

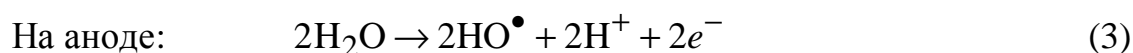
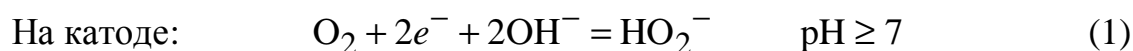
**В.Л. КОРНИЕНКО**, докт. хим. наук, **Н.В. ЧАЕНКО**, канд. хим. наук,  
**Г.В. КОРНИЕНКО**, канд. хим. наук, ИХХТ СО РАН,  
 г. Красноярск, Россия

## НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ АКТИВНЫМИ ФОРМАМИ КИСЛОРОДА

Вивчено непряме електрохімічне окислення бензолу, фенолу, N-метіл-п-амінофенола, формальдегіду, мурашиної і малеїнової кислот активними формами кисню, що генеруються *in situ* з O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O у водних розчинах з різним рН з використанням різних схем електролізу з катодами з вуглецевих матеріалів і анодами з Pt, Pb/PbO<sub>2</sub> і ОРТА з метою отримання нових органічних продуктів і руйнування органічних субстратів в стічних водах.

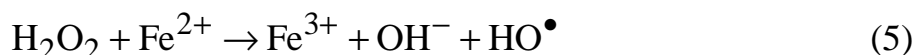
The indirect electrochemical oxidation of benzene, phenol, N-methyl-p-aminophenol, formaldehyde, formic and maleic acids in the aqueous solutions with various pH values has been studied. Electrolyses carried out using of different cell designs with the cathodes from the carbonic materials and with Pt, Pb/PbO<sub>2</sub>, and Ru-Ti oxide anodes. Chemically bound active oxygen species were generating *in situ* from O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the purpose of obtaining new organic products and destroying the organic substrates in the effluent.

Интерес к непрямому электрохимическому окислению (ЭО) органических веществ активными формами кислорода (АФК) заметно усилился в конце XX века в связи с ужесточившимися требованиями к экологической безопасности химико-технологических процессов и необходимостью использования экологически чистых реагентов. Наиболее перспективны для этих процессов водные среды. Связано это с тем, что в водных растворах сравнительно просто генерировать *in situ* АФК (НО<sup>•</sup>, НО<sub>2</sub><sup>•</sup>, НО<sub>2</sub><sup>-</sup>) на основе сопряженных процессов катодного восстановления O<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на углеродистых материалах и анодного окисления H<sub>2</sub>O до НО<sup>•</sup> на Pt, допированных бором алмазных электродах (ДБАЭ) и электродах из диоксида свинца, олова, марганца и т.п.





Введение в раствор ионов  $\text{Fe}^{2+}$  реализует электро-Фентон (ЭФ) схему:



В связи с тем, что АФК различаются по активности на 5-6 порядков (наиболее активными являются  $\text{HO}^\bullet$  –радикалы) не прямое ЭО можно использовать, как с целью получения новых продуктов (электросинтез), так и разрушения (минерализация) органических субстратов в сточных водах [1-2]

**Непрямой электросинтез.** При не прямом ЭО малеиновой кислоты ( $C=0,215 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) в ячейке с катионообменной мембраной в 1М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [3] с газодиффузионным электродом (ГДЭ) из тех. углерода для *in situ* генерации  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  (плотность тока  $500\text{-}1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $12\text{-}30^\circ\text{C}$ ,  $Q=7 \text{ А}\cdot\text{ч}$ ) – конверсия кислоты составила 56-58%. Установлено, что ЭО идет с образованием яблочной кислоты и незначительных количеств эпоокиси. При этом не весь генерируемый  $\text{H}_2\text{O}_2$  расходуется на реакцию с субстратом.

ЭО формальдегида ( $0,44\text{-}2,8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) до муравьиной кислоты в щелочном электролите ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{pH}=14$ , плотность тока  $250\text{-}2000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) протекает селективно до муравьиной кислоты с выходом  $\approx 100\%$ . Природа католита и плотность тока существенно не влияют на эффективность генерации  $\text{HO}_2^-$  и конверсию формальдегида [3].

**Деструктивное электрохимическое окисление** Проведено не прямое ЭО ряда органических соединений с использованием различных схем электролиза водных растворов ( $\text{pH} 2 - 12$ ) с анодами из  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pb/PbO}_2$  и  $\text{ОРТа}$  [4]. Были реализованы схемы с *in situ* генерированным  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  и с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  в электролит.

Установлено, что ЭО ароматических соединений идет по двум параллельным маршрутам: по боковой цепи и через гидроксирование бензольного кольца с последующим его раскрытием и образованием ряда интермедиатов (хинон, бензохинон), которые деструктивно окисляются с последующим образованием алифатических карбоксильных соединений (малеиновая, муравьиная и щавелевая кислоты), минерализующиеся до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Эффективность ЭО зависит от материала анода, плотности тока, концентрации субстрата и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для бензола схема с ГДЭ из тех. углерода для *in situ* генерации  $\text{H}_2\text{O}_2$  из

O<sub>2</sub> оказалась неэффективной из-за сильной адсорбции бензола на катоде, что приводило к пассивации электрода и резкому падению тока. Эффективность ЭО бензола при добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в электролит составила от 63,5 % (Pt анод, рН 2,8, C<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 7,1·10<sup>-6</sup> моль·л<sup>-1</sup>) до 94,8 % (Pb/PbO<sub>2</sub>, рН = 2). ЭФ схема менее эффективна, если маршрут окисления идет через образование трудно-окисляемых карбоксилатных комплексов железа [4].

Эффективность ЭО фенола на анодах из Pb/PbO<sub>2</sub> (рН = 2) и Pt (ЭФ) достигает 96 – 98 % с минерализацией до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. В нейтральной среде фенол переходит в моно и дикарбоновые кислоты (77 %) [4].

Минерализация N-метил-п-аминофенола (100 – 2000 мг·л<sup>-1</sup>) до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O протекает эффективно по всем исследованным схемам электролиза. В щелочном электролите ЭО с минерализацией до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O составляет 98 %, а в кислом – 80 % (ЭФ) из-за образования железооксалатных комплексов [5].

ЭО растворов малеиновой кислоты (0,034 – 0,344 моль·л<sup>-1</sup>) в безмембранном электролизере протекает с эффективностью 74,5 % с промежуточным образованием яблочной кислоты и дальнейшей минерализацией до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. ЭО в катодной камере, в присутствии Fe<sup>2+</sup>, в 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН = 2,1 – 3,0) составляет 76,8 % [3].

ЭО формальдегида (0,03 моль·л<sup>-1</sup>) до муравьиной кислоты в растворе 0,450 моль·л<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН = 2,2, C<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 5·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>, 60 °С) составило 100 % в ячейке с мембраной, с минерализацией последней (97,4 %) до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [3].

**Выводы.** Рассмотренные выше примеры показывают, что непрямое ЭО органических субстратов химически связанными АФК представляет собой высокоэффективный экологически безопасный способ получения новых органических продуктов и утилизации экотоксикантов в широком диапазоне рН с различными вариантами *in situ* электрохимической генерации высокорекреационных интермедиатов NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>•</sup>, NO<sup>•</sup> и разным оформлением процессов.

**Список литературы:** 1. Pletcher D. // Acta Chemica Scandinavica. – 1999. – V. 53. – P. 745 – 750; 2. Корниенко В.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. Т. 10. – С. 391 - 399. 3. Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Васильева И.С. и др. // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 175 - 179. 4. Корниенко В.Л., Чаенко Н.В., Корниенко Г.В. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 11. – С.1311 – 1316. 5. Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Корниенко В.Л. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15, № 5. – С.441 – 445.

Поступила в редколлегию 14.04.2008 г.