухатомных фенолов (начальная концентрация $C_0 = 0,09$ ммоль/л) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. С использованием перистальтического насоса раствор поступал в УФ-установку, где он перемещался по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8, очищенный раствор попадал в приемник. Время контакта водных растворов с зоной облучения $\tau = 47 \dots 118$ с. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм $E_{min} = 0,025$ Вт/см². Для интенсификации процесса фото-

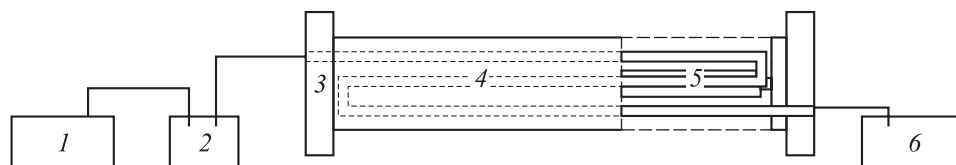


Рис. 1. Схема установки фотореактора *AquaPro* горизонтального типа:

- 1 — исходная емкость; 2 — перистальтический насос; 3 — корпус;
- 4 — кварцевый змеевик; 5 — эксимерная лампа ДРБ-8; 6 — приемник

окисления вводили микродобавки пероксодисульфата калия ($K_2S_2O_8$) с концентрацией в пробе 1,2...6,0 ммоль/л.

Для нахождения скоростей фотоокисления проводили обработку кинетических кривых разложения исходных соединений с использованием программного обеспечения пакета *Origin 8.0*. Для расчета времени полного фотоокисления фенолов до диоксида углерода и воды порядок реакции и константу скорости определяли по полученным экспериментальным данным. С использованием графического метода определения констант скоростей разложения находили порядок реакции. Для этого строили зависимости концентрации фенолов от времени для нулевого, первого и второго порядков. Далее для каждой кривой методом наименьших квадратов определяли аппроксимирующую прямую и рассчитывали коэффициенты аппроксимации.

Экспериментальная часть. УФ-обработка сточных вод не является высокоинтенсивным окислительным методом и демонстрирует низкую эффективность в отношении деструкции фенолов (рис. 2) по сравнению

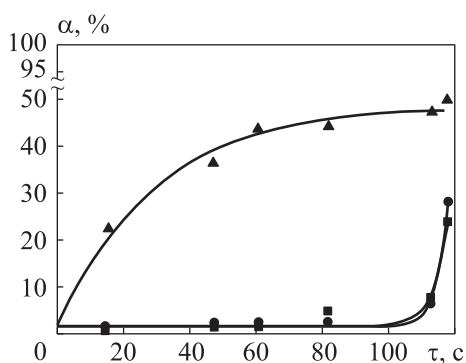
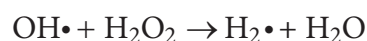
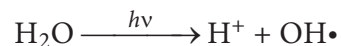


Рис. 2. Зависимости эффективности фотоокисления α резорцина (■), пирокатехина (●) и гидрохинона (▲) от времени контакта τ водных растворов с зоной облучения

с процессами, в которых генерируются свободные кислородсодержащие радикалы. Механизм образования, например, гидроксильных радикалов, при фотоокислении можно записать следующим образом [7]:



Экспериментально доказано, что эффективность фотоокисления резорцина, пирокатехина и гидрохинона не превышает 50 % и составляет 23, 25 и 49 % соответственно (см. рис. 2). Следует отметить, что ход кинетических кривых описывается экспоненциальными зависимостями, причем для резорцина и пирокатехина она имеет J-образный вид.

Введение в систему фоторедокс-катализаторов (например, пероксида водорода, пероксодисульфата, хлор- или карбонат-ионов) может повысить не только эффективность фотоокисления сложных органических экотоксикантов, но и ускорить процесс деструкции. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых фотоокисления пирокатехина,

резорцина и гидрохинона в присутствии пероксодисульфата, которые представляют собой прямые, проходящие через начало координат, показаны на рис. 3

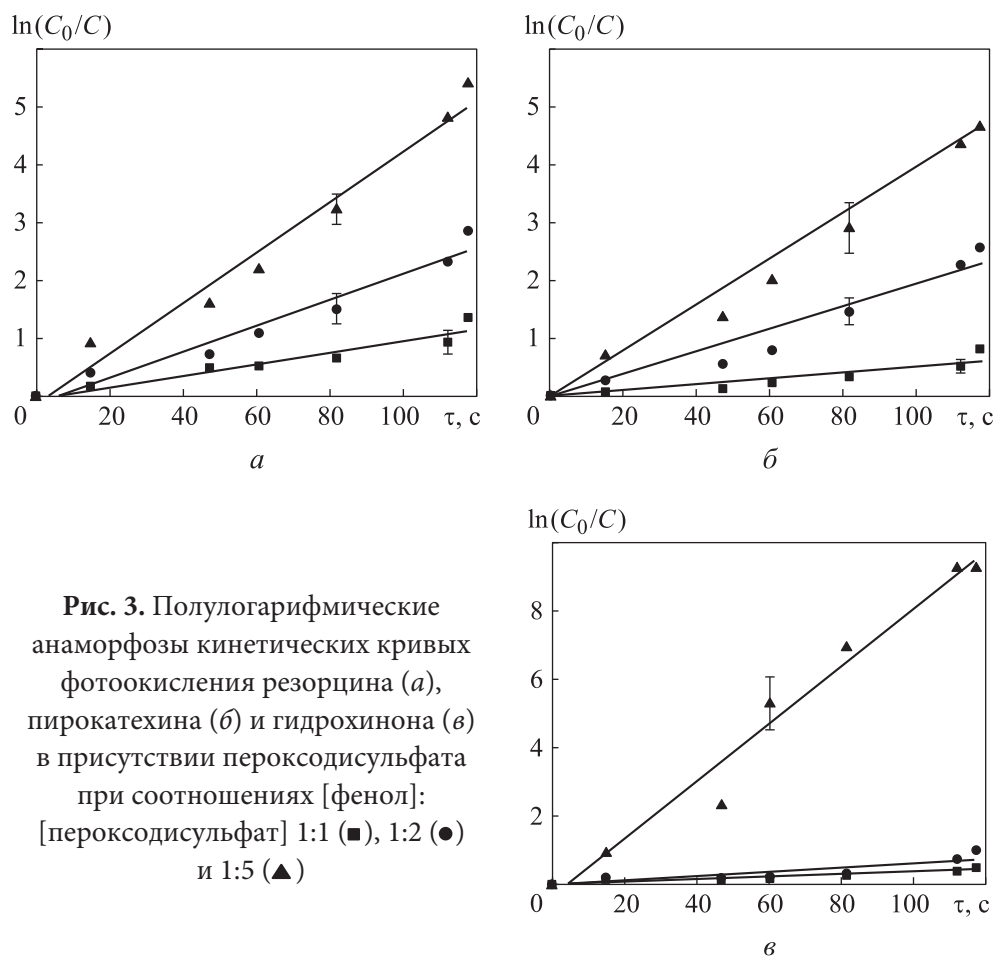
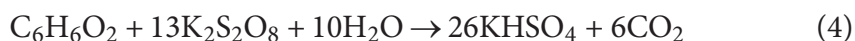


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых фотоокисления резорцина (а), пирокатехина (б) и гидрохинона (в) в присутствии пероксодисульфата при соотношениях [фенол]: [пероксодисульфат] 1:1 (■), 1:2 (●) и 1:5 (▲)

Уравнение реакции, протекающей при фотовоздействии пероксодисульфата на модельные растворы двухатомных фенолов общей формулы $C_6H_6O_2$:



Согласно стехиометрическому соотношению по реакции (4), для фотоокисления фенолов с начальной концентрацией 0,09 ммоль/л необходимо 1,2 ммоль/л пероксодисульфата. При логарифмировании отношения C_0 / C и построении зависимостей $\ln(C_0 / C) = f(\tau)$ для различных соотношений [фенол]:[пероксодисульфат] получены прямые, указывающие на то, что процесс деструкции является реакцией первого порядка

по фенолам. Значения тангенсов углов наклона этих кривых представляют собой экспериментальные константы скорости фотоокисления k_3 (табл. 1).

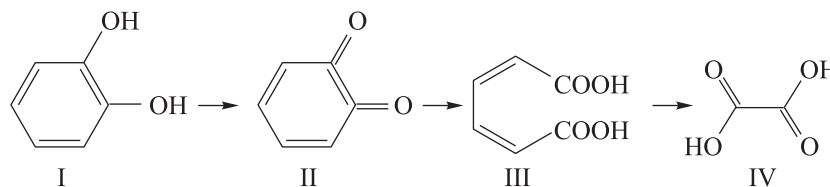
Таблица 1

**Значения константы скорости фотоокисления, c^{-1} ,
двухатомных фенолов**

Фенол	УФ	УФ/ $S_2O_8^{2-}$		
		1:1	1:2	1:5
Резорцин	0,001	0,009	0,022	0,042
Пирокатехин	0,002	0,005	0,022	0,041
Гидрохинон	0,007	0,007	0,009	0,079

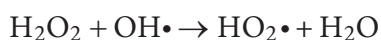
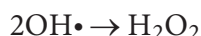
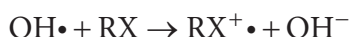
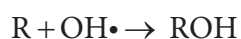
Для расчета времени полного фотоокисления двухатомных фенолов порядок реакции и константу скорости определяли по полученным экспериментальным данным. Определено, что увеличение концентрации пероксодисульфата приводит к возрастанию эффективности и скорости фотоокисления фенолов.

В случае синергетического воздействия УФ-излучения и пероксодисульфата ($УФ/S_2O_8^{2-}$) вследствие фотолитических реакций происходит образование как гидроксильных радикалов, так и сульфорадикалов по реакциям (1)–(3). Указанные кислородсодержащие радикалы воздействуют на ароматическое кольцо молекулы двухатомного фенола (например, пирокатехина (I)) с образованием путем отщепления водорода бензохинонов (II). Затем бензохиноновое кольцо расщепляется до муконовых кислот (III), которые разлагаются под действием, например, ОН-радикалов с образованием одноосновных карбоновых кислот (малеиновой, фумаровой и щавелевой):



Все возникшие промежуточные продукты окисляются в основном до щавелевой (IV) и муравьиной кислот, которые окончательно разрушаются после длительного времени фотоокисления до диоксида углерода и неорганических кислот.

Для реакции между ароматическими соединениями и $\text{OH}\cdot$ константы скорости реакции близки к пределу диффузии. Это означает, что реакция происходит, как только два вида соединения вступают во взаимодействие:



Согласно данным табл. 1, экспериментальная константа скорости фотоокисления, например, резорцина, равна $0,001 \text{ с}^{-1}$. При протекании необратимой реакции первого порядка запишем:

$$t = \frac{1}{k_3} \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right),$$

где α — эффективность фотоокисления, отн. ед., $\alpha = (C_0 - C) / C$, C_0, C — начальная и конечная концентрация фенола, ммоль/л.

Предположим, что фотоокисление фенола необходимо осуществить до $C = 0,01 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л (ПДК фенола в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения $0,001 \text{ мг/дм}^3$, резорцина $0,1 \text{ мг/дм}^3$, пирокатехина и гидрохинона $0,2 \text{ мг/дм}^3$). При начальной концентрации $C_0 = 0,09$ ммоль/л можно рассчитать время, за которое произойдет полное фотохимическое окисление фенола до заданных нормальных значений:

$$\alpha = (0,09 - 0,01 \cdot 10^{-3}) / 0,09 = 0,9999;$$

$$t = (1 / 0,001) \cdot (1 / (1 - 0,9999)) = 9210,34 \text{ с.}$$

Следовательно, для полного фотоокисления резорцина без введения микродобавок пероксодисульфата потребуется 154 мин.

Результаты расчета времени полного фотохимического окисления рассматриваемых двухатомных фенолов в присутствии пероксодисульфата и без него приведены в табл. 2. Показано, что введение в систему пероксодисульфата приводит к уменьшению времени, затрачиваемого на полное фотоокисление фенолов.

Таблица 2

Максимальная эффективность, %, (числитель) и время полного фотоокисления, мин, (знаменатель) двухатомных фенолов

Фенол	УФ	УФ/S ₂ O ₈ ²⁻		
		1:1	1:2	1:5
Резорцин	23 / 153,5	74 / 17,1	97 / 6,9	> 99 / 3,6
Пирокатехин	25 / 76,7	56 / 30,7	99 / 6,9	> 99 / 3,7
Гидрохинон	49 / 21,9	50 / 21,9	98 / 17,1	> 99 / 1,9

Химические превращения, которые претерпевают молекулы фенолов в процессе фотоокислительной деструкции, чрезвычайно сложны. В первую очередь результатом таких превращений является разрушение

A, отн. ед.

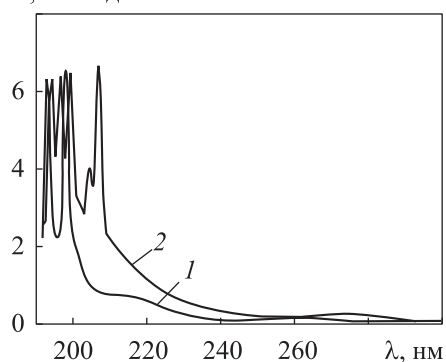


Рис. 4. Электронный спектр пирокатехина до (1) и после (2) фотоокисления в присутствии пероксодисульфата

ароматической структуры. Для идентификации возможных продуктов фотоокислительной деструкции проведены измерения коэффициента пропускания A растворов двухатомных фенолов с использованием спектрофотометра GBC Cintra 303, выполненные на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (рис. 4).

При получении спектров электронного поглощения не ставилась цель идентификации органических соединений, присутствующих в исходных растворах или образовавшихся в результате их деструкции. Однако сопоставление спектров позволяет на качественном уровне судить о том, какие составные части органических молекул подверглись полному или частичному разрушению.

Резорцин, пирокатехин и гидрохинон имеют полосы поглощения в УФ-области средней интенсивности. Спектры поглощения двухатомных фенолов сдвинуты относительно спектра фенола бато- и гиперхромно [19]. Наиболее характерным поглощением для бензольной группы является полоса в области 230...260 нм с небольшой интенсивностью. Наличие заместителей в ароматическом кольце приводит к смещению полос поглощения с менее отчетливым проявлением колебательной структуры или ее отсутствием. В электронных спектрах, например пиро-

катехина (см. рис. 4), присутствует полоса поглощения в диапазоне значений 260...290 нм со слабо выраженной колебательной структурой. Определено, что после фотоокисления в присутствии пероксодисульфата полосы поглощения в указанных областях не наблюдаются, что подтверждает полную деструкцию молекулы. Однако в области длин волн менее 210 нм после УФ/ $S_2O_8^{2-}$ наблюдаются пики, вероятно характерные для карбоксильной и формальдегидной групп.

Выводы. Установлено, что комбинированное воздействие УФ-излучения и пероксодисульфата (УФ/ $S_2O_8^{2-}$) — эффективный метод для деструкции рассматриваемых двухатомных фенолов. Из изученных фенолов самым фотохимически нестабильным является резорцин. Для всех соединений наблюдаются высокие эффективность и скорость фотоокисления при синергетическом воздействии. Теоретически обосновано, что при активации пероксодисульфата в УФ-реакторе происходит накопление гидроксильных радикалов и сульфорадикалов, ответственных за разрушение молекул фенолов. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о перспективном применении метода фотоокисления в присутствии пероксодисульфатов и его можно использовать в качестве альтернативы пероксиду водорода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Oueslati K., Sakly A., Lima E.C., et al. Statistical physics modeling of the removal of Resorcinol from aqueous effluents by activated carbon from avocado seeds. *J. Mol. Liq.*, 2022, vol. 360, art. 119386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119386>
- [2] Murillo-Acevedo Y.S., Giraldo L., Poon P.S., et al. The Cramer's rule for the parametrization of phenol and its hydroxylated byproducts: UV spectroscopy vs. high performance liquid chromatography. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, no. 6, pp. 6746–6757. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10897-8>
- [3] Chen X., Hu X., Lu Q., et al. Study on the differences in sludge toxicity and microbial community structure caused by catechol, resorcinol and hydroquinone with metagenomic analysis. *J. Environ. Manage.*, 2022, vol. 302, part A, art. 114027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114027>
- [4] Li Y., Li Y., Jin B., et al. Effects of 2,4,6-trichlorophenol and its intermediates on acute toxicity of sludge from wastewater treatment and functional gene expression. *Bioresour. Technol.*, 2021, vol. 323, art. 124627. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124627>
- [5] Matafonova G., Batoev V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review. *Water Res.*, 2018, vol. 132, pp. 177–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>

- [6] Lozano I., Pérez-Guzmán C.J., Mora A., et al. Pharmaceuticals and personal care products in water streams: occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Sci. Total Environ.*, 2022, vol. 827, art. 154348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154348>
- [7] Kalinski I., Juretic D., Kusic H., et al. Structural aspects of the degradation of sulfoaromatics by the UV/H₂O₂ process. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2014, vol. 293, pp. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.07.009>
- [8] Hamad D., Mehrvar M., Dhib R. Experimental study of polyvinyl alcohol degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, vol. 103, pp. 75–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.018>
- [9] Zuorro A., Fidaleo M., Fidaleo M., et al. Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *J. Environ. Manag.*, 2014, vol. 133, pp. 302–308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.012>
- [10] 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. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0023119320010076>
- [11] Mahmoudi F., Saravanakumar K., Maheskumar V., et al. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes: review of the recent progress. *J. Hazard. Mater.*, 2022, vol. 436, art. 129074. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129074>
- [12] Yang Q., Ma Y., Chen F., et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 378, art. 122149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- [13] Mao X., Wei L., Hong S., et al. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation. *J. Environ. Sci.*, 2008, vol. 20, iss. 11, pp. 1386–1391. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62237-8](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62237-8)
- [14] Li S., Yang Y., Zheng H., et al. Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants in landfill leachate. *Chemosphere*, 2022, vol. 297, art. 134214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134214>
- [15] Будаев С.Л., Хандархаева М.С., Асеев Д.Г. и др. Фотодеструкция тиоцианатов в присутствии персульфатов. *Проблемы недропользования*, 2015, № 1, с. 92–95.
- [16] Giannakis S., Lin K.-Y.A., Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs). *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 406, art. 127083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083>
- [17] Попова С.А., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Сонофотохимическое окисление органических загрязнителей в водных растворах с применением персульфата. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2020, т. 63, № 10, с. 105–109. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6233>

[18] Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., Химия, 1984.

[19] Некрасова Л.П., Кочетков П.П. Трансформация фенола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона в воде в условиях воздействия низких доз УФ-излучения. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2021, т. 88, № 4, с. 629–637.

Каратаева Полина Руслановна — студентка магистратуры кафедры «Промышленная экология» РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Иванцова Наталья Андреевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Промышленная экология» РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Дубровина Валерия Николаевна — аспирант кафедры «Промышленная экология» РХТУ им. Д.И. Менделеева (Российская Федерация, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Каратаева П.Р., Иванцова Н.А., Дубровина В.Н. Фотохимическое окисление двухатомных фенолов в водных растворах с применением персульфата. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 5 (110), с. 122–136.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-122-136>

DIHYDRIC PHENOL PHOTOCHEMICAL OXIDATION IN AQUEOUS SOLUTIONS USING THE PERSULPHATE

P.R. Karataeva

pkarataeva@gmail.com

N.A. Ivantsova

ivantsova.n.a@muctr.ru

V.N. Dubrovina

kaleria0510@gmail.com

**Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation**

Abstract

Dihydric phenols are the highly toxic ecotoxicants. Due to their high detection frequency and potential risk to the aquatic environment and human health, special attention is being paid to methods of their disposal. High-intensity oxidation processes could become the effective methods in removing phenols from the aqueous medium due using the free radicals formation. The paper presents kinetic patterns of resorcinol, pyrocatechol and hydroquinone photooxidation under simulta-

Keywords

Dihydric phenols, oxidative degradation, photooxidation, hydrogen peroxide, potassium peroxodisulfate, ultraviolet radiation

neous exposure to ultraviolet radiation and peroxodisulfate. Using the dihydric phenols in photo destruction as an example, it was established that additional introduction of a strong oxidizing agent, i.e., peroxodisulfate, led to appearance of a coupled mechanism in the radical chain reactions. That caused formation of the synergistic mechanism. It was established that efficiency of the diatomic phenols photooxidation reached 99.9 %. Complete photooxidation period and rate constants of the catechol, resorcinol and hydroquinone destruction were calculated under the synergistic action (ultraviolet radiation/peroxodisulfate) at various micro-doses of the peroxodisulfate. Peroxodisulfate introduction into the system most effectively affected the degree and depth of the aqueous solutions photo degradation with pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone. The obtained kinetic data are characterizing the phenols photochemical degradation processes and could be introduced in selecting the main criteria for scaling the process in pilot testing

Received 21.11.2022

Accepted 02.12.2022

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Oueslati K., Sakly A., Lima E.C., et al. Statistical physics modeling of the removal of Resorcinol from aqueous effluents by activated carbon from avocado seeds. *J. Mol. Liq.*, 2022, vol. 360, art. 119386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119386>
- [2] Murillo-Acevedo Y.S., Giraldo L., Poon P.S., et al. The Cramer's rule for the parametrization of phenol and its hydroxylated byproducts: UV spectroscopy vs. high performance liquid chromatography. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, no. 6, pp. 6746–6757. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10897-8>
- [3] Chen X., Hu X., Lu Q., et al. Study on the differences in sludge toxicity and microbial community structure caused by catechol, resorcinol and hydroquinone with metagenomic analysis. *J. Environ. Manage.*, 2022, vol. 302, part A, art. 114027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114027>
- [4] Li Y., Li Y., Jin B., et al. Effects of 2,4,6-trichlorophenol and its intermediates on acute toxicity of sludge from wastewater treatment and functional gene expression. *Bioresour. Technol.*, 2021, vol. 323, art. 124627. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124627>
- [5] Matafonova G., Batoev V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review. *Water Res.*, 2018, vol. 132, pp. 177–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>

- [6] Lozano I., Pérez-Guzmán C.J., Mora A., et al. Pharmaceuticals and personal care products in water streams: occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Sci. Total Environ.*, 2022, vol. 827, art. 154348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154348>
- [7] Kalinski I., Juretic D., Kusic H., et al. Structural aspects of the degradation of sulfoaromatics by the UV/H₂O₂ process. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2014, vol. 293, pp. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.07.009>
- [8] Hamad D., Mehrvar M., Dhib R. Experimental study of polyvinyl alcohol degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, vol. 103, pp. 75–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.018>
- [9] Zuorro A., Fidaleo M., Fidaleo M., et al. Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *J. Environ. Manag.*, 2014, vol. 133, pp. 302–308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.012>
- [10] Ivantsova N.A., Panicheva D.A., Kuznetsov O.Yu. Oxidative destruction of phenol in aqueous solution by cotreatment with UV radiation and hydrogen peroxide. *High Energy Chem.*, 2020, vol. 54, no. 1, pp. 10–14. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0018143920010075>
- [11] Mahmoudi F., Saravanakumar K., Maheskumar V., et al. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes: review of the recent progress. *J. Hazard. Mater.*, 2022, vol. 436, art. 129074. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129074>
- [12] Yang Q., Ma Y., Chen F., et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 378, art. 122149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122149>
- [13] Mao X., Wei L., Hong S., et al. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation. *J. Environ. Sci.*, 2008, vol. 20, iss. 11, pp. 1386–1391. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62237-8](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62237-8)
- [14] Li S., Yang Y., Zheng H., et al. Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants in landfill leachate. *Chemosphere*, 2022, vol. 297, art. 134214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134214>
- [15] Budaev S.L., Khandarkhaeva M.S., Aseev D.G., et al. Thiocyanate photodegradation in the presence of persulfates. *Problemy nedropolzovaniya* [Problems of Subsoil Use], 2015, no. 1, pp. 92–95 (in Russ.).
- [16] Giannakis S., Lin K.-Y.A., Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs). *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 406, art. 127083. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083>
- [17] Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Sonophotocatalytic oxidation of organic contaminants in aqueous solutions using persulfate. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimi-*

cheskaya tekhnologiya [CHEMTECH], 2020, vol. 63, no. 10, pp. 105–109 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6233>

[18] Lurye Yu.Yu. *Analiticheskaya khimiya promyshlennykh stochnykh vod* [Analytical chemistry of industrial wastewater]. Moscow, Khimiya Publ., 1984.

[19] Nekrasova L.P., Kochetkov P.P. Transformation of phenol, resorcinol, pyrocatechol, and hydroquinone in water under exposure to low doses of UV radiation. *J. Appl. Spectrosc.*, 2021, vol. 88, no. 4, pp. 807–815.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01244-x>

Karataeva P.R. — Master’s Degree Student, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Ivantsova N.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Dubrovina V.N. — Post-Graduate Student, Department of Industrial Ecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Miuskaya ploshchad 9, Moscow, 125047 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Karataeva P.R., Ivantsova N.A., Dubrovina V.N. Dihydric phenol photochemical oxidation in aqueous solutions using the persulphate. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 5 (110), pp. 122–136 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-122-136>