

УДК 541.135

А. В. Желовицкая, А. Ф. Дресвянников

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: электрохимическая деструкция, ароматические органические соединения, прямое (анодное) окисление, непрямое восстановление.

Проанализированы электрохимические способы деструкции органических соединений. Представлены характерные механизмы деструкции ароматических органических соединений.

Keywords: electrochemical destruction, aromatic organic compounds, direct (anodic) oxidation, indirect reduction.

Electrochemical methods of destruction of organic compounds are analysed. Characteristic mechanisms of destruction of aromatic organic compounds are presented.

Повышение экологической безопасности производств, сбрасывающих токсичные отходы, является актуальной задачей. Решение этой проблемы может быть достигнуто путем совершенствования существующих, либо создания новых технологий обработки таких отходов. Среди производственных отходов отдельную группу составляют сточные воды, содержащие трудноокисляемые ароматические органические соединения. Сложность деструкции таких соединений связана со стабильностью их структуры [1].

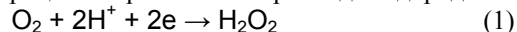
В свете решения указанной проблемы в последние годы существенно вырос интерес к развитию эффективных электрохимических технологий деструкции соединений, позволяющих использовать в максимальной степени одновременно несколько электродных процессов, например, анодного окисления органических соединений и их непрямого окисления продуктами катодного восстановления кислорода, обладающих высокой окислительной активностью [2].

Использование электрохимических способов – один из наиболее перспективных подходов к очистке воды от органических примесей различного состава, так как при этом, как правило, не изменяется солевой состав очищенной воды, осадок не образуется или образуется в небольшом количестве. Установки характеризуются высокой производительностью, компактностью, высоким уровнем автоматизации [3]. Основными активными частицами, инициирующими разложение органических соединений, являются пероксид водорода, озон, гидроксильный и гидропероксидный радикалы. Они упоминаются в работах, связанных с созданием способов деструкции органических соединений. Анализируя сведения литературных источников по закономерностям протекания электродных реакций с участием органических соединений можно констатировать недостаток данных о механизмах их превращения и деструкции.

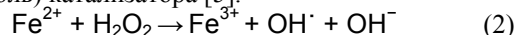
Анализ литературных данных [4] выявил широкое многообразие методов, позволяющих осуществлять деструкцию ароматических органических соединений. Среди них особо выделены мето-

ды электрохимического генерирования продуктов окисления.

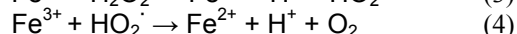
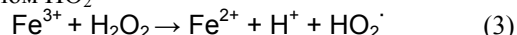
Так, в работе [5] представлен механизм генерирования пероксида водорода. Согласно ему исходным реагентом является постоянно присутствующий в воде растворенный кислород. Дополнительным источником кислорода может служить побочная реакция выделения кислорода на аноде, поскольку в бездиафрагменных реакторах анодно-катодное пространство не разделено. На катоде протекает процесс образования пероксида водорода:



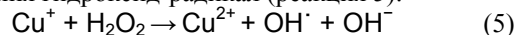
Образовавшийся пероксид водорода, согласно классическому механизму Фентона, способствует формированию высокоактивного в реакции окисления органических соединений гидроксид-радикала на поверхности $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AU}$ (активированный уголь) катализатора [5].



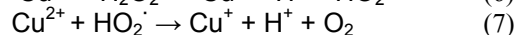
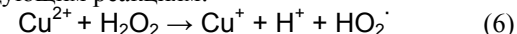
Эта реакция сопровождается регенерацией Fe^{2+} посредством взаимодействия с ранее генерированным по реакциям 3 и 4 гидропероксид-радикалом $\text{HO}_2^\cdot$



Аналогичным образом для CuO/AU катализатора формируется высоко активный в реакции окисления гидроксид-радикал (реакция 5):



Далее происходит регенерация Cu^{2+} до Cu^+ по следующим реакциям:



Образовавшийся высоко активный гидроксид-радикал способствует полному окислению органических соединений до CO_2 .

Существует ряд способов генерирования окислительных частиц. Так, например, в работе [2] рассматриваются закономерности протекания электрохимических процессов по окислению (деструкции) толуола и ацетона, а также их смеси в водных растворах в контакте с кислородом под давлением. Согласно данным работы [2] окисление молекул ацетона и толуола, а также их смеси можно реализовать как на катоде, так и на аноде. При анодном

окислении процесс деструкции идет на поверхности платинового или ОРТА электродов путем адсорбции молекул органических соединений на поверхности электродов и их взаимодействии с активными окислительными частицами. Так, механизм окисления ацетона на поверхности электрода заключается в образовании уксусной кислоты, которая в дальнейшем окисляется до муравьиной кислоты, оксида и диоксида углерода по схеме:

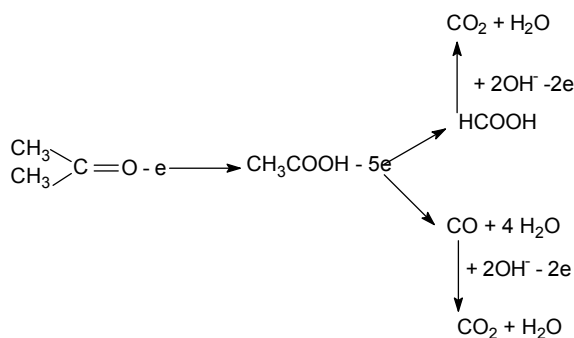


Рис. 1 - Механизм деструкции ацетона

Проведение процесса под давлением кислорода от 0,1 до 1,0 МПа способствует повышению скорости анодного окисления органических веществ, что характеризуется ростом тока на вольтамперной кривой. Кроме того, повышение давления кислорода приводит к появлению площадки тока на вольтамперной зависимости, что объясняется окислением ацетона и толуола на аноде (платина, ОРТА). Рост скорости процесса с повышением давления кислорода связан с изменением количества кислорода, адсорбированного на поверхности электрода.

В ходе катодного процесса на платиновом и графитовом электродах протекает восстановление кислорода до активных частиц - $\text{HO}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, HO_2^- , способствующих окислению ацетона и толуола в растворе. Это подтверждается наличием площадки предельного тока на вольтамперных кривых и увеличением высоты площадки тока с ростом концентрации растворенного кислорода. Повышение давления кислорода от 0,1 до 1,0 МПа приводит к увеличению скорости образования активных частиц, образующихся при восстановлении кислорода в 3 раза, тогда как рост концентрации ацетона до 0,05 М приводит к восстановлению ацетона до изопропилового спирта. Кроме того, на катоде помимо реакции восстановления кислорода могут протекать процессы восстановления ацетона или ионов водорода, конкурирующие между собой. Увеличение концентрации толуола снижает скорость восстановления кислорода как на платине, так и на графитовом электроде. Скорость процесса восстановления кислорода до активных частиц на платине выше, чем на графите. Это объясняется адсорбцией молекул органического вещества (толуола) на поверхности графитового электрода, практически приводящей к ее блокированию ввиду пористой структуры графита. Повышение концентрации органического вещества снижает скорость реакции восстановления кислорода на катоде.

В работе [6] рассмотрен процесс деструкции муравьиной, уксусной, пропионовой кислот и формальдегида с помощью диэлектрического барьерного разряда и совмещенного плазменно-каталитического процесса. Установлено, что увеличение время контакта раствора с зоной разряда приводит к повышению степени разложения всех рассматриваемых соединений.

В качестве основных продуктов разложения таких соединений в совмещенном плазменно-каталитическом процессе и процессе диэлектрического барьерного разряда зафиксированы альдегиды и оксиды углерода - CO_2 и CO .

Катализатор также играет немаловажную роль в процессах деструкции органических соединений. Так, например, использование оксида никеля при деструкции уксусной кислоты повышает выход CO_2 , но снижает выход альдегида. При этом степень разложения уксусной кислоты составляет 100%. При деструкции фенола с использованием в качестве катализатора оксида никеля, выход оксидов углерода также увеличивается, однако при этом снижается выход карбоновых кислот. В то же время, при использовании в качестве катализатора оксида титана наблюдается обратная картина – выход CO_2 снижается, а карбоновых кислот возрастает. Согласно результатам работы [6] такой эффект определяется природой катализатора (TiO_2 , Ag_2O - фотокатализаторы), а именно их способностью генерировать под действием активных частиц разряда неравновесные носители заряда в зоне проводимости катализатора, и, следовательно, стимулировать образование активных частиц в растворе ($\text{OH}^\cdot$, $\text{OH}_2^\cdot$ и др.).

Эффективность окисления органических соединений зависит не только от конструкции электролизера, материала катода и анода, плотности тока, типа катализатора, но и от характера среды [7-13]. Реакция окисления бензола на платиновом аноде в кислой среде приводит к образованию двуокиси углерода, бензохинона и α , β – ненасыщенных эфиров. В щелочной среде анодное окисление идет с разрывом ароматического кольца и образованием двуокиси углерода и солей карбоновых кислот [14]. Электрохимическое окисление N-метил-п-аминофенола (метола) [14] при разных значениях pH позволяет наблюдать различные пути последовательного окисления: в кислой среде образуются промежуточные продукты карбоксилатного типа, в щелочной – формируются продукты гидроксирования метола с последующим переходом в алифатические кислоты, которые далее окисляются до CO_2 и H_2O с эффективностью 98%.

Химическое гидроксирование и дегидроксирование фенола [9, 15] приводит к образованию 1,2-; 1,3-; и 1,4-дигидроксибензолов, тогда как анодное окисление в бездиафрагменном электролизере на алмазном электроде легированном бором (АЭЛБ) и Ti/PbO_2 электродах [11] дает 1,4-дигидроксибензол, п-бензохинон, малеиновую и щавелевую кислоты. Помимо этого на Ti/PbO_2 электроде прослеживается образование 1,2-дигидроксибензола (катехола) и муравьиной кислоты (HCOOH). Электролиз фенола на данных

электродах при плотностях тока выше плотности предельного ($i > i_{пр}$) дает те же самые продукты, что и при плотности тока ниже плотности предельного ($i < i_{пр}$). Для алмазного электрода легированного бором (АЭЛБ) концентрация всех промежуточных продуктов была низка или равна нулю, по сравнению с данными экспериментов при $i < i_{пр}$. Скорость удаления фенола на обоих электродных материалах практически одинакова, однако по сравнению с PbO_2 электродом на АЭЛБ фенол полностью трансформируется в CO_2 и H_2O .

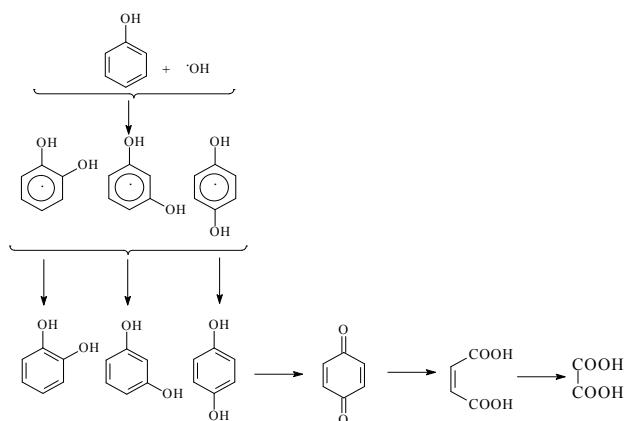


Рис. 2 - Механизм деструкции фенола

Аналогичные промежуточные продукты – 1,2-дигидроксibenзол, гидрохинон, п-бензохинон, щавелевая, малеиновая и фумаровая кислоты образуются при прямом и непрямым электрохимическом окислении салициловой кислоты [16-3, 9-8, 13-143]. В случае прямого (анодного) окисления [9] салициловой кислоты промежуточными продуктами выступают: 2,3-; 2,4- и 2,5-дигидроксibenзойные кислоты, тогда как при непрямом окислении: 2,3-; 2,5- и 2,6-диоксibenзолные кислоты [16]. Кроме этого не прямое электрохимическое окисление салициловой кислоты дает цис-2-гидроксibenбутен-2-диовую, кетоглутаровую, глиоксильную и гликолевую кислоты. Полная их минерализация достигается с использованием АЭЛБ и O_2 -диффузионного электродов [16].

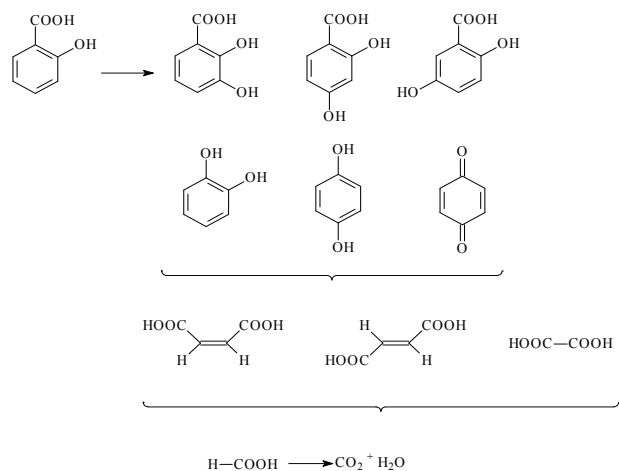


Рис. 3 - Механизм деструкции салициловой кислоты

Механизм электрохимического окисления ацетианофена на Ti/IrO_2 и Ti/SnO_2 электродах включает формирование N-ацетил-п-бензохинонимина, который гидролизует до п-бензохинона и ацетамида [8]. В случае окисления аналогичного соединения (п-ацетианофенола - парацетамола) на Pt электроде промежуточными продуктами являются ацетамид, п-бензохинон, гидрохинон, а также 2-оксо-пропандиовая, цис-бутен-2-диовая, транс-бутен-2-диовая кислоты, дающие щавелевую и карбомиол-метановую кислоты, которые минерализуются в дальнейшем до CO_2 в результате взаимодействия с $\cdot OH$ -радикалом [7].

Помимо ароматических органических соединений класса фенолов деструкции можно подвергать синтетические красители. Данные работ [17-19] по окислению азокрасителя оранжевого 61, красителя O,O-диэтил O-(4-нитрофенил) фосфоротиоат и гербицида – хлоролурина методом «электро-Фентон» на углеродно-войлочном катоде свидетельствуют об образовании в ходе процесса карбоксильных кислот и неорганических ионов.

Электрохимическое окисление о-; м-; и п-крезола [20-21] методом «фото-электро-Фентон» на O_2 -диффузионном катоде в бездиафрагменном электролизере приводит к образованию хинонов. При окислении о- и м- крезола образуется 2-метилгидрохинон, который далее переходит в 2-метил-п-бензохинон. Гидроксильрование п-крезола дает 5-метил-2-гидрокси-п-бензохинон.

Анодное окисление 4-хлорфеноксиуксусной кислоты (4-ХФУК) в неразделенном реакторе в кислой среде дает гидрохинон, п-бензохинон и 4-хлоро-1,2-дигидроксibenзол, которые в дальнейшем образуют промежуточные продукты: цис-бутен-2-диовую, транс-бутен-2-диовую, цис-2-гидроксibenбутен-2-диовую, гликолевую, глиоксальную, муравьиную и щавелевую кислоты. Последние минерализуются до диоксида углерода и воды [21].

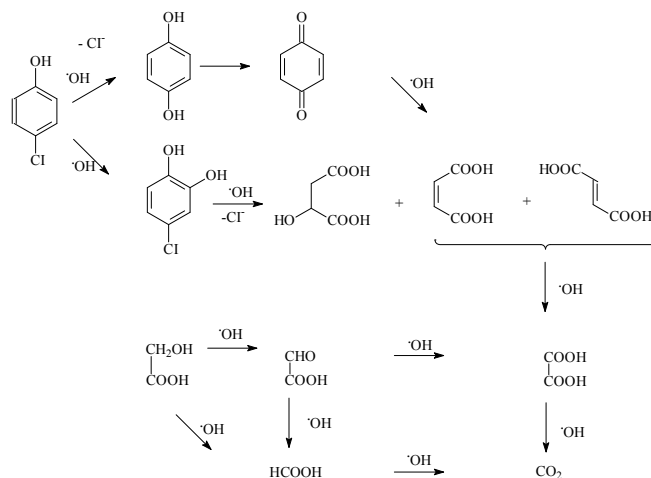


Рис. 4 - Механизм деструкции 4-хлорфеноксиуксусной кислоты

Поскольку механизм деструкции таких

органических соединений носит одинаковый характер, тем не менее, количество каждого промежуточного продукта зависит от каталитической активности анода и катода, типа реактора (с диафрагмой или без) и характера среды.

Для решения указанной проблемы в настоящее время применяются методы химии высоких энергий, которые привлекают внимание многих исследователей, поскольку позволяют добиваться высоких выходов при разложении различных соединений [6]. Некоторые методы успешно применяются на практике, например озонирование и ультрафиолетовое излучение в процессах водоподготовки, другие находятся в различных стадиях разработки. В настоящее время большинство исследований связано с плазмо-химическими методами, в частности на основе использования тлеющих разрядов атмосферного давления и диэлектрических барьерных разрядов. Большая часть исследований связана с изучением кинетики разложения различных органических соединений, растворенных в воде. Однако из-за сложности таких систем, кинетические закономерности протекающих процессов, особенно в отношении образования промежуточных и конечных продуктов разложения органических соединений, изучены недостаточно.

В работе [6] изучены кинетические закономерности разложения насыщенных жирных кислот, формальдегида и ацетона в диэлектрическом барьерном разряде и в совмещенных плазменно-каталитических процессах, определены основные продукты деструкции этих соединений и предложены механизмы их образования. Показано, что основными активными частицами, инициирующими разложение органических соединений, являются озон, гидроксид- и гидропероксид- радикалы.

Обработку растворов проводили в реакторе с коаксиальным расположением электродов при атмосферном давлении. Барьерный разряд возбуждался приложением переменного напряжения 16 кВ с частотой 50 Гц.

Определены основные активные частицы, инициирующие процесс разложения фенола ($\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, O_3), и лимитирующие стадии (реакции взаимодействия активных частиц с фенолом) [6].

Так, в случае обработки растворов муравьиной и уксусной кислот [6] величина концентрации экспоненциально растет, достигая максимальной величины 100%. При обработке пропионовой кислоты и формальдегида эффективность, напротив, постепенно снижается и стремится к нулю при больших величинах начальной концентрации. Это можно было бы объяснить недостатком в растворе активных частиц, участвующих в окислительных процессах и возможным протеканием наряду с процессами разложения обратных реакций образования обрабатываемых веществ, если бы характер изменения экспериментальных зависимостей для насыщенных кислот был одинаковым. Однако этого не наблюдается, поэтому различие в полученных данных может быть связано с различиями в механизмах деструкции данных соединений.

Измерения показали, что рост времени контакта раствора с зоной разряда приводит к повышению степени разложения всех рассматриваемых соединений. В качестве основных продуктов разложения указанных соединений регистрируются альдегиды и CO_2 (CO).

Муравьиная кислота менее устойчива к действию разряда, по сравнению с другими исследуемыми веществами. По степени уменьшения выхода альдегидов, исследуемые соединения можно расположить в ряд: уксусная кислота, ацетон, муравьиная кислота и пропионовая кислота, а по уменьшению выхода оксидов углерода наблюдается последовательность: уксусная кислота, формальдегид и ацетон. Максимальная скорость разложения в диэлектрическом барьерном разряде наблюдается для уксусной кислоты ($2,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), а минимальная для ацетона ($0,67 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Полученные закономерности могут быть связаны с различием в механизмах деструкции данных соединений, в частности, в различном вкладе основных активных частиц ($\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, O_3), инициирующих процесс разложения, растворенных в воде органических соединений [6].

Применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (катализаторы оксиды никеля и серебра) позволяет увеличить степень разложения практически всех исследуемых соединений до величины, близкой к 100% (для формальдегида с 70 до 85%). Скорости разложения в совмещенных плазменно-каталитических процессах по сравнению с диэлектрическим барьерным разрядом увеличиваются соответственно для уксусной, пропионовой кислот и формальдегида в 1,5, 2,8 и 2,8 раза, а для муравьиной кислоты в пределах погрешности остается постоянной. Кроме того, катализаторы оказывают влияние на выход продуктов разложения (исключение муравьиная кислота), а именно альдегидов и диоксида углерода, т.е. оказывают влияние на соотношение скоростей прямых и обратных процессов [6].

Скорости реакций с участием радикала $\text{OH}^\cdot$ на три с лишним порядка величины превышает скорость реакции с участием радикала $\text{HO}_2^\cdot$. Следовательно, радикалы $\text{OH}^\cdot$ являются основными активными агентами, приводящими к деструкции формальдегида. Высокие скорости взаимодействия радикалов $\text{OH}^\cdot$ с органическими ингредиентами раствора приводят к тому, что их концентрации оказываются существенно меньше концентрации радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ [6].

Многообразие систем, содержащих фенолы, затрудняет подбор оптимальных способов их обезвреживания и утилизации [3]. Это связано с тем, что, во-первых, технология полной очистки воды, как правило, диктует соблюдение особых условий, которые трудно осуществимы на практике. Во-вторых, многие эффективные способы глубокой очистки фенолсодержащих сточных вод сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов. В этой связи поиск новых эф-

фективных способов очистки промышленных сточных вод, содержащих сложные органические соединения, по-прежнему является актуальной задачей.

Литература

1. D. Rajkumar, K. Palanivelu, *Journal of Hazardous Materials*, 113, 1 – 3, 123 – 129 (2004).
2. Д.С. Алиева, Автореф дисс. канд. хим. наук, Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, 2010. 20 с.
3. Ф.Г. Гасанова, З.М. Алиев, *Экология и промышленность России*, 12, 22-23 (2009).
4. В.Л. Корниенко, Чаенко Н.В., Корниенко Г.В. *Электрохимия*, 43, 11, 1311 – 1316 (2007).
5. М.М. Дхан Автореф дисс. канд. хим. наук, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 2011. 16 с.
6. А.А. Исакина, Автореф дисс. канд. хим. наук, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 2011. 16с.
7. J.A. Garrido, E. Brillas, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, R.M. Rodriguez, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 25, 1, 19 – 41 (2007).
8. K. Waterston, *Journal of Applied Electrochem.*, 36, 2, 227 – 232 (2005).
9. C. Comninellis, *Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode* Lausanne, 2004, 197 p.
10. Li Xiao-yan, Cui Yu-hong, Feng Yu-Jie, Xie Zhao-ming, Gu Ji-Dong, *Water Research*, 39, 10, 1972 – 1981 (2005).
11. E. Weiss, R. Groenen-Serrano, A. Savall, *Journal of Appl. Electrochem.* 38, 329 – 337 (2008).
12. S. Anandhakumar, M. Chandrasekaran, M. Noel, *Journal of Appl. Electrochemistry*, 40, 1, 303 – 310 (2010).
13. М.Д. Веденяпина, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 9, 1, 26 – 31 (2007).
14. В.Л. Корниенко, *Электрохимия*, 43, 11, 1311 – 1316 (2007).
15. M. Mascia, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 1–3, 314 – 322 (2010).
16. E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, *Water Research*, 42, 1 – 2, 499 – 511 (2008).
17. Samiha Hammami, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610, 1, 75 – 84 (2007).
18. Mababa Diagne, N. Oturan, M. Oturan *Chemosphere*. 66, 5, 841 – 848 (2007).
19. Aida Kesraoui Abdessalem, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M.A. Oturan, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 78, 3 – 4, 334 – 341 (2008).
20. C. Flox, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, E. Brillas *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 1 – 2, 17 – 28 (2007).
21. M.A. Oturan, M.A. Oturan, E. Brillas, *Portugaliae Electrochim. Acta*. 25, 1, 1–18 (2007).

© А. В. Желовицкая – к.х.н., доц. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ, vs.alla@mail.ru;
А. Ф. Дресвянников – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru.