

# ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД путем непрямого электрохимического ОКИСЛЕНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ соединений

**Для очистки промышленных сточных вод, содержащих трудноокисляемые ингредиенты, предложено использовать коаксиальный бездиафрагменный электролизер с существенно отличающимися площадями электродов. Методом циклической вольтамперометрии продемонстрировано отсутствие электрохимического превращения на электродах органической составляющей имитатов сточной воды. Методами молекулярной спектрофотометрии и титриметрии оценена степень превращения 1,3-дигидроксибензола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты за счет непрямого электрохимического окисления в коаксиальном электрохимическом реакторе.**



## Введение

**П**роблема очистки промышленных стоков, содержащих трудноокисляемые органические соединения ароматического ряда связана с широким использованием таких соединений в полимерной химии и химии красителей, фармацевтической промышленности, приводящим к образованию трудноутилизуемых отходов [1-6]. Трудность окисления таких соединений вызвана стабильностью их структуры.

В последние годы вырос интерес к технологиям, направленным на очистку сточных вод, содержащих трудноокисляемые органические соединения с помощью экологически безопасных способов и технологий. Таковыми являются технологии, использующие перспективные окислительные методы (*advanced oxidation processes*) [2-4]. Альтернативой выступают электрохимические процессы, среди которых выделяют метод непрямого окисления [4]. Непрямое электрохимическое окисление позволяет сравнительно просто *in situ* генерировать активные

**А.Ф. Дресвянников\***,  
доктор химических наук, заместитель проректора по научной работе, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет

формы кислорода в виде интермедиатов  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{HO}_2^-$ , отличающихся по окислительной способностью на 5-6 порядков. Это дает возможность осуществлять окисление органических субстратов с различной степенью глубины. Известно также, что не прямое электрохимическое окисление органических соединений, разложение которых биологическими методами затруднено, эффективно протекает до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии электрохимически генерированных агентов [7-9]. Поэтому целью работы является разработка способа непрямого электрохимического окисления органических соединений антрахинонового ряда и фенолов в коаксиальном бездиафрагменном электролизере.

В электролизерах с пористой диафрагмой и плоскопараллельными вертикальными электродами кислород, образующийся на аноде, переносится к катоду в процессе электросинтеза окислительного агента, что сопряжено с

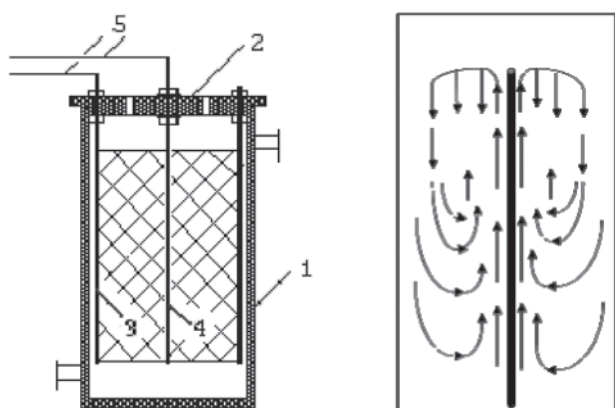
\* Адрес для корреспонденции: [alfedr@kstu.ru](mailto:alfedr@kstu.ru)

ощутимыми энергетическими и материальными потерями. В процессе электролиза поры диафрагмы забиваются взвешенными веществами различного происхождения, что приводит в дальнейшем к росту сопротивления и энергетическим затратам [10]. В этой связи целесообразно реализовать процесс деструкции органических соединений в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенно отличающимися площадями электродов [11-13].

**А.В. Желовицкая,**  
ассистент кафедры  
аналитической химии,  
сертификации  
и менеджмента  
качества, Казанский  
национальный  
исследовательский  
технологический  
университет

## Материалы и методы исследования

**В** качестве объектов исследования выбраны имитаты сточной воды, представляющие собой водные растворы трудноокисляемых ароматических органических соединений класса фенолов (1,3-дигидроксibenзол) и красителя антрахинонового ряда (натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота). 1,3-дигидроксibenзол используется в качестве сырья для производства красителей, компонента для получения резорцин-формальдегидных смол, антисептика в медицине, для получения стабилизаторов и пластификаторов полимеров, красящего вещества в производстве меха, при производстве шин и резины. Натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (ализариновый красный С) относится к классу кислотных антрахиноновых красителей – производных антрахинона. Соединения этого класса используют в промышленности в качестве красителей шерсти, шелка, кожи, меховых овчин и полиамидных волокон.



1 – корпус; 2 – крышка; 3 – анод (ОРТА);  
4 – катод (сталь X18H10T); 5 – токоподводы

**Рис. 1.** Схема функционирования коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора.

Для проведения электролиза использовали установку, включающую источник постоянного тока и коаксиальный бездиафрагменный электрохимический реактор. Катод ячейки изготовлен из стали X18H10T, в качестве анода использовали ОРТА (рис. 1). С целью оценки работоспособности предлагаемой концепции электролизера и выбора оптимальных параметров обработки нами был проведен ряд экспериментов на имитатах сточной воды. Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Elins, спектральные – с помощью спектрофотометра СФ 56 в диапазоне длин волн 290-900 нм. В случае платинового электрода развертку потенциала осуществляли из анодной области в катодную при скорости: 10, 50 и 100 мВ/с. Предельный потенциал развертки в катодном направлении составлял – 2,0 В, а в анодном – + 2,0 В. Развертку потенциала в случае электрода из высоколегированной стали (X18H10T) и оксиднорутениевого титанового анода (ОРТА) осуществляли из катодной области в анодную. Скорость развертки и предельные значения потенциалов катодной и анодной областей были аналогичны платиновому электроду. Потенциалы катода и анода, измеренные относительно хлоридсеребряного электрода, в дальнейшем пересчитывали относительно нормального водородного электрода (н. в. э.).

## Результаты и их обсуждения

**В**ыбор конфигурации электролизера объясняется симметричным распределением электрического поля и существенной (на 2-3 порядка) разницей площадей катода и анода. При этом скорость процесса на центральном электроде (катоде – меньшем по площади) будет много больше скорости процесса на периферийном электроде, что реализовано в решении задач полярографии и хемотроники (рис. 1).

При решении задачи конвективного переноса в электрохимическом реакторе процессы в объеме электролизера определяются продольной и радиальной конвекцией.

В случае центрального узкоцилиндрического электрода динамика процесса будет определяться молекулярной диффузией и конвекцией. Так как перенос вещества посредством молекулярной диффузии осуществляется на небольшое расстояние, то она будет играть роль лишь в начальный период. В дальнейшем перенос вещества на значительное расстояние будет обусловлен тепловой конвекцией. При протекании элек-

трохимических реакций естественная конвекция усиливается за счет изменения концентрации реагентов вблизи поверхности электродов, а также за счет выделения теплоты и газовой выделению. Локальный нагрев раствора приводит к конвективной неустойчивости жидкости и возникновению вихревых гидродинамических потоков. Газовыделение также приводит к гидродинамическим потокам, изначально направленным вдоль электрода. Конвекционные потоки, вызванные приэлектродным нагревом жидкости и перемешиванием в результате газовой выделению, отесняют продукты электродной реакции от катода по торообразной траектории от центра к периферии (рис. 1). В некоторый начальный момент времени  $\tau = T$  ( $T < 10$  с) диффузионный и конвективный потоки имеют одинаковый порядок, а в дальнейшем преобладает процесс конвекции. Гидродинамика позволяет обеспечивать перемешивание во всем объеме электрохимического реактора, что увеличивает равновероятный доступ электрогенерируемого реагента ко всем точкам объема электролизера.

Учитывая тот факт, что по условиям реализации процесса радиус внутреннего электрода значительно меньше диаметра внешнего ( $100 \cdot r_0 < R$ ), уравнение конвективной диффузии принимает вид:

$$c = c_0 \left( 1 - e^{-\frac{v}{D}(r-R)} \right).$$

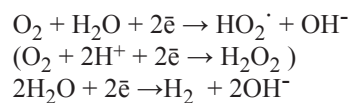
Уравнение получено при допущении, что скорость конвекции численно больше коэффициента диффузии ( $v \geq D$ ) и  $r_0 \ll R$ . Следовательно, даже при малых скоростях конвекции практически во всем объеме электролизера устанавливается некоторая постоянная концентрация окислительных частиц (ионов гидропероксида и гидроксипероксид-радикалов).

На катоде за счет реакции кислорода происходит генерация валентно-ненасыщенных частиц (ионов и радикалов), обладающих

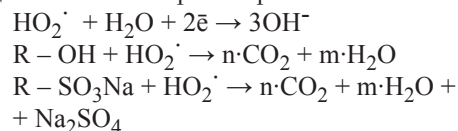
#### Ключевые слова:

непрямое  
электрохимическое  
окисление,  
бездиафрагменный  
коаксиальный  
электрохимический  
реактор,  
циклическая  
вольтамперометрия,  
молекулярная  
спектрофотометрия,  
1,3-дигидрокси-  
бензол,  
натриевая соль  
3,4-дигидрокси-9,  
10-диоксоантрацен-  
сульфоновая-2  
кислота

повышенной реакционной способностью и способных вызывать деструкцию молекул органических соединений в объеме электрохимического реактора вплоть до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Катодные процессы:



Процессы в объеме раствора:

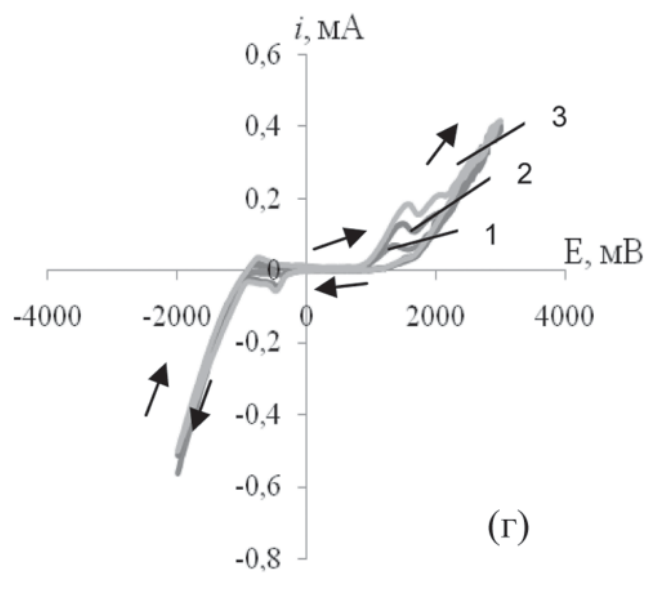
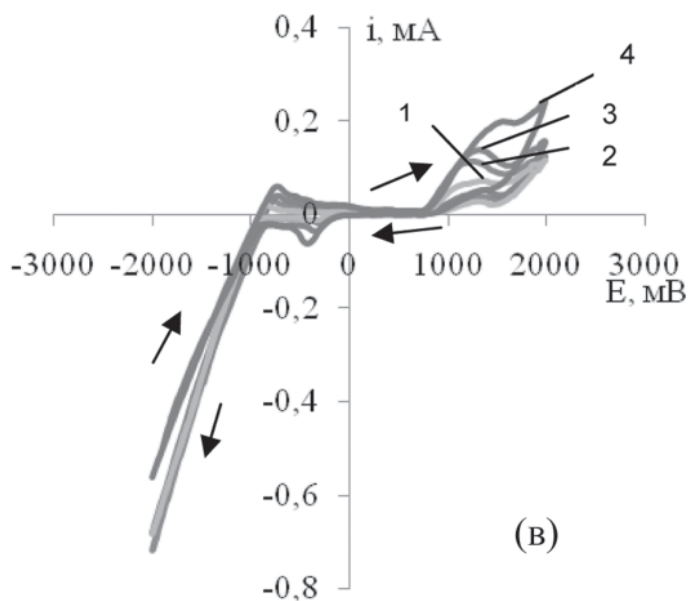
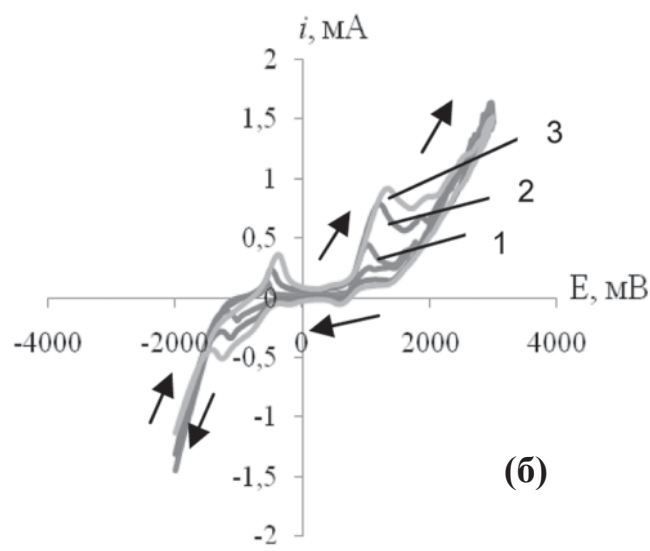
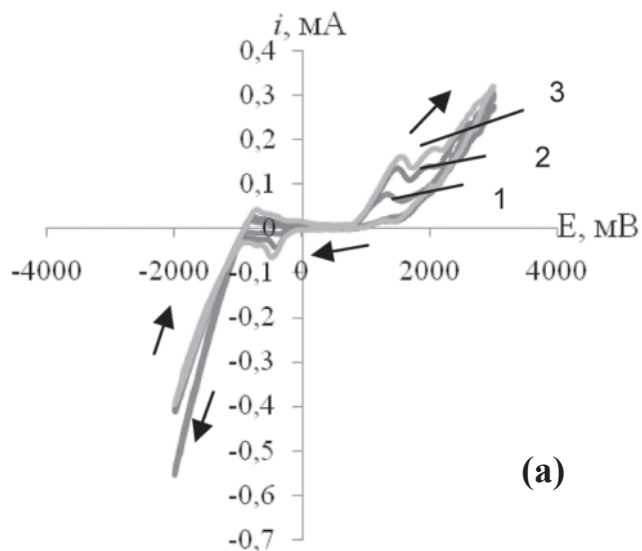


В щелочных растворах при электрогенерировании окислительных агентов образуется большое число гидропероксид-радикалов, а также ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{HO}_2^-$ , являющихся наиболее реакционноспособными частицами. Для изучения процессов, сопровождающихся электрохимическим генерированием метастабильных окислительных агентов, снимали циклические вольтамперные (ЦВА) кривые на платиновом и стальном (Х18Н10Т) электродах в водном 0,01 М растворе NaOH при различных скоростях развертки электродного потенциала. Анализ кривых ЦВА показывает характерные катодные и анодные пики токов. Месторасположение пиков на ЦВА свидетельствуют об идентичности протекающих процессов. Характерные участки кривых могут быть связаны с адсорбцией и десорбцией ионов водорода (рис. 2 а, б).

Для проверки факта непрямого электрохимического окисления в электролит вводили ингредиент, относящийся к классу красителей антрахинонового ряда – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота.

Как показывают циклические вольтамперограммы (рис. 2 в), анодный ( $i_{\text{па}} = +0,07$  мА) и катодный ( $i_{\text{пк}} = -0,06$  мА) пики токов, также как и в предыдущем случае совпадают с анодным и катодным пиками токов в случае протекания процессов в растворе гидроксида натрия (рис. 2а). Этот факт и значения электродных потенциалов относительно нормального водородного электрода свидетельствуют об отсутствии электродных реакций с участием натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты. При потенциале  $-0,48$  В ( $i_{\text{па}} = +0,07$  мА) реализуется процесс восстановления адсорбированного водорода. Так же, как и в случае раствора гидроксида натрия (рис. 2 а), наблюдается рост тока, соответствующий процессу восстановления молекул воды (рис. 2 в). Таким образом, форма ЦВА платиново-





**Рис. 2.** Вольтамперные характеристики электродных процессов: а – платина в 0,01 М NaOH; б – сталь (X18H10T) в 0,01 М NaOH (скорость развертки, мВ/с: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 100); в – платина в щелочном растворе NaOH (0,01 М) + натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (0,01 г/л) скорость развертки, мВ/с: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; г – 0,25 мМ 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH.

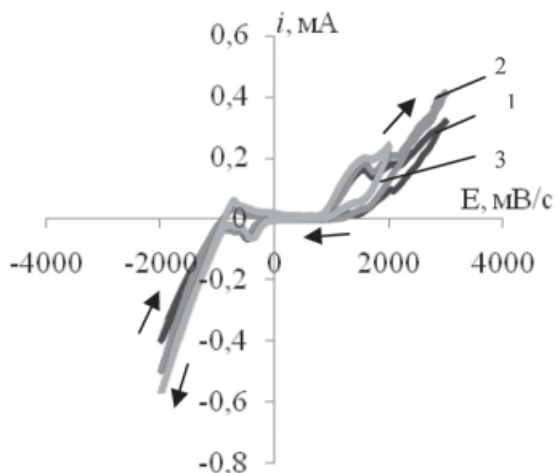
го электрода в растворе гидроксида натрия с натриевой солью 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислотой идентична ранее полученным кривым.

Для проверки возможности тиражирования данного подхода в случае разных органических компонентов сточных вод, в электролит вводили трудноокисляемый ингредиент, относящийся к классу фенолов – 1,3-дигидроксибензол (рис. 2 г). На катодных и анодных ветвях ЦВА (рис. 2 г) наблюдаются пики токов, аналогичные катодным и анодным пикам токов в случае 0,01 М concentra-

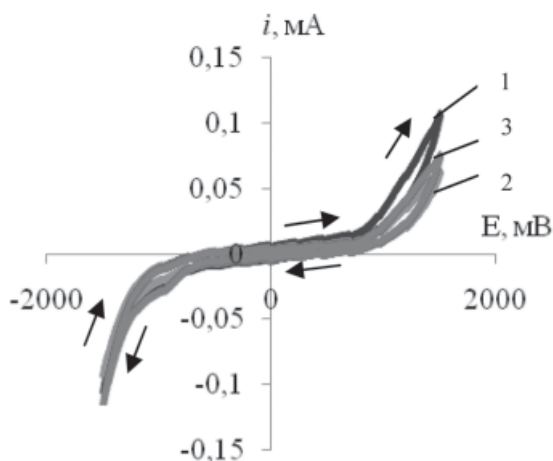
ции NaOH без органической составляющей (рис. 2 а). Учитывая аутентичность ЦВА для раствора NaOH и раствора, содержащего 1,3-дигидроксибензол, можно констатировать, что электрохимического превращения не происходит, а имеет место катодный процесс на электроде с образованием реакционноспособных частиц. Потенциалы пиков токов совпадают с потенциалами таковых в случае раствора гидроксида натрия (рис. 2 а). Это свидетельствует об отсутствии электрохимического превращения 1,3-дигидроксибензола на платиновом электроде и возможности его непрямого окисления метастабильными продуктами электролиза, что подтверждается ЦВА кривыми, снятыми на платиновом электроде при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (рис. 3).

Для подтверждения факта отсутствия электрохимического превращения органических ингредиентов (1,3-дигидроксибензола

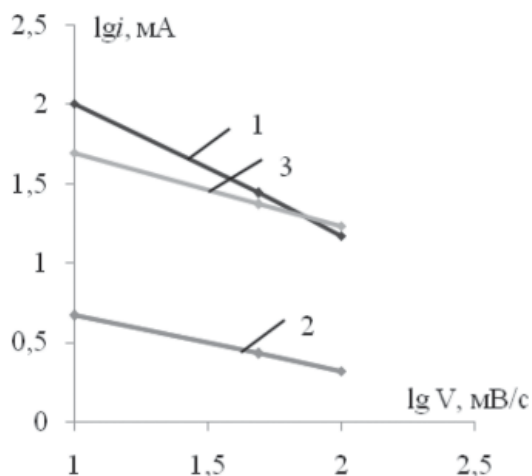




**Рис. 3.** Циклические вольтамперные кривые на платиновом электроде (катоде): 1 – 0,01 М NaOH; 2 – 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH; 3 – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота + 0,01 М NaOH при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.



**Рис. 4.** Циклические вольтамперные кривые на электроде ОРТА: 1 – 0,01 М NaOH; 2 – 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH; 3 – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота + 0,01 М NaOH при скорости развертки 100 мВ/с.



**Рис. 5.** Логарифмическая зависимость катодного тока от скорости развертки потенциала: 1 – 0,01 М NaOH (платина), 2 – 0,01 М NaOH (сталь X18H10T), 3 – 0,25 мМ 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH (платина).

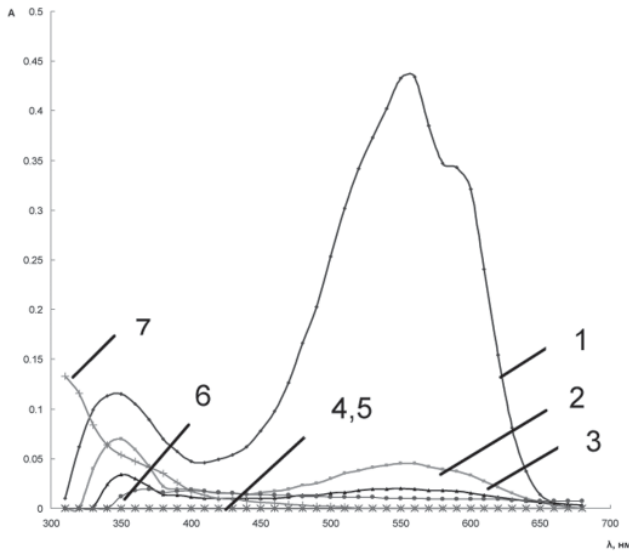
и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты) на ОРТА были сняты ЦВА кривые. Форма кривых при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (рис. 4) практически идентичны, что также доказывает отсутствие превращения 1,3-дигидроксибензола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты на электроде ОРТА. Для оценки природы электродных процессов использовали угловые коэффициенты зависимостей  $\lg i = f(\lg V)$  – критерий Семерано ( $X_v$ ). Значение критерия Семерано меняется в интервале от 0 до 1. Область значений  $X_v$ , находящихся в диапазоне от 0,5 до 1, указывает на необратимость электродного процесса. Приэлектродный процесс контролируется диффузией, что подтверждается линейной зависимостью  $\lg i = f(\lg V)$  (рис. 5).

Для подтверждения факта непрямого окисления, а также установления полноты превращения органического вещества в объеме электролизера были сняты кривые светопоглощения в имитате сточной воды в диапазоне длин волн 290-900 нм до и после обработки раствора электрическим током в коаксиальном электрохимическом реакторе в течение определенного времени (рис. 6). Согласно полученным данным с увеличением времени электролиза значение оптической плотности в максимуме спектра поглощения уменьшается на 90 % при времени электролиза 60 мин.

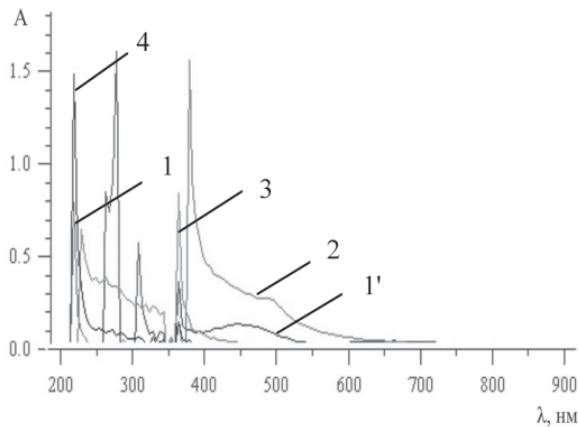
Динамику процесса деструкции 1,3-дигидроксибензола, протекающего в объеме раствора, характеризовали его спектрами поглощения, снятыми до, в процессе и после обработки электрическим током в течение определенного времени (рис. 7).

Видно, что с течением времени электролиза максимум спектра поглощения обработанного раствора смещается в сторону коротких длин волн, затем в область длинных волн и после 60 мин электролиза снова в сторону более коротких длин волн. Можно заметить, что спектр раствора NaOH практически совпадает со спектром исследованного раствора, изначально содержащего органический ингредиент и обработанного электрическим током в течение 180 мин. Это косвенно свидетельствует о деградации органического соединения при его непрямом окислении метастабильными электрогенерированными реагентами.

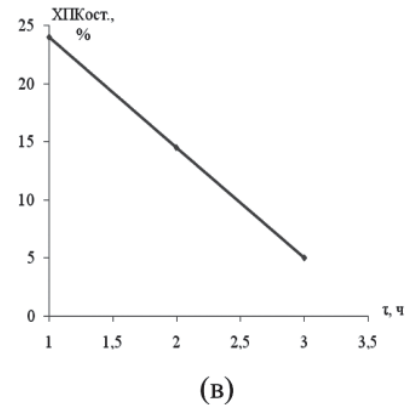
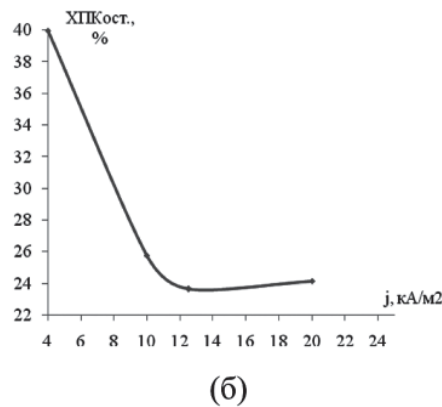
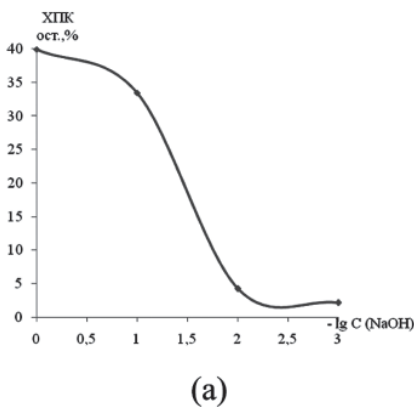
В процессе электролиза имитата сточной воды с разным содержанием органической составляющей (1,3-дигидроксибензола) ее изменение контролировали определением ХПК. Результаты измерения ХПК при разных электрических режимах приведены на рис. 8.



**Рис. 6.** Молекулярный спектр поглощения модельного раствора сточной воды, содержащей натриевую соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновую-2 кислоту ( $10^{-2}$  г/л) + NaOH ( $10^{-2}$  М) в зависимости от времени электролиза  $\tau$ , плотность тока  $4 \text{ кА/м}^2$  ( $\tau$ , мин: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 90; 5 – 120; 6 – 150; 7 – 180).



**Рис. 7.** Молекулярный спектр поглощения имитата сточной воды, содержащего 1,3-дигидроксибензол до и после электролиза в бездиафрагменном коаксиальном электролизере при постоянном токе в течение фиксированного времени, мин: 1 – 0 (NaOH); имитат сточной воды: 0,25 мМ/л 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH; 1' – 0, 2 – 60, 3 – 150, 4 – 180; плотность тока –  $4 \text{ кА/м}^2$ ; анод – ОРТА, катод – сталь (X18H10T).



Очевидно, что конверсия 1,3-дигидроксибензола существенным образом зависит от концентрации щелочи, времени электролиза и плотности катодного тока. Варьирование концентрации щелочи в диапазоне концентраций  $10^{-3} \div 1.0$  моль/л позволяет выявить оптимальную ее концентрацию в процессе деструкции 1,3-диогидроксибензола. Степень конверсии органического вещества при этом составляет 96,0 % (рис. 8 а). Оптимальная плотность тока составляет  $10-12 \text{ кА/м}^2$ , поскольку максимальное превращение 1,3-дигидроксибензола достигает 74,0 %, а последующее увеличение плотности катодного тока практически не изменяет этой величины (рис. 8 б). Из полученных данных видно, что активное превращение 1,3-дигидроксибензола при концентрации щелочи  $10^{-2}$  моль/л происходит в первые 3 ч.

## Заключение

Установлено, что гидродинамический режим коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора с существенно отличающимися по площади электродами  $S_{\text{внутр.}} \ll S_{\text{внешн.}}$  способствует обогащению объема обрабатываемого раствора продуктами катодного процесса ( $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}^-$ ). Это позволяет осуществлять процесс непрямого электрохимического окисления органических соединений класса фенолов и красителей антрахинонового ряда. Методом ЦВА подтверждено отсутствие

↓ **Рис. 8.** Зависимость остаточного содержания органической составляющей имитата сточной воды от параметров электролиза: а – концентрации NaOH (0,25 ммоль/л 1,3-дигидроксибензол); б – плотности тока (1,0 М NaOH + 0,25 ммоль/л 1,3-дигидроксибензол); в – времени электролиза (0,25 ммоль/л 1,3-дигидроксибензол + 0,01 М NaOH)

электрохимических процессов на соответствующих электродах с участием органических ингредиентов. Спектрофотометрический анализ и определение ХПК позволили заключить, что конверсия органических веществ составляет 90-96 % за счет непрямого окисления органических ингредиентов метастабильными продуктами электролиза.



### Литература

1. Rajkumar D. Electrochemical treatment of industrial wastewater / D. Rajkumar and ets. // Journal of Hazardous Materials. 2004. V. 113. № 1-3. P. 123-129.
2. Guinea E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide / E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, F. Centellas and E. Brillas // Water Research. 2008. V. 42. № 1-2. P. 499-511.
4. Oturan M.A. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for the environmental applications / M.A. Oturan, E. Brillas // Portugaliae Electrochimica Acta. 2007. V. 25. P. 1-18.
5. Waterston K. Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen / K. Waterston, J.W. Wang, D. Bejan, N.J. Bunce // Journal of Applied Electrochemistry. 2005. V. 43. P. 517-522
6. Comninellis C. Electrochemical oxygen transfer reaction on synthetic boron-doped diamond thin film electrode / C. Comninellis, A. De Battisti, C. Pulgarin, M. Rodrigo Lausanne. EPFL 2004. 216 p.
7. Корниенко В.Л. Непрямое электрохимическое деструктивное окисление аромати-

- ческих соединений активными формами кислорода / В.Л. Корниенко, Н.В. Чаенко, Г.В. Корниенко // Электрохимия. – 2007. Т. 43. № 11. С. 1311-1316.
8. Салтыков Ю.В. Непрямое электрохимическое окисление органических субстратом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, генерированным в кислородном газодиффузионном электроде / Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниенко, И.С. Васильева // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 11. С. 1401-1404.
  9. Салтыков Ю.В. О работе пористого гидродобизированного электрода / Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниенко // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 12. С. 1471-1475.
  10. Gupta N. Alkaline peroxide generation using a novel perforated bipole trickle-bed electrochemical reactor / N. Gupta, C. W. Oloman // Journal of Applied Electrochemistry. 2005. V. 36. № 2. P. 255-264.
  11. Дресвянников А.Ф. Электрохимическая очистка воды / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников Казань: Изд-во «ФЭН». 2004. 207 с.
  12. Ситников С.Ю. Математическая модель коаксиального электролизера с существенно отличающимися размерами электродов / С.Ю. Ситников, А.Ф. Дресвянников, В.Ф. Сопин, Л.А. Ситникова // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2000. № 3-4. С. 112-114.
  13. Дресвянников А.Ф. Теоретическое обоснование очистки воды электрогенерированными реагентами в электролизере коаксиального типа / А.Ф. Дресвянников, С.Ю. Ситников, Ф.Н. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. 2002. № 1-2. С. 314-321.

A.F. Dresvyannikov, A.V. Zhelovitskaya,

## TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTE WATER BY INDIRECT CARBOCYCLIC COMPOUND ELECTROCHEMICAL OXIDATION

Diaphragmless coaxial electrochemical reactor with significantly different areas of the electrodes has been proposed for treatment of industrial wastewater containing hard to oxidation ingredients. With the help of cyclic voltammetry the absence of electrochemical reactions of organic components at the electrodes was

shown. The conversion of 1,3-dihydroxybenzene and 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium salt by indirect electrochemical oxidation in a coaxial electrochemical reactor has been estimated by molecular spectrophotometry and titration.

**Key words:** indirect electrochemical oxidation, diaphragmless coaxial electrochemical reactor, cyclic voltammetry, molecular spectrophotometry, 1,3-dihydroxybenzene, 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium salt