

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

С.Ю. Баштан, В.А. Багрий

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев

Поступила 16.08.2011 г.

*Исследован процесс электрохимического окисления фенола на титандиоксидно-марганцевом и оксидно-кобальтовом анодах. Представлены данные по влиянию плотности тока и концентрации фенола в растворе на степень разложения и энергозататы.*

**Ключевые слова:** оксидно-кобальтовый и титандиоксидно-марганцевый аноды, фенол, электрохимическое окисление.

**Введение.** Фенол относится к особенно вредным органическим загрязняющим веществам в сточных водах. Его предельно допустимая концентрация в водах водоемов составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Основными поставщиками фенолсодержащих сточных вод являются коксохимические заводы (0,4 – 1,8 г/дм<sup>3</sup> фенола), заводы черной металлургии (0,7 – 1,0 г/дм<sup>3</sup> фенола) и основной химии [2].

В присутствии фенольных примесей вода приобретает неприятный фенольный запах, окраску и становится опасной для хозяйственно-бытового водоснабжения. Особенно нежелательно присутствие фенолов, если в дальнейшем вода подвергается хлорированию, поскольку при этом образуются хлорфенолы, обладающие сильным неприятным запахом и привкусом. Удаление фенолов проводят методами экстракции, ионного обмена, адсорбции, окисления с использованием химических реагентов и др. [3 – 7].

Одним из путей окисления фенолов является электрохимический метод, позволяющий получать окислитель на месте потребления и оперативно регулировать параметры электролиза. Поскольку окисление фенола в отсутствие минеральных солей протекает медленно, окислительный процесс проводят на фоне растворов сульфатов и хлоридов. Основным окислительным агентом при электроокислении в хлоридных растворах служит активный хлор, образующийся в обрабатываемой воде в результате анодного окисления хлорид-ионов и последующего гидро-

лиза хлора. Присутствие активного хлора ускоряет процесс очистки. Но при этом образуется некоторое количество хлорфенолов, которые обнаруживаются по вкусу уже при концентрации 0,0004 мг/дм<sup>3</sup> и запаху при 0,004 мг/ дм<sup>3</sup> [8]. Для предотвращения загрязнения воды хлорорганическими веществами электроокисление предпочтительней проводить в сульфатсодержащих растворах.

В литературе имеется много данных об окислении фенола электрохимическим методом [9 – 11], но сведений, касающихся окисления фенола на металлооксидных анодах, недостаточно. Информация о качественном составе продуктов разложения фенола особенно необходима, если данная технология будет применяться в водоподготовке, поскольку при окислении могут образовываться вещества более токсичные, чем сам фенол.

**Методика эксперимента.** Известно [12], что оксиды металлов переменной валентности (MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>) катализируют процесс окисления фенола. В нашей работе было исследовано электрохимическое окисление фенола в водном растворе на наиболее часто используемых металлооксидных анодах: титандиоксидно-марганцевом (ТДМА) и оксидно-кобальтовом (ОКТА).

ТДМА получали термическим методом по [13], пленки ОКТА – термическим разложением нитрата кобальта при 300°C по разработанной нами методике. Токопроводящей подложкой служил титановый сплав ВТ1-0. Окисление фенола на полученных металлооксидных анодах проводили в растворах, содержащих 10 – 50 мг/дм<sup>3</sup> фенола на фоне 5 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при анодной плотности тока 0,25 – 1,0 А/дм<sup>2</sup>. Процесс протекал в электролизере проточного типа с разделением катодного и анодного пространств трубчатой керамической мембраной. Разделительная мембрана препятствовала проникновению фенола и продуктов его окисления к катоду и их восстановлению. Кроме того, благодаря разделению католита и анолита в анодной камере поддерживалась кислая среда, благоприятствующая протеканию процесса окисления фенола [14]. Производительность электролизера по фенолсодержащему раствору была выбрана из условия максимальной степени разложения органического вещества и составляла 200 см<sup>3</sup>/ч. В катодную камеру подавали водопроводную воду.

**Результаты и их обсуждение.** Природа металлооксидного анода оказывает существенное влияние на протекание процесса электроокисления фенола (рис. 1). ТДМА, отличающийся дешевизной, доступностью и простотой изготовления, не позволяет добиться полного разложения фенола в данном процессе. Использование ОКТА, обладающего более высокой каталитической активностью, чем ТДМА, дает возмож-

ность получать более низкие концентрации фенола на выходе с электролизера. В зависимости от условий степень окисления фенола на ОКТА превышает таковую на ТДМА на 10 – 64% (рис. 2). При концентрации фенола 10 мг/дм<sup>3</sup> с использованием ОКТА степень окисления достигает 100%, а при использовании ТДМА составляет всего 33 – 47%. Как видно из данных рис 2, ТДМА менее чувствителен к изменению концентрации электрохимически активного компонента в растворе, чем ОКТА.

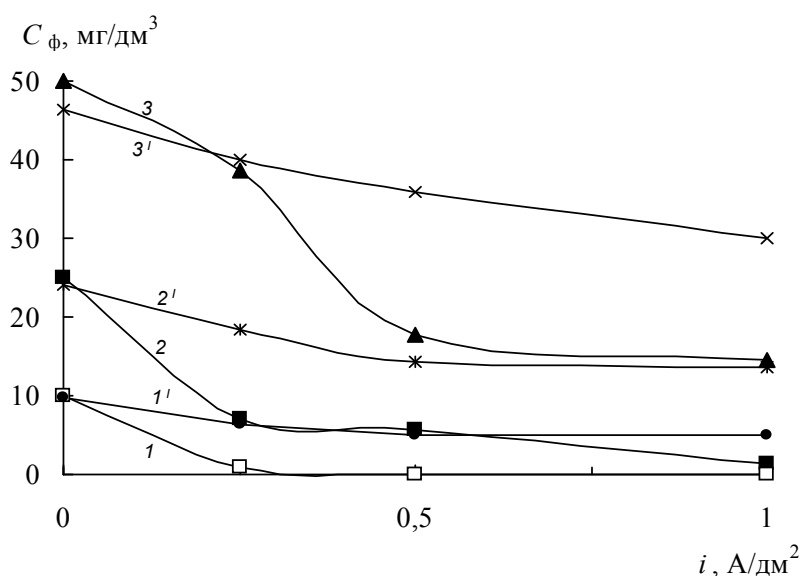


Рис. 1. Зависимость концентрации фенола на выходе из электролизера от анодной плотности тока на ОКТА (кривые 1, 2 и 3) и ТДМА (кривые 1', 2' и 3'). Концентрация фенола в исходном растворе (мг/дм<sup>3</sup>): 10(1, 1'); 25(2, 2'); 50(3, 3').

Влияние величины плотности тока (см. рис. 2) на процесс окисления наблюдается лишь при высоких концентрациях фенола в растворе. Так, при электроокислении раствора, содержащего фенол с концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>, с увеличением плотности тока от 0,25 до 0,5 А/дм<sup>2</sup> степень окисления на ОКТА возрастает на 40%. При дальнейшем увеличении плотности тока до 1 А/дм<sup>2</sup> степень окисления фенола повышается незначительно. На ТДМА в тех же условиях имеет место пропорциональное повышение степени окисления фенола во всем диапазоне исследуемых значений плотности тока.

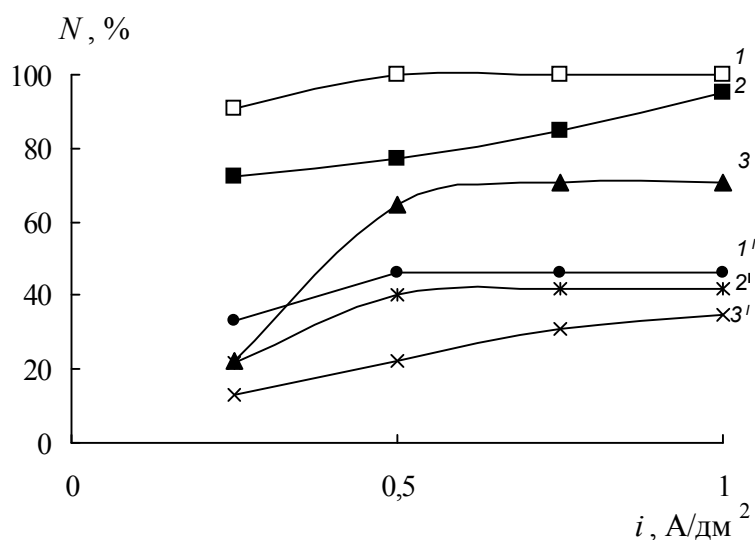


Рис. 2. Влияние плотности анодного тока на степень окисления фенола на ОКТА (1–3) и ТДМА (1'– 3'). Концентрацию фенола в исходном растворе см. рис. 1.

Удельный расход электричества (Кл/мг) на окисление фенола при снижении его концентрации в растворе и увеличении плотности тока закономерно возрастает (рис. 3). Наименьшие энергозатраты наблюдаются при минимальной исследуемой плотности тока 0,25 А/дм<sup>2</sup>.

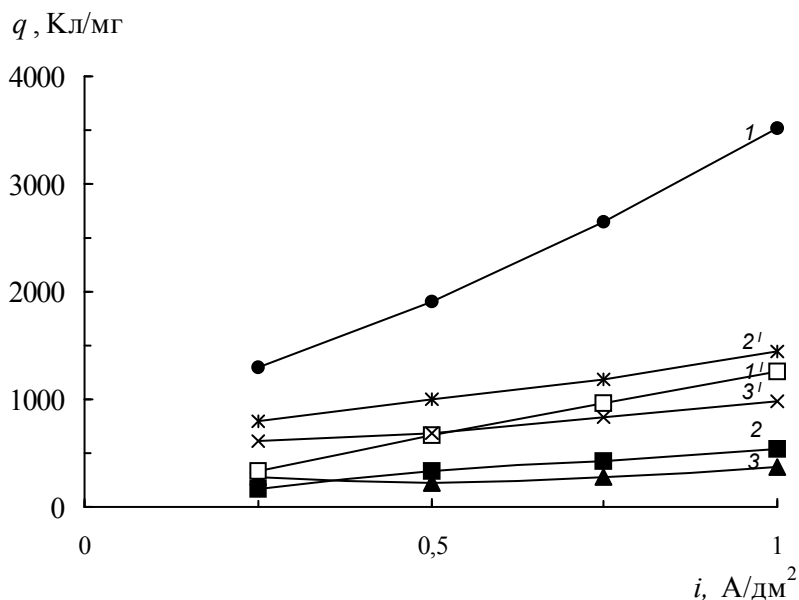


Рис. 3. Влияние плотности тока на удельный расход электричества в процессе электроокисления на ОКТА (1– 3) и ТДМА (1' – 3'). Концентрацию фенола в исходном растворе см. рис. 1.

Дальнейшее увеличение плотности тока до  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и выше приводит лишь к необоснованному расходу электричества на выделение кислорода. Схожий ход анодных поляризационных кривых на ОКТА и ТДМА объясняется тем, что процесс окисления в обоих случаях лимитируется диффузионной стадией доставки окисляемого компонента к поверхности анода. Небольшое различие в форме кривых обусловлено тем, что оксидные поверхности анодов имеют различную способность к адсорбции окисляемых компонентов и продуктов реакции, а также разную электрохимическую активность по отношению к процессу окисления фенола.

Из данных рис. 3 видно, что для интенсификации процесса и снижения энергозатрат электроокисление фенола следует проводить при небольших значениях плотности тока с использованием электродов с большой поверхностью.

Поскольку в процессе анодного окисления органического вещества происходит заметное уменьшение значений рН растворов до 1,6 – 2,2, то очищенный раствор на выходе из аппарата для установления нейтрального значения рН необходимо смешивать с рассчитанным количеством католита, имеющего рН 10 – 12.

**Выводы.** Экспериментально установлено, что процесс электроокисления фенола предпочтительней проводить в анодном пространстве дифрагменного электролизера при плотности тока  $0,25 - 0,5 \text{ А/дм}^2$ . Удельный расход количества электричества на процесс окисления фенола в оптимальных условиях составляет 200 – 400 Кл/мг для ОКТА и 500 – 1400 Кл/мг для ТДМА. Использование ОКТА для окисления фенола более эффективно, чем ТДМА.

**Резюме.** Досліджено процес електрохімічного окислення фенолу на титандіоксид-марганцевому і оксидно-кобальтовому анодах. Наведені дані з впливу густини струму і концентрації фенолу в розчині на ступінь розкладу і енерговитратні показники.

*S.Yu. Bashtan, V.A. Bagrii*

## **ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF PHENOL ON METALOXIDE ELECTRODES**

### **Summary**

Process of electrochemical oxidation of phenol on titandioxidemanganese and oxidecobalt anodes is investigated. Data on influence of current density

and phenol concentration in a solution on degree of decomposition and indicators of consumption energy of process are presented.

#### Список литературы

- [1] *Беспамятнов Г.П., Богушевская К.К., Беспамятнова А.В. и др.* Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. – Л.: Химия, 1975. – 456 с.
- [2] *Лихачев Н.И., Ларин И.И., Хаскин С.А. и др.* Канализация населенных мест и промышленных предприятий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.
- [3] *Mokrini A., Ousse D., Esplugas S.* // Water Sci. and Technol. – 1997. – **35**, N 4. – P. 95 – 102.
- [4] *Миков А. Г., Соломонов А.Б., Желтухина А.Н.* // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. "Перспективы хим. технол. и материалов" (Пермь, 18 – 21 апреля 1997 г.). – Пермь, 1997. – С. 95.
- [5] *Tatsumi K., Ichikawa H., Wada S.* // Water Sci. and Technol. – 1994. – **30**, N 9. – P. 79 – 86.
- [6] *Пат. 5439592 США, МКИ<sup>6</sup> В 01 D 61/00* / Т. J. Dellos, R. D. Keating. – Оpubл. 08.08.1995.
- [7] *Пат. 2107665 Россия, МКИ<sup>6</sup> С02 F3/34* / Ю.И. Матвеев, И.А. Борзенков, С.С. Беляев, А.И. Свитнев и др. – Оpubл. 27.03.1998, Бюл. № 9.
- [8] *Кульский Л.А., Строкач П.П.* Технология очистки природных вод. – 2-е изд., перераб. и доп. – Киев: Вища шк. 1986. – 352 с.
- [9] *Харламова Т.А., Теодорадзе Г.А.* // Хим. пром-сть. – 1981. – № 2. – С. 21 – 25.
- [10] *Зяблищева М.П., Коновалов М.Б., Тюрин Б.К., Смирнов В.А.* // Химия и технология воды. – 1981. – **3**, № 6. – С. 525 – 526.
- [11] *Иванова Л.Г., Сидоренко В.Д., Удовенко И.А., Кучмий Л.В.* // Журн. прикл. химии. – 1976. – **49**, № 2. – С. 424 – 430.
- [12] *Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б. и др.* Проблемы электрокатализа. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
- [13] *Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Шуб Д.М., Рогинская Ю.Г.* // Электрохимия. – 1979. – **15**, № 3. – С. 291 – 301.
- [14] *Харламова Т.А., Теодорадзе Г.А., Горохова Л.Т.* // Там же. – 1984. – **20**, № 4. – С. 490 – 493.