

УДК 628.316.12

БХАНДАРИ М.Р., студент гр. Э-41 (РХТУ им. Д. И. Менделеева)

ИВАНОВ А.А., студент гр. МЭ-11 (РХТУ им. Д. И. Менделеева)

Научный руководитель ИВАНЦОВА Н.А., к.х.н., доцент

(РХТУ им. Д. И. Менделеева)

г. Москва

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (NaCl, Na₂SO₄, NH₄NO₃)

Введение. Загрязнение природных водных ресурсов является одной из наиболее острых экологических проблем современности. Особенно она усложняется ростом населения, высокой индустриализацией и развитием сельского хозяйства. Фенол является одним из самых распространенных устойчивых органических соединений, которое применяется в промышленности, включая химическую, нефтехимическую и нефтеперерабатывающие отрасли [1].

Соединения фенола обладают высокой устойчивостью, кожно-резорбтивными свойствами, высокой токсичностью, мутагенностью, а также способностью вызывать раздражение дыхательных путей и нарушение центральной нервной системы [2]. Загрязнение воды фенолами приводит к образованию флуоресцирующей пленки, которая нарушает естественные биологические процессы в водоемах и ухудшает газообмен, вызывая снижение растворенного кислорода. Все эти факторы обуславливают строгую предельную допустимую концентрацию фенола в воде (ПДК_в = 0,001 мг/дм³) [3].

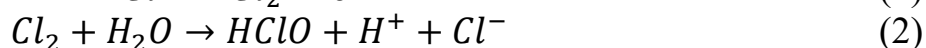
Для очистки сточных вод традиционно используют физико-химические, химические и биологические методы. Однако каждый из них обладает рядом преимуществ и недостатков: биологическая очистка эффективно удаляет значительные объемы сточных вод, содержащие органические загрязняющие вещества, однако требует значительных площадей, отличается длительностью процесса и высокой чувствительностью к внешним факторам [4]. Химические методы требуют значительных затрат на реагенты и сопровождаются вторичным загрязнением. Адсорбционные методы отличаются простотой технологической схемы, однако требуют будущей регенерации сорбентов и эффективны лишь при малых концентрациях загрязняющих веществ [5].

Недостатки традиционных методов привели к развитию методов AOPs (Advanced Oxidative Processes) [6, 7]. Отличительной особенностью AOPs является генерация высоко реакционноспособных радикалов (гидроксил-радикалы •OH), способных минерализовать широкий спектр устойчивых органических соединений. Для инициации процессов окисления используют различные методы: нагревание, добавление переходных металлов, ультразвук, пропускание электрического тока и др.

Наибольший интерес представляют электрохимические процессы EAOPs (Electrochemical Advanced Oxidation Processes), которые генерируют свободные радикалы с помощью процессов электролиза. К основным преимуществам

процессов EAOPs относятся: возможность оптимизации процесса, высокая эффективность, осуществление процесса без необходимости создания повышенного давления [8].

Помимо этого, добавление различных электролитов (NaCl , Na_2SO_4 , NH_4NO_3) влияет на механизм и эффективность окисления. Использование NaCl приводит к образованию активных форм хлора, что позволяет добиваться высокой степени минерализации (уравнения 1-3) [9]:



Добавление Na_2SO_4 в отличие от NaCl под действием электрического тока способно образовывать активные частицы (включая сульфат-радикалы) без образования побочных хлорорганических продуктов (уравнения 4-5) [10, 11]:



Введение NH_4NO_3 в качестве электролита может дополнительно способствовать последующей биологической очистке за счет присутствия различных форм азота.

Целью данного исследования является оценка эффективности электрохимического окисления фенола в присутствии различных электролитов: хлорида натрия, сульфата натрия и нитрата аммония.

Экспериментальная часть. В качестве модельного раствора был выбран фенол с концентрацией 5 мг/дм^3 . Электрохимическое окисление осуществлялось на Ir/Ru электродах в гальваническом режиме с применением источника постоянного тока DAZHENG PS-305D (Китай). Объем пробы составлял 150 мл. В качестве электролитов использовались растворы NaCl , Na_2SO_4 , NH_4NO_3 с концентрацией 17%. Сила тока, подаваемая на электролитическую ячейку при использовании электролитов NaCl , Na_2SO_4 , NH_4NO_3 , составила соответственно 0,1; 0,25 и 0,15 А, что соответствует плотности тока 0,025; 0,0625; 0,0375 А/см². Время обработки варьировалось от 1 до 30 минут. Определение фенола проводилось фотометрическим методом, согласно РД 52.24.480-2022 на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 (ЗОМС, Россия) при длине волны 490 нм. Установка представлена на рисунке 1:

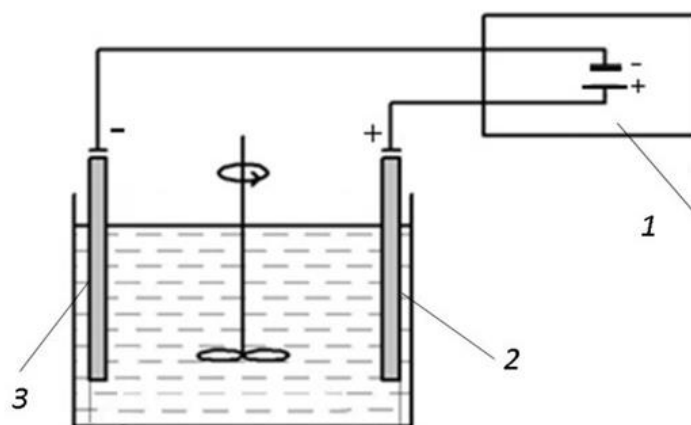


Рисунок 1. Установка для проведения электролиза: 1 — источник постоянного тока; 2 — анод; 3 — катод

Результаты и их обсуждение. В первой серии экспериментов было изучено влияние электролита NaCl на электрохимическое окисление фенола. Дозировка электролита варьировалась в диапазоне 0,5-1 мл. Результаты представлены на рисунке 2:

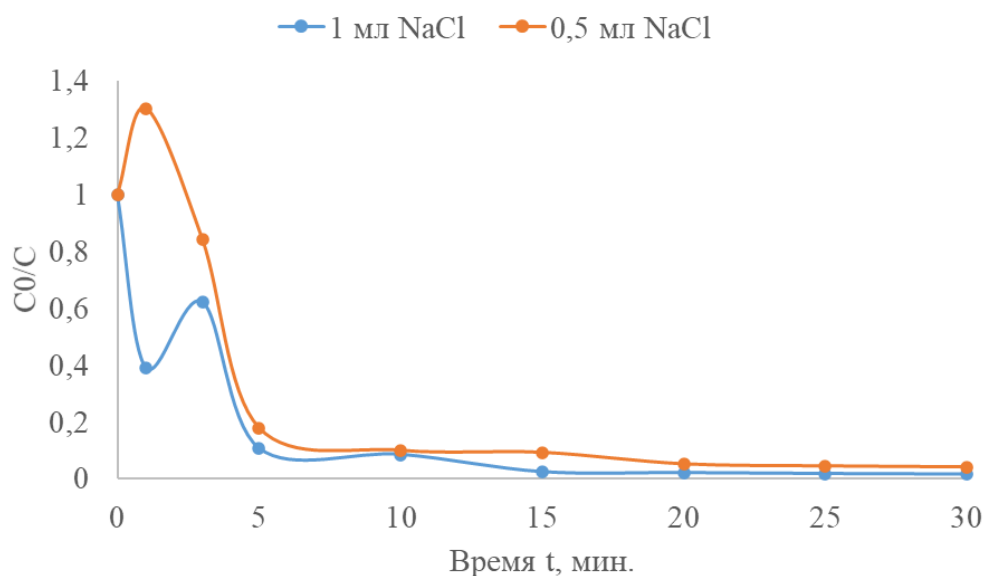


Рисунок 2. Кинетические кривые электрохимического окисления фенола в присутствии хлорида натрия

Исходя из рисунка 2, видно, что прямое электрохимическое окисление фенола в присутствии NaCl характеризуется значительным удалением загрязняющего вещества. В первые минуты наблюдается кратковременное повышение концентрации, обусловленное насыщением оптической плотности вследствие электрофильного хлорирования фенола. В результате этого происходит замещение атомов водорода в орто- и пара-положениях, что приводит к образованию двухатомных фенолов — соединений, более чувствительных к окислению. Последующее электрохимическое окисление дифенолов сопровождается образованием орто- и пара-хинонов, а затем разрывом ароматического кольца с образованием карбоновых кислот, бикарбонатов и воды

[8]. Таким образом, применение NaCl обеспечивает высокую эффективность очистки: степень удаления фенола достигает 97,9% при дозировке 1 мл электролита и 94,9% при уменьшении дозы электролита вдвое, что говорит об эффективности NaCl.

Помимо этого, установлено, что в течение всего эксперимента наблюдается незначительное подкисление среды (рН снижается с 8,46 до 8,07), умеренный рост температуры (с 21,9 до 25,4°C) и изменение редокс-потенциала от -410 мВ до 624 мВ, что свидетельствует об интенсивном протекании окислительного процесса.

Во второй серии экспериментов было изучено влияние Na_2SO_4 на электрохимическое окисление фенола. Дозировка электролита варьировалась в диапазоне 1-1,5 мл. При использовании Na_2SO_4 не наблюдалось существенного снижения концентрации фенола: при дозировке 1 мл наблюдалось лишь насыщение оптической плотности. В связи с этим было принято решение о повышении дозировки электролита до 1,5 мл. В этом случае отмечалось незначительное снижение концентрации загрязняющего вещества (7,5%), что, вероятно, обусловлено отсутствием образования активных частиц, в отличие от системы с NaCl, что, в свою очередь, связано с отсутствием генерации активных частиц на поверхности используемых электродов.

В третьей серии экспериментов было исследовано влияние NH_4NO_3 на электрохимическое окисление фенола. Дозировка электролита варьировалась в диапазоне 0,5-1 мл. Аналогично системе с Na_2SO_4 , применение NH_4NO_3 сопровождается насыщением оптической плотности на протяжении всего эксперимента.

Выводы. Проведенное исследование показывает, что применение электрохимических методов продвинутого окисления перспективно в присутствии NaCl и обеспечивает удаление фенола со степенью очистки свыше 90%. Применение Na_2SO_4 и NH_4NO_3 сопровождается, вероятно, образованием побочных промежуточных продуктов, что проявляется в насыщении оптической плотности и низкой эффективности окисления. Дальнейшее изучение методов EAOPs позволит оптимизировать процесс электроокисления для стойких органических поллютантов в сточных водах.

Список литературы:

1. Шинкарук Н. А., Ницкая С. Г. Очистка сточных вод от фенола: технологии и перспективы // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – Т. 16. – №. 3. – С. 182-189.
2. Гуткин В. И., Рогалева Л. В. Влияние фенола и его производных на организм человека // Ecology and development of society № 3 (14) 2015. – 2015.
3. Специальные технологии очистки воды от органических экотоксикантов: учеб. пособие / Н. А. Иванцова, Е. Н. Кузин, Е. В. Костылева. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 120 с.
4. Старостина, И. В. Очистка сточных вод от фенолов модифицированным отходом маслоэкстракционного производства / И. В. Старостина, Е. С. Антюфеева, Н. С. Лупандина, А. Н. Лифинцев, А. С. Лушников // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. Г. Шухова. — 2024. — № 3. — С. 48–583.

5. Галимова, Р. З. Очистка фенолсодержащих сточных вод нативными и модифицированными адсорбционными материалами на основе отходов сельскохозяйственного и промышленного производства: дис. канд. техн. наук: 03.02.08 / Галимова Румия Захидовна ; ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». — Казань, 2018
6. Sarantseva A. A., Ivantsova N. A., Kuzin E. N. Investigation of the Process of Oxidative Degradation of Phenol by Sodium Ferrate Solutions //Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – Т. 93. – №. 13. – С. 3454-3459.
7. Kuznetsov V. V. et al. 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. – Т. 15. – №. 19. – С. 3370.
8. Корниенко Г. В. и др. Электрохимическое окисление фенола на оксидно-рутениево-титановом аноде с добавлением активных форм кислорода, in situ генерированных из молекулярного кислорода, пероксида водорода и воды //Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2014. – Т. 7. – №. 2. – С. 200-208.
9. Radha K. V., Sirisha K. Electrochemical oxidation processes //Advanced oxidation processes for waste water treatment. – Academic Press, 2018. – С. 359-373.
10. Garcia-Segura S. et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2017. – Т. 801. – С. 267-299.
11. Saha P. et al. Effect of electrolyte composition on electrochemical oxidation: Active sulfate formation, benzotriazole degradation, and chlorinated by-products distribution //Environmental Research. – 2022. – Т. 211. – С. 113057.