

М. Сиддики<sup>1</sup> и М. Аль-Малак<sup>2</sup>

## МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

<sup>1</sup>Проектно-конструкторские и технологические услуги, г. Хобар;

<sup>2</sup> Университет нефти и полезных ископаемых им. короля Фахда,  
г. Дахран, Саудовская Аравия  
mahmood131@gmail.com

*Изучена схема разложения фенола посредством электрохимического окисления в водном растворе при использовании электродов из нержавеющей стали марки AISI 304. Увеличение pH, обусловленное образованием NaOH в водном растворе, является критическим для предложенного механизма разложения, поскольку депротонирование фенола возникает при  $pH \geq 10$ . Феноксид-анион, полученный в результате депротонирования, является резонансно стабилизированным. Установлено, что ионы  $Fe^{3+}$  (катализатор Льюиса), выделившиеся из анода из нержавеющей стали, и газообразный хлор, образованный в результате электролиза хлорида натрия, определяют хлорирование феноксид-аниона, способствующего образованию 2-, 4-, 6-замещенных хлорфенолов. Предложен механизм, разъясняющий возможную схему разложения фенола при указанных выше условиях.*

**Ключевые слова:** депротонирование, сточные воды, фенол, феноксид-анион, электроокисление, электролиз.

**Введение.** Фенол – это распространенный компонент в сбросах промышленных сточных водах [1, 2], известный своей стойкостью (трудностью разложения), биоаккумуляцией и токсичностью, что делает его потенциальным источником дестабилизации в традиционных установках по очистке сточных вод [3, 4]. При очистке водных растворов с высокой концентрацией фенола наиболее эффективны методы Фентона [5, 6], фото-Фентона [7 – 9], электро-Фентона [10, 11],  $O_3/УФ$ ,  $O_3/H_2O_2$  [12, 13] и водовоздушного окисления (окисления влажным воздухом) [14, 15]. Электрохимические методы также с успехом применяются при удалении фенола [16 – 18].

© М. Сиддики, М. Аль-Малак, 2016

ISSN 0204–3556. Химия и технология воды, 2016, т.38, №1

47

В электрохимической ячейке заряд передается реагирующим компонентам (молекулам) на катоде, что приводит к снижению их степени окисления. С другой стороны, он передается от реагирующих компонентов (молекул) к электроду анода, что приводит к возрастанию их степени окисления. Такое изменение в состояниях окисления может вызывать изменение химических свойств реагирующих компонентов и превращать их в неопасные вещества в зависимости от их начальных характеристик. Поэтому электрохимические реакции можно рассматривать как перспективную технологию для удаления труднорастворимых соединений, как, например, фенола.

На эффективность электрохимического процесса влияют различные факторы, включая характеристики анода [19]. По данным [20, 21], износостойкие аноды, например  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  либо  $\text{Ti-IrO}_2/\text{Ti}$ , обладают низкой органической окислительной способностью. Напротив, аноды с металлическим оксидным покрытием из  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_4$ , как известно, хорошо окисляют фенол [22 – 24]. Это означает, что механизм разложения фенола зависит от типа электрода, используемого в электрохимической ячейке.

Цель данной работы – изучение механизма разложения фенола при его обработке в электрохимической ячейке с электродами из нержавеющей стали.

**Методика эксперимента.** Экспериментальная установка состоит из плексигласного бачка емкостью  $500 \text{ см}^3$ , представляющего собой электрохимический реактор с магнитной мешалкой для непрерывного перемешивания сточных вод, загрязненных фенолом. Пробы очищенной сточной воды собирали из реакторной (реакционной) камеры для химического анализа при разных временах отбора проб в процессе экспериментов.

В модельной сточной воде концентрация фенола составляла 75 частей на 1 млн фенола при добавлении к дистиллированной воде 4000 частей на 1 млн электролита  $\text{NaCl}$ . Анод и катод были изготовлены из нержавеющей стали (марка AISI 304), которую обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали в печи при  $104^\circ\text{C}$ . Электроды подключали к источнику постоянного тока с гальваностатическими рабочими опциями для регулирования плотности тока. Размеры анода и катода составляли  $80 \times 30 \text{ мм}$ , расстояние между электродами поддерживали равным  $30 \text{ мм}$ . Важно отметить, что анод и катод были погружены в одну электролизную камеру. Серия предвари-

тельных экспериментов показала, что плотность тока  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  и продолжительность контакта 20 мин обеспечивают оптимальные рабочие условия при  $25^\circ\text{C}$ .

Концентрации фенола исследовали с помощью УФ-спектрофотометра Shimadzu на длине волны 270 нм. Газовый хроматограф (ГХ) модели Agilent 6890N с колонкой DBI использовали для подтверждения результатов о разложении фенола, полученных с помощью УФ-спектрофотометра. Дихлорметан применяли для извлечения проб; его заменяли изопропанолом в испарителе жидкого азота при концентрировании экстрактов проб. Промежуточные соединения, образованные при электрохимической обработке, определяли с помощью газохроматографа и масс-спектрометра (ГХ-МС). Следует отметить, что все опыты повторяли дважды для повышения достоверности полученных данных.

**Результаты и их обсуждение.** Пробы очищенной сточной воды, отобранные через 0; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40 и 60 мин обработки, анализировали с помощью УФ-спектрофотометра. Полученные данные свидетельствуют о полном разложении фенола с самого начала опыта, которое сохранялось в течение всего периода обработки (рис. 1). ГХ-анализ проводили на пробах, отобранных в выбранные моменты при одинаковых рабочих условиях с целью подтверждения общей справедливости результатов, полученных с помощью УФ-спектрофотометрии. При сравнении качественных газохроматограмм можно видеть, что концентрация фенола заметно снижалась в течение двух начальных минут обработки, а через 10 мин обработки обнаружить фенол уже не удавалось. Следовательно, ГХ-анализ подтвердил результаты УФ-спектрофотометрии.

Исследование промежуточных соединений, образованных при электроокислении фенола, проводили с помощью ГХ-МС-анализа. Соединения подвергали обработке при экспериментальных условиях, определенных выше. Обработанные пробы отбирали через 0; 2; 10 и 20 мин в процессе электроокисления. На хроматограмме наиболее высокие концентрации фенола в пробе воды, поступающей на очистку, наблюдались при продолжительности ее обработки 9,37 мин. Результат для пробы, отобранной через две минуты обработки, указывает на начало превращения фенола. Дочерние (производные) соединения, обнаруженные в двухминутной пробе, представляют собой 3,5-дихлорфенол и 4-хлорфенол. Качественное подтверждение пре-

образования фенола было получено путем фиксации разной высоты пика при продолжительности обработки воды 9,37 мин, что показано на обеих хроматограммах.

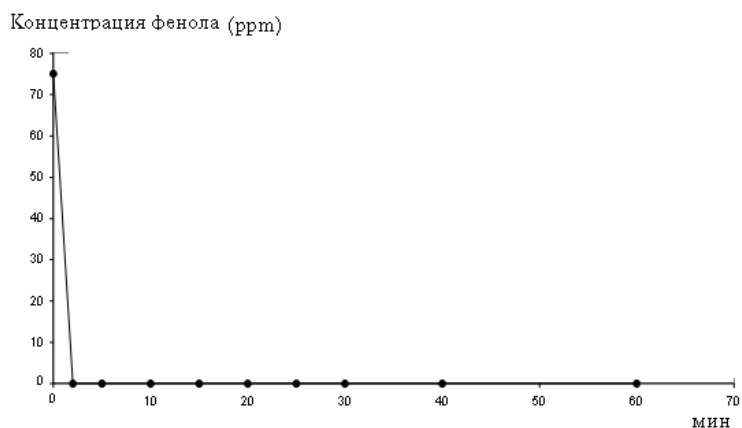


Рис. 1. Зависимость концентрации фенола от продолжительности отбора пробы при плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$ .

Хроматограмма пробы, отобранной через 10 мин обработки, свидетельствует об отсутствии в ней фенола, поскольку пик, характерный для пробы, отобранной через 9,37 мин, отсутствует, что согласуется с данными ГХ-анализа, рассмотренного выше для такого же времени обработки. Кроме того, хлорфенолы (3,5-дихлорфенол и 4-хлорфенол), находившиеся в 2-х минутной пробе, были также обнаружены в 10-минутной пробе с добавлением 2,4,6-хлорфенола как промежуточного соединения.

Серия экспериментов, описанная выше, свидетельствует о полном отсутствии фенола в сточных водах через 10 мин электроокисления. Кроме того, при проведении ГХ-МС-анализа выявлено, что на этой стадии обработки фенол разлагается не полностью, а превращается в дочерние соединения. Для исследования эффективности электроокисления с целью дальнейшего разложения последних пробу, отобранную через 20 мин после начала обработки, также анализировали с помощью ГХ-МС. Результаты этого эксперимента свидетельствуют об отсутствии органического вещества (органических соединений) при продолжении электроокисления до 20 мин.

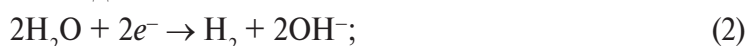
*Механизм разложения фенола.* Электролиз NaCl в водном растворе, используемый в качестве электролита, приводит к образованию газообразного хлора на аноде и газообразного водорода на катоде. Пол-

ная реакция описывает образование NaOH как побочного продукта. Эту реакцию также называют хлорно-щелочным процессом [25] и ее можно записать в виде:

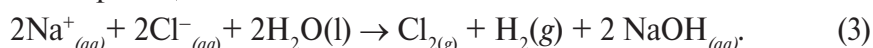
реакция на аноде



реакция на катоде



полная реакция



Образование NaOH играет важную роль в предложенной схеме преобразования фенола в хлорфенолы. Временная зависимость pH, наблюдаемая при экспериментах, показана на рис. 2. Эта зависимость предполагает внезапный рост pH сточных вод, содержащих фенол, от 6,7 до 11,2, что подтверждает образование NaOH в соответствии с (3).

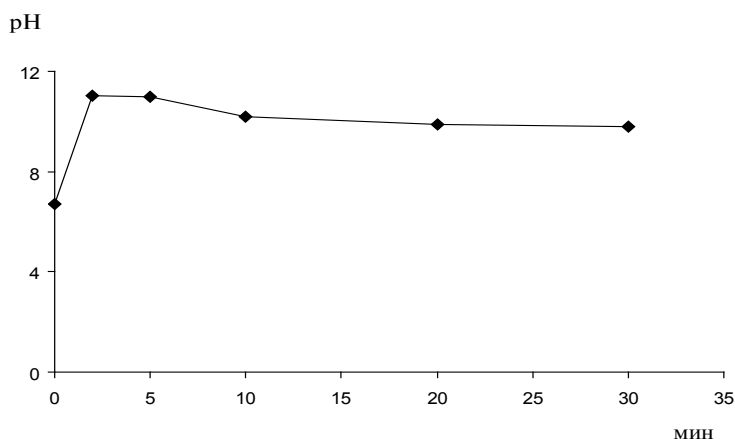


Рис. 2. Зависимость pH для фенольных сточных вод от продолжительности электрохимического процесса их очистки с использованием раствора NaCl (при концентрации 4000 частей на 1 млн) в качестве электролита. Плотность тока — 30 мА/см<sup>2</sup>.

При более высоких значениях pH ион водорода может оторваться от OH-группы фенола с образованием H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и фенокси-аниона. Полное депротонирование фенола начинается при pH 10, тогда как более высокое значение pH благоприятствует дальнейшему образованию фенокси-аниона (рис. 3). Последний, образованный при повышенном

значении pH, стабилизируется благодаря резонансу (рис. 4), что приводит к активизации орто-, -мета и пара-центров ароматического кольца с отрицательным зарядом. Распределение отрицательного заряда на кислороде с орто-, мета- и пара-позициями ароматического кольца способствует повышенной стабильности фенокси-аниона по отношению к недиссоциированным фенолам [26]. Хлор в системе реагирует с этим фенокси-ионом согласно реакции электрофильного замещения.

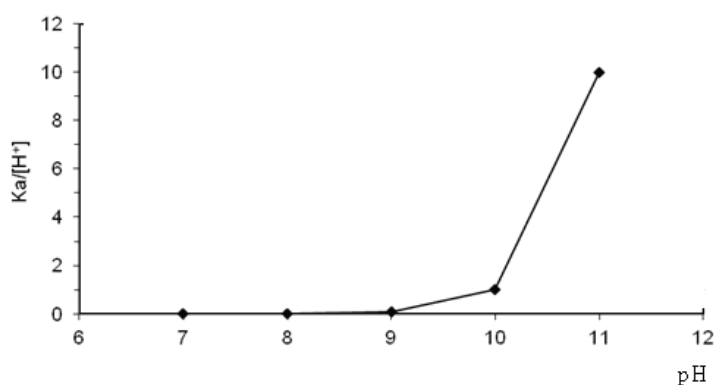


Рис. 3. Зависимость коэффициента преобразования фенола в фенокси-ионы от pH.  $K_{a \text{ фенол}} = 1 \cdot 10^{-10}$ .

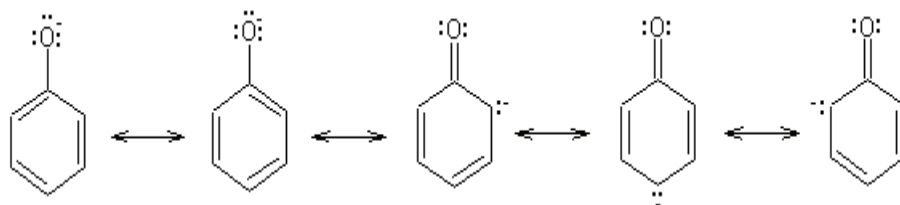
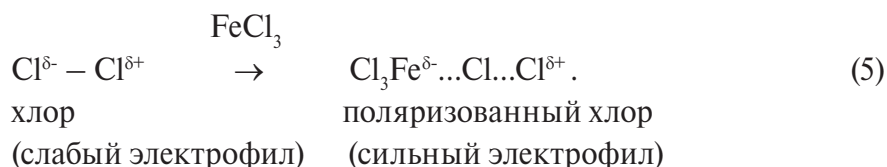


Рис. 4. Резонансная структура фенола.

Катализатор, например  $FeCl_3$ , необходим для хлорирования ароматического кольца. Его получают в рассматриваемой системе в электрохимической ячейке, поскольку и  $Fe^{3+}$ , и  $Cl_2$  образуются электрохимическим способом внутри системы [27]:



Катализатор Льюиса ( $FeCl_3$ ) повышает электрофильность  $Cl_2$  путем образования комплекса с железом и образования структуры  $[FeCl_4]^- Cl^+$ , которая вступает в реакцию так, как если бы это был ион  $Cl^+$  [28]:



Затем молекула комплексного соединения с хлором подвергается атаке посредством  $\pi$ -электронной системы нуклеофильного фенокси-аниона, что приводит к образованию 2, 4, 6-замещенных хлорфенолов. Как показано на рис. 2, небольшое снижение уровня pH с течением времени объясняется образованием HCl при хлорировании фенола.

Полная схема реакции для фенола, предложенная в данной работе, представлена на рис. 5. Электрофильная реакция замещения в ароматическом ядре определяет преобразование фенола в 2, 4, 6-замещенные хлорфенолы при указанных выше условиях. Однако 3, 5-хлорфенол, обнаруженный в 2- и 10-минутных пробах, мог быть образован под действием радикального механизма. Фенокси-радикал способен реагировать по-разному, включая хлорирование в позициях 3 и 5 ароматического кольца.

ГХ-МС-анализ для 20-минутной пробы свидетельствует об отсутствии органических соединений в очищенной сточной воде. Об электроокислении моно-, ди-, три- и пента-хлорфенолов на AlSiFe-стеклоуглеродных электродах сообщается в работе [29], в которой предложены две основные схемы реакций: полная минерализация до  $\text{CO}_2$  и полимеризация с образованием пленки, которая пассивирует поверхность электрода. Однако механизм дальнейшего разложения или полной минерализации хлорфенолов на электродах из нержавеющей стали является предметом дальнейшего изучения.

Экспериментальные условия данного исследования сопоставимы с таковыми, описанными в работе [30], в которой электроды из нержавеющей стали использовали для разложения фенола при поддержании значения pH постоянным и равным  $12,0 \pm 0,1$  путем непрерывного добавления серной кислоты или гидроксида натрия. В качестве электролита использовали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Хотя авторы работы [30] и сообщили об удалении фенола, идентифицированный механизм удаления представлял собой комбинацию электроокисления (образование карбоновых кислот и диоксида углерода) и вспомогательные электрохимические процессы (образование комплексов, осаждение и/или коагуляция).

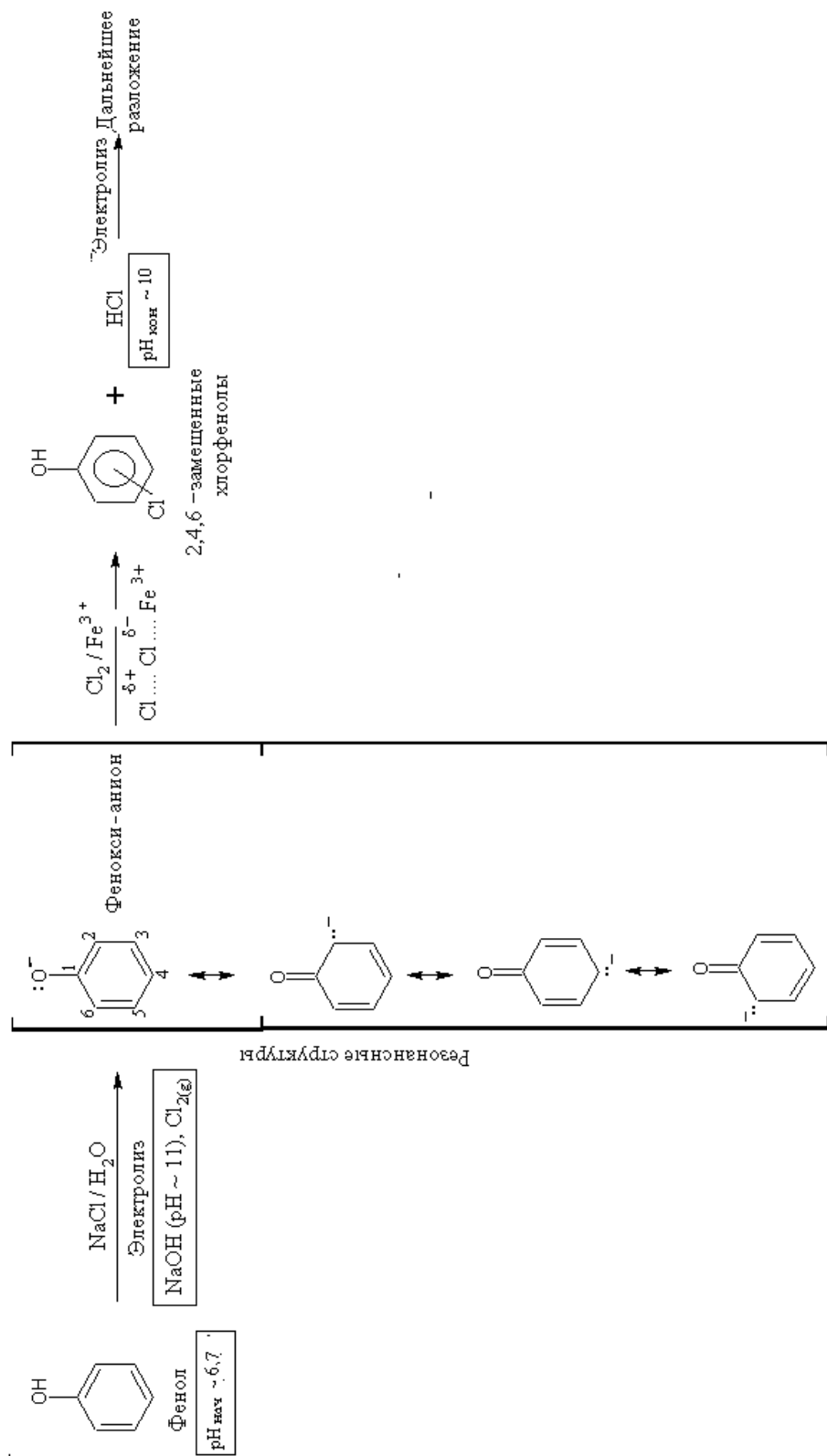


Рис. 5. Схема преобразования фенола в 2, 4, 6-замещенные хлорфенолы при помощи электролиза.



Сравнивая механизм, описанный в [30], с механизмом электрофильной реакции замещения фенокси-иона, предложенным в нашей работе, можно прийти к заключению, что электролит играет существенную роль в схеме реакции для преобразования и разложения фенола.

**Выводы.** Установлено, что фенол может перейти в хлорфенолы с помощью электрохимической обработки, когда он растворен в дистиллированной воде с NaCl в качестве электролита, при использовании электродов из нержавеющей стали. Такое преобразование представляет собой многоступенчатый процесс: образование гидроксида натрия повышает уровень pH раствора, что приводит к появлению фенокси-аниона, когда фенол теряет атом водорода. Фенокси-анион является резонансно-стабилизированным, что делает высокоэлектрофильными орто-, мета- и пара-позиции ароматического кольца. Установлено, что газообразный хлор в растворе, образованный в результате электролиза хлорида натрия, наряду с ионами  $Fe^{3+}$  (катализатор Льюиса), выделившимися из анода из нержавеющей стали, обуславливают хлорирование фенокси-анионов, что приводит к образованию 2, 4, 6-замещенных хлорфенолов. Возможно, обнаруженный 3,5-хлорфенол был получен в результате действия радикального механизма. Однако комплексный радикальный механизм остается предметом для дальнейших исследований.

Выявлено, что pH является критически важным рабочим фактором. Эффективное депротонирование фенола начинается при pH 10, тогда как более высокие значения pH способствует дальнейшему образованию фенокси-анионов. Анализ повышенных значений pH, благоприятствующих депротонированию фенола, указывает на роль электролита. Чтобы поднять уровень pH слабых фенольных сточных вод до 10 или выше с помощью электролиза, надо иметь достаточное количество электролита в растворе для получения необходимого уровня щелочности. Тип соли, используемой в качестве электролита, является критически важным, поскольку получение заданного уровня щелочности зависит от ионов соли. Например, хлорид натрия и хлорид калия будут образовывать соответственно гидроксид натрия и гидроксид калия, при этом наблюдаются различные уровни pH для одного и того же количества электролита. Полная минерализация хлорфенолов требует углубленного изучения. ГХ-МС-анализ может быть полезен для этой цели.

Авторы выражают благодарность факультету гражданского строительства и экологической инженерии в Университете нефти и полезных ископаемых имени короля Фахда (г. Дахран, Саудовская Аравия) за техническую и финансовую поддержку.

## REFERENCES

- [1] *Marcio P., Nihal O., Marcia D., Mehmet A.O.* // Appl. Catal., B. – 2008. – **83**, N1/2. – P. 140 – 149.
- [2] *Carvalho R.H., Lemos F., Lemos M., Cabral J., Ribeiro R.F.* //J. Molecul. Catal., A. – 2007. – **278**. – P. 47 – 52.
- [3] *Arslan G., Yazici B., Erbil M.* //J. Hazard. Materials. – 2005. – **124**. – P. 37 – 43.
- [4] *Opera F., Sandulescu M.* // Environ. Eng. and Manag. J. – 2006. – **5**, N5. – P. 1051 – 1058.
- [5] *Chedeville O., Ayse T., Catherine P.* /J. Automated Methods and Manag. in Chem. – 2005. – **2**. – P. 31 – 36.
- [6] *Bayat M., Sohrabi M., Royae S.J.* // J. Ind. and Eng. Chem. – 2012. – **18**, N3. – P. 957 – 962.
- [7] *Ayodelea O.B., Lima J.K., Hameeda B.H.*// Chem. Eng. J. – 2012. – **197**. – P. 181 – 192.
- [8] *Feng H.E., Le-Cheng L.E.*// J. Zhejiang Un-ty Sci. – 2003. – **5**, N2. – P. 198 – 205.
- [9] *Spacek W., Bauer R., Heisler G.*//Chemosphere. – 1995. – **30**, N3. – P. 477 – 484.
- [10] *Jiang L., Mao X.*// Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – **7**. – P. 4078 – 4088.
- [11] *Yang C., Liu H., Luo S., Chen X., He H.*// J. Environ. Eng. – 2012. – **138**, N6. – P. 613 – 619.
- [12] *Catorcenoa L.L., Nogueiraa K.R., Teixeiraa A.C.* //Separ. Sci. and Technol. – 2010. – **45**, N11. – P. 1521 – 1528.
- [13] *Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M.*// Water Res. – 2002. – **36**, N4. – P. 1034 – 1042.
- [14] *Kolaczkowski S.T., Beltran F.J., McLurgh D.B., Rivas F.J.*// Process Safety and Environ. Eng. – 1997. – **75**. – P. 257 – 265.
- [15] *Wu Q., Yue P., Hu X.* // Proc. of the 3rd Asia-Pacific Conf. on Sustainable Energy and Environ. Technol. (Hong Kong, 3 – 6 December, 2000). – Hong Kong, 2000. – P. 45 – 50.

- [16] *De Souza R.B., Ruotolo L.A.* // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – **8**. – P. 643 – 657.
- [17] *Li M., Feng C., Hu W., Zhang Z., Sugiura N.* // J. Hazard. Materials. – 2009. – **162**, N1. – P. 455 – 462.
- [18] *Bahadir K., Bekir S., Abdurrahman T.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2002. – **77**, issue 1. – P. 70 – 76.
- [19] *Li X., Cui Y., Feng Y., Xie Z., Gu J.* // Water Res. – 2005. – **39**, N10. – P. 1972 – 1981.
- [20] *Feng Y.J., Li X.Y.* // Ibid. – 2003. – **37**, N10. – P. 2399 – 2407.
- [21] *Comninellis C.* // Electrochim. Acta. – 1994. – **39**. – P. 1857 – 1862.
- [22] *Tahar N.B., Savall A.* // J. Appl. Electrochem. – 1999. – **29**. – P. 277 – 283.
- [23] *Zhu K., Zhang W., Wang H., Xiao, Z.* // Water. – 2008. – **36**. – P. 97 – 102.
- [24] *Ciriaco L., Santos D., Pacheco M.J., Lopes A.* // J. Appl. Electrochem. – 2012. – **41**, issue 5. – P. 577 – 587.
- [25] *Thomas F.O., Tilak V.B., Fumio H.* Handbook of Chlor-Alkali Technology. – New York: Springer, 2005. – Vol.1, Ch.2. – 1580 p.
- [26] *McMurry J.* Organic Chemistry. – [7th ed.]. – Belmont: Cengage Learning, 2007. – 1314 p.
- [27] *Li Y.S., Spiegel M.* // J. Corrosion Sci. and Eng. – 2003. – Vol. 6. – preprint 77.
- [28] *Carey F.A., Sundberg R.J.* Advanced Organic Chemistry. – New York: Springer, 1977. – 120 p.
- [29] *Ureta-Zanartu M.S., Mora M.L., Diez M.C., Berrios C., Ojedal, J., Gutierrez C.* // J. Appl. Electrochem. – 2002. – **32**. – P. 1211 – 1218
- [30] *Canizares P., Martinez J., Garcia-Gomez J., Saez C., Rodrigo M.A.* // Ibid. – 2002. – **32**. – P. 1241 – 1246.

Поступила в редакцию 11.03.2013 г.