

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Ефремова Екатерина Николаевна

**Электрохимическое обезвреживание
жидкофазных отходов, содержащих
азосоединения и поверхностно-активные
вещества**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Кузнецов В.В.

Москва – 2017 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Применение электрохимических методов для обработки жидкофазных отходов, содержащих органические загрязнители	10
1.1.1. Окисление углеводов.....	12
1.1.2. Электроокисление фенольных соединений.....	13
1.1.3. Электродеструкция азотсодержащих органических соединений (анилина и азосоединений).....	15
1.2. Электрохимическое поведение азобензола.....	18
1.2.1. Электрохимическое восстановление азобензола.....	18
1.2.2. Электрохимическое окисление азобензола.....	23
1.2.3. Создание адсорбированных слоев азобензола на поверхности электродов.....	23
1.3. Электрохимическое поведение производных азобензола.....	24
1.4. Электрохимическое окисление азокрасителей.....	26
1.5. Электрохимическая деструкция, как способ очистки жидкофазных отходов, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ)	37
1.5.1. ПАВ и их типы.....	38
1.5.2. Классификация ПАВ	39
1.5.2.1. Анионоактивные ПАВ.....	40
1.5.2.2. Катионоактивные ПАВ	42
1.5.2.3. Неионогенные ПАВ.....	43
1.5.2.4. Амфотерные ПАВ.....	45
1.5.3. Электрохимическое поведение ПАВ.....	47
1.5.3.1. Общая характеристика электродных реакций в присутствии поверхностно-активных веществ.....	47
1.5.3.2. Электроокисление поверхностно-активных веществ различной природы.....	51

1.6. Выводы по литературному обзору	52
1.7. Постановка задач исследования.....	52
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	53
2.1. Приготовление модельных растворов азобензола и азокрасителей.	53
2.2. Поляризационные измерения	55
2.3. Проведение препаративного электролиза для исследования электрохимических превращений азобензола	56
2.4. Анализ продуктов окисления жидкостной хромато-масс-спектрометрией.....	57
2.5. Разделение органических продуктов методом ТСХ.....	61
2.6. Идентификация продуктов методом ЯМР ¹ H.....	61
2.7. Спектрофотометрические измерения.....	62
2.8. Приготовление модельных растворов ПАВ.....	62
2.9. Поляризационные измерения для растворов, содержащих ПАВ. (Полиризонный кривые + ВДЭ).....	63
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОСОЕДИНЕНИЯ.....	65
3.1. Влияние природы азосоединений на процесс электрохимической очистки жидкофазных отходов.....	65
3.1.1. Электрохимическое поведение азобензола в кислых растворах на Pt-электродах и электродах из оксида свинца.....	66
3.1.2. Электрохимическое восстановление азобензола. Идентификация продуктов.....	70
3.1.3. Электрохимическое окисление азобензола. Идентификация продуктов.....	75
3.2. Результаты дополнительных физико-химических методов исследования состава раствора, содержащего продукты окисления азобензола.....	81
3.2.1. Разделение продуктов окисления азобензола методом ТСХ.....	82

3.2.2. Охарактеризование продуктов окисления азобензола методом ЯМР ^1H	83
3.2.3. Определение степени минерализации азобензола при помощи УФ-спектроскопии.....	84
3.3. Применение электродеструкции для обезвреживания жидкофазных отходов, содержащих азокрасители.....	87
3.3.1. Электродеструкция Метилового красного.....	87
3.3.2. Электродеструкция Бриллиантового желтого.....	89
3.3.3. Электродеструкция Оранжевого 2Ж.....	94
4. Анодное поведение поверхностно-активных веществ.....	98
4.1. Влияние природы ПАВ на процесс электрохимической очистки жидкофазных отходов.....	98
4.1.1. Окисление неионогенных ПАВ.....	99
4.1.2. Окисление анионных ПАВ.....	104
4.1.3. Окисление катионных ПАВ.....	106
ВЫВОДЫ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы.

Широкое использование токсичных органических веществ в различных отраслях промышленности вызывает необходимость очистки от них сточных вод и отработанных технологических растворов. Электрохимические технологии (электродеструкция, электрокоагуляция, электрофлотация и др.) перспективны для обезвреживания растворов, содержащих органические загрязнители. Рассматриваемые методы не требуют применения большого количества реагентов и легко поддаются управлению и контролю. Несомненным преимуществом метода электродеструкции является то, что под воздействием электрического тока разрушаются молекулы органических токсикантов. Благодаря этому, при электрохимическом обезвреживании жидкофазных отходов не возникают неизбежные для сорбционных методов проблемы регенерации сорбентов и утилизации концентрированных растворов органических веществ.

Применение электрохимических методов обработки жидкофазных растворов требует информации о продуктах электродных реакций. Для практики наиболее желательно добиться полной минерализации органического вещества, однако достичь этого удается не всегда. К веществам, относительно трудно поддающимся деструкции в условиях электролиза, относят, в частности, азосоединения и некоторые типы поверхностно-активных веществ. В этом случае знание продуктов электрохимических превращений совершенно необходимо, поскольку возникает риск образования в растворе высокотоксичных соединений.

Во многих исследованиях считается целесообразно введение в растворы, подвергаемые электродеструкции, хлорида натрия. Однако в этом случае резко возрастает вероятность образования токсичных хлорорганических производных, что нельзя признать оптимальным. По этой причине более приемлемым, с точки зрения экологии, следует считать взаимодействие органических загрязнителей с активными формами

кислорода, которые могут как непосредственно образовываться на аноде, так и получаться в результате химических взаимодействий (например, по реакции Фентона). Для эффективного осуществления деструкции активными формами кислорода необходимо правильно подобрать материал электродов, плотность тока, температуру, время электролиза. Такая информация будет способствовать выработке оптимальных технологических решений. Ее получение и составило основную цель настоящей работы.

В качестве объектов исследования были выбраны азосоединения и поверхностно-активные вещества. Трудность окисления азосоединений связана с наличием в их молекулах как достаточно прочных связей азот-азот, так и трудноокисляемых бензольных колец. В общем случае сложно добиться полной минерализации азосоединений при электролизе. На практике однозначная идентификация продуктов окисления и восстановления сложных молекул азокрасителей часто вызывает трудности. По этой причине в качестве модельного соединения был выбран азобензол, молекула которого содержит характерные для азосоединений фрагменты, но характеризуется относительной простотой. Затем закономерности, полученные при изучении электрохимических превращений азобензола, были перенесены и на другие азосоединения.

Поверхностно-активные вещества различных классов (анионные, катионные, неионогенные) по-разному ведут себя при электролизе, содержащих их водные растворы. Информация об электрохимическом поведении таких веществ зачастую отсутствует в литературе, что делает актуальной задачу ее получения.

Цель работы.

Получение информации об электрохимическом поведении азосоединений и поверхностно-активных веществ различных типов и установление на ее основе принципиальной возможности применения электрохимического метода для обезвреживания жидких отходов,

содержащих эти вещества. Выработка практических рекомендаций для проведения электролиза.

Задачи исследования:

1. Определение эффективности электродеструкции азобензола, степени его минерализации и состава органических продуктов его окисления и восстановления.

2. Исследование электрохимического поведения некоторых азокрасителей в условиях электрохимической обработки жидкофазных отходов. Выработка практических рекомендаций по их обезвреживанию.

3. Получение достоверной информации об электрохимическом поведении поверхностно-активных веществ различной природы. Определение оптимальных условий их электроокисления. В качестве объекта исследования были выбраны ПАВы, широко распространенные в гальванотехнике.

Научная новизна:

1. Установлено, что электроокисление азобензола протекает в результате взаимодействия его молекул с активными формами кислорода, образующимися на аноде. Обнаружено, что окисление азобензола протекает через стадию образования полифенольных соединений и в конечном итоге приводит к высокой степени минерализации органического соединения. Показано, что подобная схема окисления азосоединений адекватно описывает электроокисление азокрасителей: метилового красного и бриллиантового желтого.

2. Обнаружена корреляция между скоростью электроокисления трудно разрушаемого красителя оранжевого 2Ж, молекула которого характеризуется наличием нескольких электроноакцепторных групп, и потенциалом анода при электролизе.

3. Установлено, что окисление неионогенных (АЛМ-10, ПЭО-1500) и анионных (сульфанол) ПАВ на ОРТА происходит с высокой скоростью при потенциалах менее положительных по сравнению с потенциалами ОРТА-электродов, устанавливаемых при выделении кислорода в фоновых растворах, не содержащих поверхностно-активные вещества.

Практическая значимость:

1. Установлена возможность применения электрохимического окисления для обработки жидкофазных отходов, содержащих азобензол и азокрасители: метиловый красный и бриллиантовый желтый. Рекомендуемый режим электролиза: Pt/Ti-аноды, ячейка с разделенными катодными и анодными пространствами, $i = 0.5 \text{ А/см}^2$, состав раствора: 0.1 М серная кислота, 0.1 г/л азокрасителя, время электролиза $t \sim 30$ минут.

2. Определены оптимальные условия электродеструкции трудноокисляемого красителя оранжевого 2Ж: PbO₂-аноды, ячейка с разделенными катодными и анодными пространствами, $i = 0.5 \text{ А/см}^2$, состав раствора: 0.1 М серная кислота, 0.1 г/л оранжевого 2Ж, время электролиза $t \sim 15$ минут.

3. Обнаружено, что неионогенные (АЛМ-10, ПЭО-1500) и анионные (сульфанол) поверхностно-активные вещества могут быть эффективно окислены на ОРТА анодах. Рекомендуемый режим электролиза: ОРТА-аноды, pH = 2 или 12, $i = 0.3 \text{ А/см}^2$, $t \sim 20$ минут, $c_{\text{нпав}} = 0.1 \text{ г/л}$, $c_{\text{апав}} = 0.01 \text{ г/л}$.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования электрохимического поведения азобензола. Установление состава продуктов его электрохимических трансформаций.

2. Определение принципиальной возможности окисления различных азокрасителей. Установление влияния материала анода на электрохимическое окисление азокрасителей.

3. Данные по вольтамперометрическому поведению поверхностно-активных веществ различной природы в процессе их электроокисления.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», на II Междисциплинарном симпозиуме по медицинской, органической и биологической химии (МОБИ-Хим 2015), на XII Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016».

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Личный вклад соискателя.

Автором диссертации лично проведены эксперименты по электрохимическому окислению азосоединений и поверхностно-активных веществ. Автор лично проводил вольтамперометрические измерения, подготавливал пробы для идентификации органических продуктов электроокисления физическими методами, интерпретировал их результаты. Автор принимал участие в разработке стратегии экспериментальных исследований, оформлении их результатов, написании научных статей и тезисов докладов на конференциях.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Применение электрохимических методов для обработки жидкофазных отходов, содержащих органические загрязнители

Очистка сточных вод и отработанных технологических растворов от органических загрязнителей различной природы – важная задача, стоящая перед современной наукой и технологией, что вызвано высокой токсичностью многих органических соединений, широко применяющихся в различных отраслях промышленности, и, соответственно необходимостью уменьшения их негативного воздействия на окружающую среду. Среди используемых методов перспективно применение электрохимических методов, среди которых можно выделить электрокоагуляцию и электродеструкцию [1]. К достоинствам электрохимических методов можно отнести относительную простоту применяемых технологических схем, отсутствие необходимости использования дополнительных реагентов, а также возможность достижения относительно низких концентраций загрязнителя [1,2]. В настоящей работе основное внимание будет уделено методу электродеструкции. При его использовании необходимо решить следующие задачи:

- 1) корректный выбор материала электрода;
- 2) наиболее эффективная схема процесса электроокисления с целью оптимизации массообменных процессов в электролизере;
- 3) идентификация продуктов электродеструкции. Это позволяет избежать образования при электрохимической обработке жидкофазных отходов весьма токсичных веществ, попадание которых в окружающую среду крайне нежелательно;
- 4) уменьшение энергозатрат (обычно выражаемых в А×ч/л) на обработку жидкофазных отходов. Обычно решение этой задачи связано с п. 1,2 настоящего списка.

Электродеструкция органических загрязнителей может происходить по

двум следующим механизмам [3]. Во-первых, возможно, что молекулы органических веществ вступают в электрохимические реакции на электродах. В таком случае скорость электродеструкции будет определяться фундаментальными уравнениями электрохимической кинетики. В частности, если процесс электроокисления протекает с электрохимическим контролем, скорость электрохимической реакции в первом приближении может быть выражена уравнением Батлера-Фольмера.

Однако более часто встречается иной «непрямой» механизм электродеструкции органических соединений. В этом случае сами молекулы органических веществ не претерпевают электрохимических превращений, однако могут химически взаимодействовать с активными частицами, образующимися при электролизе (например, с OH^\bullet радикалами, кислородом и т.д.). Например, процессы протекающие при электрохимическом обезвреживании фенолов в проточном реакторе с инертными электродами могут быть представлены следующей схемой [1]:

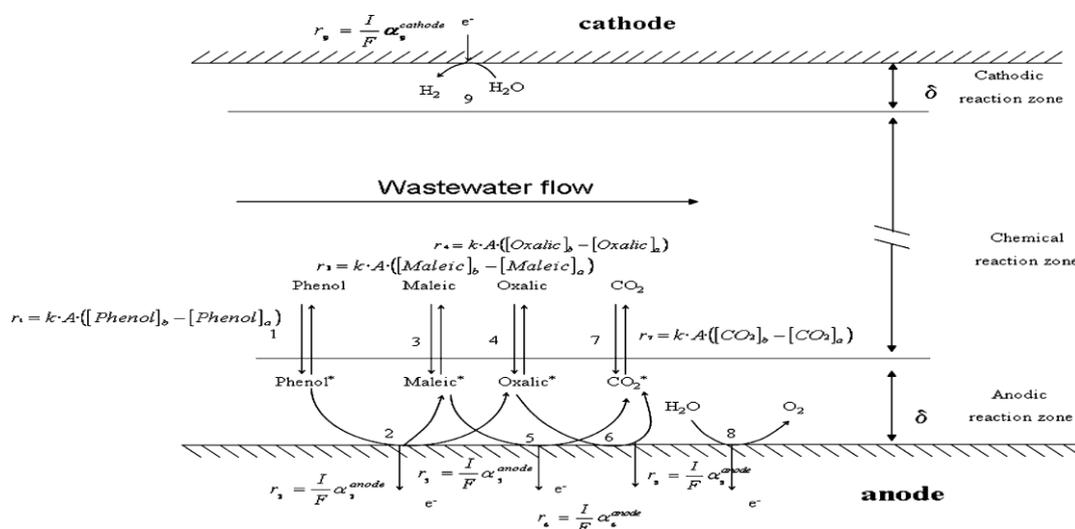


Рис.1.1. Принципиальная схема окисления фенола в проточном

При реализации «непрямого» метода электроокисления особое значение приобретает выбор электролита. В частности, для электрохимического окисления уксусной кислоты [4] и фенола [5] предложены хлоридсодержащие растворы; эффективное окисление

загрязнителей вызвано образованием хлорсодержащих соединений (НСlО и др.). Однако это чревато возможностью образования в растворе очень токсичных хлорорганических загрязнителей, в частности, диоксинов [6]. По этой причине более целесообразен электролиз растворов, не содержащих хлоридов.

Для повышения эффективности электроокисления целесообразно проводить электролиз при повышенных давлениях, что позволяет увеличить растворимость кислорода в водных растворах и, соответственно, процесс электроокисления [7,8]. Далее будет рассмотрено применение метода электродеструкции для обезвреживания некоторых классов органических загрязнителей.

1.1.1. Окисление углеводородов

Электрохимическая деструкция была применена для обезвреживания стоков, содержащих нефть и продукты ее переработки [9], а также ароматические углеводороды [10,11]. Окисление происходит по «непрямому» механизму, авторы цитируемых работ отмечают решающую роль гидроксильных радикалов в процессе электроокисления. При этом большое значение приобретает растворимость углеводородов в растворах, подвергаемых электролизу. В частности, авторы работы [11] применяли водно-креозольные растворы для того, чтобы эффективно окислить полиароматические углеводороды, что представляет особенный интерес, учитывая повышенную устойчивость ароматических систем. Электроокисление проходит по электрокаталитическому механизму, предусматривающему участие оксидов, входящих в состав материала анода и в первом приближении может быть описано схемой [11]:



Электрокаталитический цикл окисления органических веществ на оксидных электродах будет рассмотрен ниже.

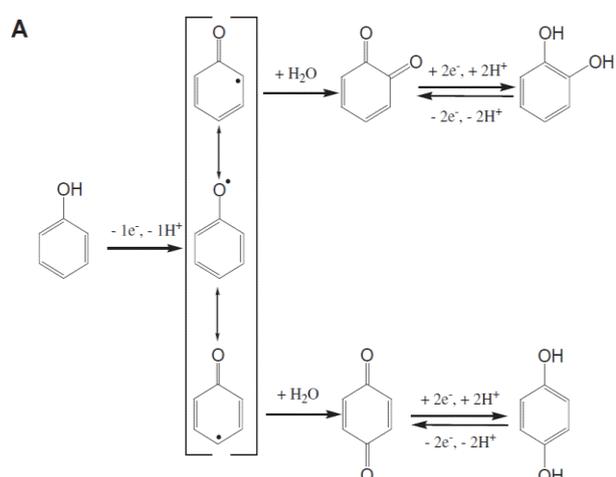
1.1.2. Электроокисление фенольных соединений

Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды. Токсичность фенолов заставляет искать способы их обезвреживания. Электрохимические методы широко применяются с этой целью. В [12] окислительная деструкция фенолов проводилась в щелочных растворах. Было показано, что для увеличения эффективности окисления фенольных соединений целесообразно вводить в раствор пероксид водорода, а также пропускать кислород при электрохимическом окислении фенольных соединений. Авторы цитируемой работы утверждают, что им удалось провести полную деструкцию фенола с образованием неорганических продуктов: CO_2 (по-видимому, карбонатов) и воды. Однако этот очень важный вывод практически не подтвержден. Об отсутствии органических продуктов окисления авторы судят лишь по отсутствию полосы поглощения в УФ части спектра, соответствующей карбоксильной группе. Однако не исключены другие органические продукты окисления, кроме того, вследствие эффекта сопряжения (например, в малеиновой кислоте) положение полосы поглощения, соответствующей $-\text{COOH}$ -группе, может изменяться. Однако авторы справедливо отмечают зависимость скорости окисления от природы материала анода. Высказано предположение о том, что окисление фенола происходит в результате вторичных реакций, действующим началом являются активные формы кислорода, образующиеся при электролизе. Необходимо отметить, что схема процесса окисления, приводимая авторами, весьма условна: вряд ли в щелочном растворе могут существовать малеиновая и фумаровые кислоты, диоксид углерода, да и сам фенол в таких средах переходит в фенолят-ион.

Более реалистичные предположения о продуктах электрохимической деструкции фенола высказаны в [13,14]. В цитируемых работах отмечается, что продуктами окисления фенола являются гидрохинон, катехол, 1,4-бензохинон, малеиновая и фумаровая кислоты. Конкретный состав продуктов окисления зависит от количества электричества, пропущенного через

раствор. Преимущественное образование углекислого газа происходит лишь при пропускании > 50 А×ч/л и температуре раствора 90°C . Однако и в этих условиях степень конверсии фенола в углекислый газ менее 100% и, по-видимому, в сточных водах присутствуют органические продукты его неполного окисления. Следует отметить, что наличие среди продуктов окисления весьма токсичных хинонов, безусловно, усложняет процесс обезвреживания сточных вод. С другой стороны, полученные данные внушают некоторый оптимизм, поскольку они свидетельствуют о возможности разрушения достаточно устойчивой системы бензольного кольца в условиях электрохимической обработки жидкофазных отходов. Правда, необходимо учесть тот факт, что фенольная группа является донорной, повышающей электронную плотность на бензольном кольце, что способствует его более легкому разрушению.

Необходимо отметить, что кроме непрямого окисления молекулы фенола могут вступать и собственные электрохимические реакции. Этот путь окисления реализуется в области не слишком положительных потенциалов электрода и в первом приближении может быть описана схемой [15]:



Повышение электронной плотности в результате донорного характера фенольной группы приводит к возможности образования радикала (неспаренный электрон делокализован между *орто*- и *пара*- положениями). В дальнейшем происходит взаимодействие этого радикала с молекулами воды, приводящее к образованию хинонов. В цитируемой работе отмечается, что

процесс электрохимического окисления фенолов является рН-зависимой реакцией, из циклических вольтамперограмм следует, что он необратим ($E_{\text{окисл}} = 0.9 \text{ В}$). При более высоких потенциалах анода (1.1 В, с.в.э.), особенно в кислых растворах, процесс электроокисления фенолов является самоингибирующимся. Из потенциостатических транзиентов тока [16] следует резкое уменьшение анодного тока с течением времени, связанное с образованием полимерных продуктов, блокирующих электродную поверхность. Образование полимерных продуктов электроокисления фенола происходит и в нейтральных фосфатных буферных растворах [17]. В этих условиях единственной возможностью остается не прямое окисление фенольных соединений активными формами кислорода.

Непрямое электрохимическое окисление фенолов возможно и в хлоридсодержащих растворах [5,18], образование NClO в растворе способствует более эффективному протеканию процесса. Однако в этом случае возможно образование достаточно токсичных органических соединений, содержащих хлор. Следует отметить, что возможна электрохимическая деструкция хлорфенолов [19]. Вообще говоря, процесс электрохимического окисления фенолов чувствителен к природе заместителей в бензольном ядре [20].

Непрямое окисление фенольных соединений может быть оптимизировано путем создания оптимальной конструкции реактора, например, в проточном режиме [21].

1.1.3. Электродеструкция азотсодержащих органических соединений (анилина и азосоединений)

Важным вопросом, который решается в настоящее время, является поиск путей электрохимического обезвреживания сточных вод и отработанных технологических растворов анилиноокрасочной промышленности. Методы и подходы, используемые для электродеструкции фенольных соединений, в принципе, могут быть использованы и при

обработке жидкофазных отходов, содержащих анилин и родственные соединения. Однако прямое электрохимическое окисление жидкофазных отходов, подлежащих очистке, затруднено по причине анодной полимеризации анилина [22], приводящей к образованию полимера на поверхности анода. При больших анодных потенциалах эта пленка окисляется до пернигранилиновой формы, которая обладает относительно низкой электропроводностью, блокирует поверхность анода и затрудняет процесс очистки. По этой причине окисление анилина и родственных соединений как правило осуществляют путем взаимодействия с активными частицами, образующимися при электролизе. Например, в [23] проведено непосредственное окисление анилина активными формами кислорода, образующимися на PbO₂-аноде. Указывается, что процесс окисления проходит через ряд промежуточных стадий, о чем свидетельствует изменение окраски раствора в ходе электролиза. Однако авторы цитируемой работы утверждают, что им удалось достичь большой степени полного окисления анилина до углекислого газа и азота.

Для окисления анилина перспективно использование различных медиаторов. Например, введение в раствор ионов Fe²⁺ в сочетании с применением внешней поляризации позволяет реализовать механизм реакции Фентона [24]. Генерация радикалов, обладающих высокой химической активностью, происходит в результате реакции:



В процессе электролиза пероксид водорода образуется на аноде, а регенерация ионов Fe(II) происходит в результате процесса на катоде. В результате в растворе поддерживается достаточная для окисления органических веществ концентрация гидроксильных радикалов, что способствует эффективному окислению органических загрязнителей.

В качестве медиаторов целесообразно использовать и другие частицы, например, соединения Ce(IV), Co(III) [25].

Существенное внимание также уделяется обработке жидкофазных

отходов, содержащих азокрасители. Дополнительные трудности связаны с устойчивостью молекул азокрасителей, высокой прочностью $-N=N-$ связей, небольшой долей молекул, окисляющихся до азота и диоксида углерода. Это ставит перед исследователями задачу идентификации продуктов окисления азокрасителей. Более подробно этот вопрос будет освещен в следующей части литературного обзора.

Для обезвреживания отработанных технологических растворов, содержащих азокрасители, может быть использован электролизер с разделенными катодным и анодным пространствами и платиновым анодом [26]. Авторы цитируемой работы сумели достичь полного обесцвечивания исследованных красителей в течение 1 часа. Существенная роль в механизме электроокисления отводится гидроксильным радикалам и пероксиду водорода. Однако напряжение на электрохимической ячейки достаточно велико (12 В), что может привести к большим энергозатратам в процессе обработки жидкофазных отходов.

Эффективность процесса окисления азокрасителей может быть улучшена следующими способами:

1) Разработка новых анодных электродных материалов. Такой подход был применен, например, в недавно опубликованной статье [27]. На предложенных авторами Ni/Sb – SnO₂-анодах происходит образование озона, что способствует более быстрому окислению органических веществ в растворе. Авторы цитируемой работы предприняли попытку идентификации продуктов окисления. Отмечается образование в растворе различных органических кислот. Модификация анодных материалов соединениями меди и кобальта, приводящая к более эффективному образованию в растворе гидроксильных радикалов была использована в [28].

2) Использование различных медиаторов, в частности, реакции Фентона [29]. Окисление молекул азокрасителей происходит в результате взаимодействия с OH[•]-радикалами, образующимися по реакции Фентона.

3) Применение различных методов, позволяющих оптимизировать

подвод реагирующих веществ к поверхности электрода, улучшить массообмен в электролизе, в частности, ультразвука [30], и использовании эффекта электромиграции [31]. Применение указанных технологий проводится совместно с электролизом.

4) Модификация материала катода. Крайне интересный подход реализован в [32]. В цитируемой работе генерация OH^\bullet -радикалов и пероксида водорода происходит в результате не анодного, а катодного процесса восстановления кислорода по двухэлектронному маршруту, приводящего к образованию пероксида водорода [33]. С этой целью авторы [32] проводили модификацию платины, применяемой как катодный материал, хинонами.

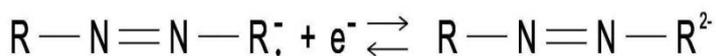
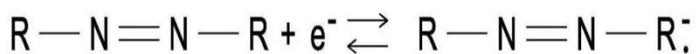
Интересно отметить, что электрохимические методы обезвреживания могут быть использованы и для электродеструкции красителей, не содержащих азогрупп, в частности, кубового красителя индиго [34]. Однако вопрос о применимости метода электродеструкции должен рассматриваться отдельно для каждого вида красителя.

1.2. Электрохимическое поведение азобензола

Азобензол является электрохимическим активным соединением, способным как к восстановлению, так и к окислению. Литературные данные, посвященные этим реакциям, достаточно разрознены и часто противоречивы. Рассмотрим эти процессы.

1.2.1. Электрохимическое восстановление азобензола

Различают восстановление азобензола в апротонных и протонных средах. Показано [35,36], что в апротонной среде первой стадией восстановления молекул азобензола является образование анион-радикала. Затем происходит присоединение второго электрона с образованием отрицательно заряженного иона:



На циклических вольтамперограммах (рис.1.2) видно, что этим процессам отвечают две обратимые пары пиков, расположенных в достаточно отрицательной области потенциалов [35].

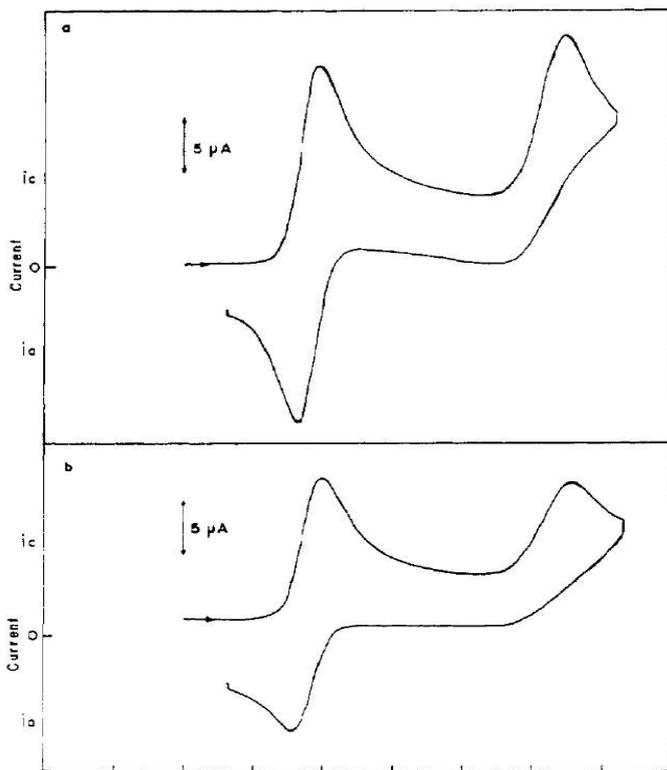
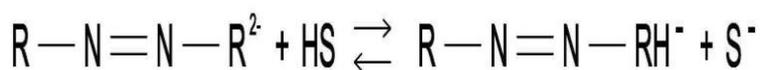


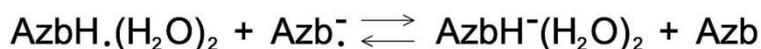
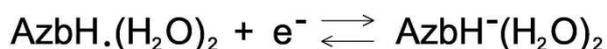
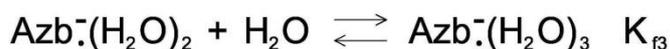
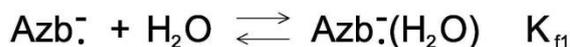
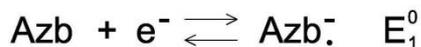
Рис. 1.2. Циклические вольтамперограммы азобензола в диметилформамиде содержащем 0.1 М тетра-*n*-бутиламмоний перхлорат на (а) ртутном и (б) платиновом электроде.

В диметилформамиде, полярном апротонном растворителе, восстановление азобензола до анион-радикала и далее до отрицательно заряженного иона азобензола происходит при достаточно отрицательных потенциалах электрода (на приведенных рисунках [35] все потенциалы приведены относительно водного насыщенного каломельного электрода). Потенциалы приведенных электродных реакций практически не зависят от материала электрода: на ртутном и платиновом катоде они одинаковы.

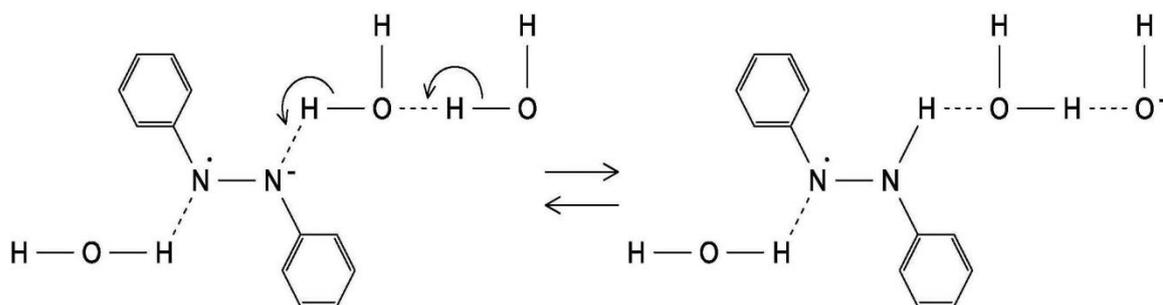
В протонном растворителе образовавшиеся при восстановлении молекул азобензола частицы взаимодействуют с молекулами полярного растворителя по схеме (реакция (3)):



В частности, в водной среде эти процессы могут быть выражены уравнениями [36,37]:



Восстановление азобензола сопровождается процессами ассоциации с образованием комплексов состава 1:1, 1:2 и 1:3. Приблизительная структура таких ассоциатов может быть представлена следующей схемой:

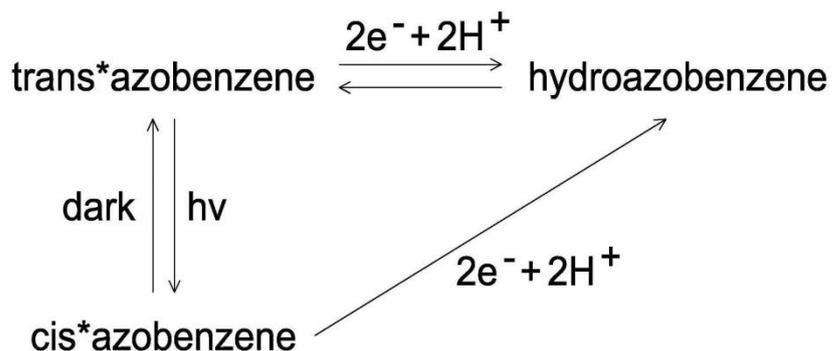


Найдено, что в комплексе состава 1:3 происходит перенос протона, и конечным продуктом восстановления является гидратированный анион гидроазобензола.

В конечном итоге при восстановлении азобензола образуется дигидроазобензол (или его протонированные формы в кислых водных растворах).

Известно, что азобензол существует в форме двух геометрических изомеров: *цис*- и *транс*-азобензола. Форма *транс*-азобензола более термодинамически устойчива, а *цис*-изомер образуется при воздействии

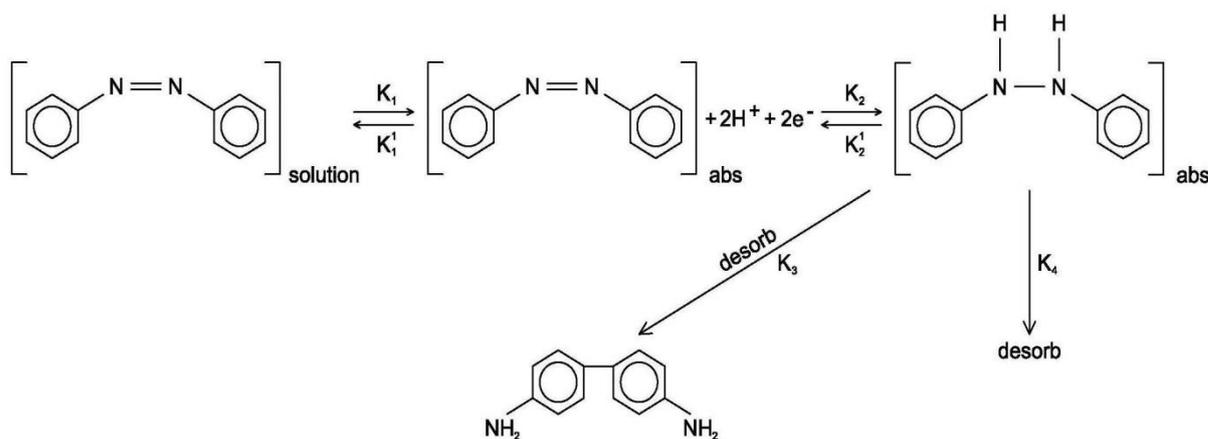
излучения в соответствии со схемой [38]:



Согласно [39] потенциалы полуволн двух геометрических изомеров азобензола отличаются в водном растворе приблизительно на 0.2 В. При исследовании восстановления *транс*-формы, было обнаружено, что после облучения раствора ультрафиолетом появляется новая волна, соответствующая *цис*-форме. При стоянии раствора *цис*-изомера наоборот появляется волна *транс*-формы. При переходе от щелочных растворов к кислым отмечается исчезновение различия в потенциалах восстановления *цис*- и *транс*- изомеров [40]. В цитируемой работе такая разница объяснена протеканием реакций протонирования. Если происходит перенос протона на молекулу азобензола (в кислой среде), то оба геометрических изомера восстанавливаются при одном и том же значении потенциала электрода, поскольку изомеризация происходит уже на самой первой стадии реакции. В щелочных растворах наоборот различия в электрохимическом поведении *цис*- и *транс*- изомеров выражены наиболее четко. Авторы работы [40] не смогли прийти к однозначным выводам: происходит ли восстановление азобензола в результате диффузии окисленной и восстановленной форм к поверхности электрода из объема раствора или же образуются адсорбированные слои органического вещества на поверхности электрода.

На поверхности пирографитного электрода, в отличие от ртутного, обратимость процессов в системе азобензол-дигидроазобензол существенно меньше [41]. С другой стороны, влияние кислотности среды оказывает такое же влияние на потенциалы восстановления азобензола, как и на ртутном электроде. При переходе к платиновому электроду необходимо учитывать,

что на его поверхности возможна адсорбция значительных количеств адсорбированного водорода, который может принимать участие в процессе восстановления адсорбированных молекул азобензола. По этой причине восстановление органического соединения происходит при значительно менее отрицательных потенциалах электрода и может быть описано схемой [42]:



Авторы цитируемой работы отмечают, что процессу восстановления предшествует адсорбция молекул азобензола, а также возможность бензидиновой перегруппировки в кислых растворах. С другой стороны, они отмечают, что в электрохимических условиях доля молекул, претерпевающих разрыв N–N связей, относительно невелика, и количество анилина (солей анилина) также пренебрежимо мало.

С другой стороны, восстановление азосоединений до аминов возможно в условиях гетерогенного катализа [43]. Ряд авторов [44] утверждают, что в электрохимических условиях восстановление до аминов все-таки происходит. Например, этот процесс можно осуществить в ионной жидкости – 1-бутил-3-метилимидазолии ацетате [44] в области достаточно отрицательных потенциалов катода (в цитируемой работе потенциалы задавались относительно Pt-электрода, погруженного в исследуемую ионную жидкость, поэтому прямое сопоставление полученных результатов с литературными данными затруднительно). Так или иначе, большинство процитированных авторов сходятся во мнении, что при рассмотрении глубокого электрохимического восстановления азобензола существенное

значение имеют адсорбционные явления на поверхности электрода.

1.2.2. Электрохимическое окисление азобензола

Сведения об электрохимическом поведении азобензола в процессе его окисления отражены в монографии [45]. Авторы утверждают, что в результате окисления азобензола образуются фенольные соединения, причем включение в состав молекулы гидроксильных групп происходит по *o*- и *p*-положениям по отношению к азогруппе. Авторы работы [45] указывают на возможность протекания реакции окислительной поликонденсации молекул азосоединения, однако возможность разрыва связи $-N=N-$ ими не рассматривается. Тем не менее, следует учесть тот факт, что авторы монографии делают ссылку на исследования, которые были проведены в конце XIX – начале XX веков, т.е. на тот период, когда большинство современных физико-химических методов анализа не существовало. Очевидно, что в настоящий момент времени необходима свежая информация по данному вопросу.

В работе [46] отмечается, что протекание собственной электрохимической реакции азобензола в ацетатном буферном растворе не происходит. Несмотря на это, авторы цитируемой работы, утверждают, что окисление его производных, содержащих в молекуле донорные группы - возможно. Как предполагаемый продукт такого окисления авторами приведено азооксисоединение. Однако необходимо отметить, что в растворе возможно протекание реакции «перегруппировки Валлаха», которая в свою очередь может привести к переносу атома кислорода с азота на бензольные кольца, связанные $-N=N-$ связью.

1.2.3. Создание адсорбированных слоев азобензола на поверхности электродов

Большое количество современных работ посвящено созданию адсорбированных слоев азобензола на поверхности электрода [47–49]. На золоте адсорбированные слои азобензола и его производных создаются

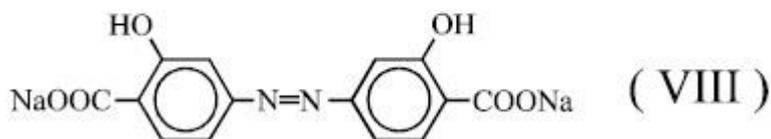
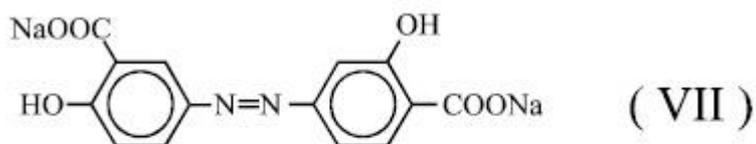
путем иммобилизации тиольных групп, дополнительно «пришитых» к молекуле азосоединения на поверхности золота. Авторы работы [47] пришли к выводу о том, что между молекулами адсорбата существуют достаточно сильные взаимодействия. Адсорбция лучше всего может быть описана изотермой Фрумкина. Адсорбированные молекулы азобензола также испытывают окислительно-восстановительный переход, переходя в области катодных потенциалов в дигидроазобензол.

Адсорбированные слои азобензола и некоторых его производных были созданы на поверхности стеклоуглерода в [48]. Адсорбированные молекулы азосоединения испытывали окислительно-восстановительный переход. Пленка молекул азобензола замедляла реакцию электрохимического восстановления кислорода.

В [49] методом time-of-flight (времяпролетной) масс-спектрометрии было доказано, что адсорбированные молекулы азосоединения могут испытывать глубокое восстановление, сопровождающееся разрывом связи азот-азот и образованием аминов.

1.3. Электрохимическое поведение производных азобензола

В [50] рассмотрено электрохимическое окисление и восстановление широкого круга производных азобензола, в молекулы которых введены донорные и акцепторные заместители. В качестве наиболее часто встречающихся заместителей изучены гидроксильная –ОН и карбоксильная – COOH группы. Дополнительно введенные функциональные группы мало влияли на потенциалы восстановления азосоединений по сравнению с азобензолом [41,43]. Однако можно отметить, что донорные группы в молекуле органического соединения смещают потенциалы полуволны его восстановления в область более отрицательных потенциалов, а акцепторные – в противоположную сторону. Например, из сравнения соединений (VII, VIII):



отличающихся местом положения фенольного гидроксила в ароматическом кольце, следует, что потенциалы восстановления в случае, когда обе $-OH$ -группы находятся в *meta*-положении по отношению к $-N=N-$ связи менее отрицательные, чем для соединения, в котором одна из гидроксильных групп в *para*-положении. Из анализа резонансных структур следует, что в *meta*-положение передается лишь индуктивный эффект $-OH$ -группы ($-I$), тогда как в *para*-положение передаются и индуктивный, и мезомерный эффекты ($-I, +M$). Следовательно, в соединении VII одна из гидроксильных групп имеет донорный характер, что влияет на потенциалы восстановления.

Полученные результаты, в принципе, объяснимы. Известно, что донорные заместители повышают энергию низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), что затрудняет восстановление соединения, а акцепторные действуют в противоположном направлении. Однако прямое перенесение данных квантово-химических расчетов достаточно затруднительно, поскольку молекулы рассматриваемых соединений находятся в сольватированной форме, что необходимо учитывать. Однако приблизительную корреляцию между электронным строением соединения и его электрохимическими свойствами провести можно.

Аналогичное влияние оказывает природа заместителей в молекуле азобензола и на процесс электрохимического окисления. Акцепторные группы в этом случае понижают энергию высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), что затрудняет процесс окисления, и потенциалы

полуволны смещаются в положительную сторону [48].

В [51] отмечается, что для широкого круга производных азобензола наблюдается линейная зависимость между его концентрацией в растворе и величиной тока в пике анодного окисления на гидродинамических циклических вольтамперограммах. Это свидетельствует о том, что сильной адсорбции исследуемых соединений на углеродсодержащих анодах, которая искажала бы исследуемую линейную зависимость, не происходит. Однако следует отметить, что в условиях работы [51] окисление происходило в условиях интенсивного перемешивания приэлектродного слоя, что могло механически срывать адсорбированные молекулы органического соединения с поверхности электрода.

Природа заместителей в молекуле азобензола может оказать влияние и на энергетику цис-, транс- конформации азосоединения [52]. В том случае, когда подобные тонкие эффекты можно разделить, это должно оказывать влияние и на электрохимические свойства соединений, например, при восстановлении в щелочных растворах.

Как и в случае азобензола, производные азобензола способны образовывать адсорбционные полимерные монослои на поверхности перехода, вступающие в окислительно-восстановительные превращения [53]. В настоящее время такой способ широко используется для модификации различных электродных материалов.

1.4. Электрохимическое окисление азокрасителей

Рассмотренные выше литературные данные, позволяют сделать вывод о возможности протекания процессов собственного электрохимического восстановления и окисления азобензола и его производных. Кроме того, важно отметить, что помимо собственной электрохимической реакции, азобензол может вступать во взаимодействие с активными формами хлора и кислорода, генерируемыми на аноде, подвергаясь при этом разрушению за счёт протекания окислительной деструкции.

Данный вывод позволяет предположить возможность применения электрохимических методов для очистки стоков текстильной промышленности, содержащих значительные количества токсичных органических веществ, в основном, синтетических реактивных азокрасителей.

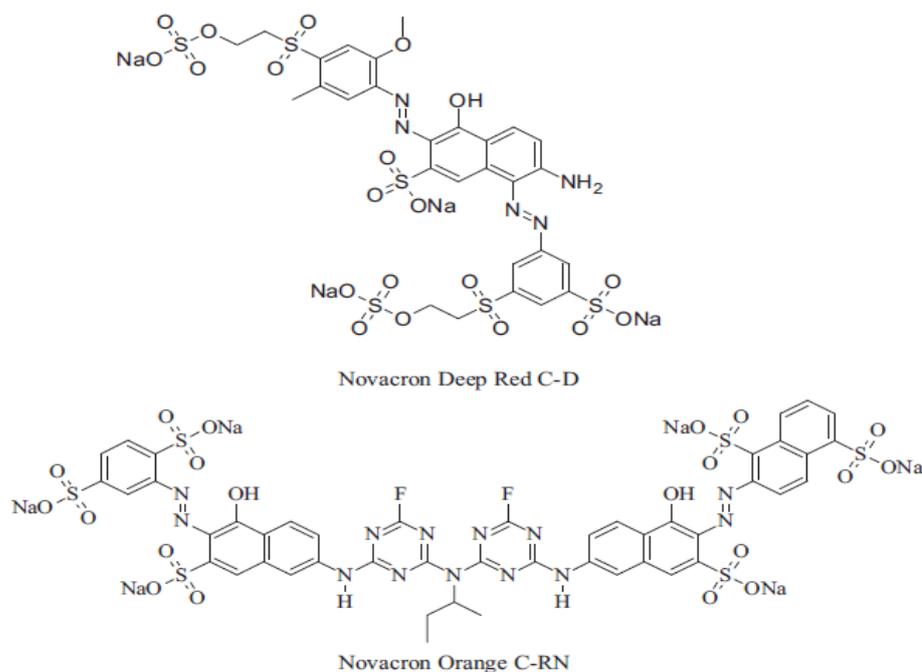


Рис. 1.3. Структурные формулы реактивных азокрасителей NovacronDeepRed C-D (NDRCD) и Novacron Оранжевый C-RN (NOCRN).

Учитывая, то факт, что электрохимическим превращениям, помимо самого азобензола, подвержены и его производные с заместителями различной природы, можно предположить, что применение электрохимических методов будет актуальным для обработки жидкофазных отходов, содержащих широкий круг азокрасителей. Авторы работы [54] проводили исследование деградации реактивных азокрасителей NovacronDeepRed C-D (NDRCD) и Novacron Оранжевый C-RN (NOCRN) (рис. 1.3.) путем проведения электролиза с использованием графитных электродов. При оценке результатов, было обнаружено, что исходное значение плотности тока и рН электролита имели существенное влияние на процесс электрохимической деструкции азокрасителей.

Степень деградации красителей контролировали методом циклической

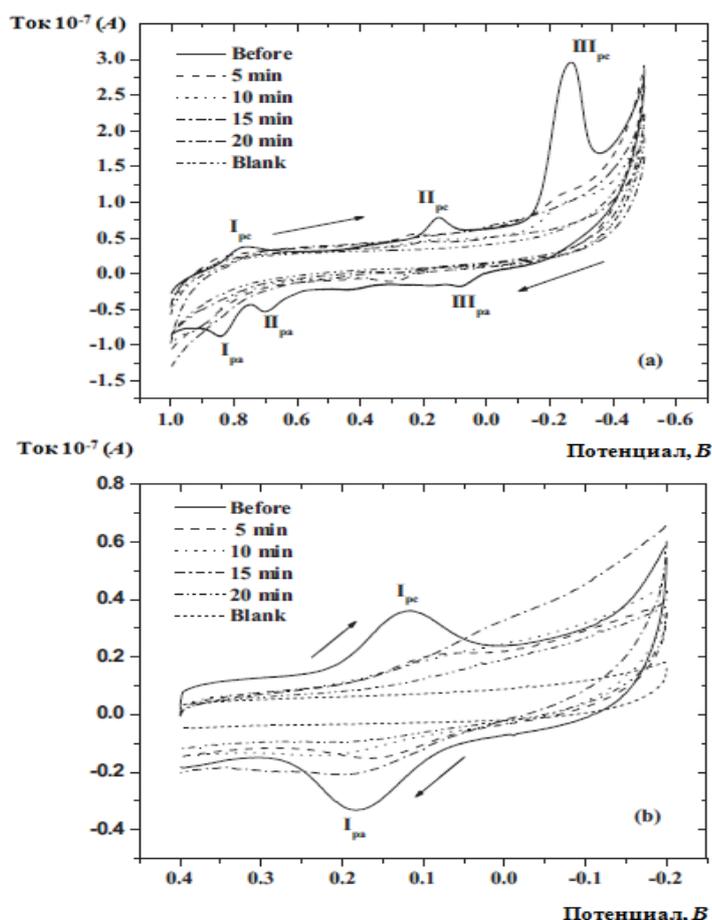


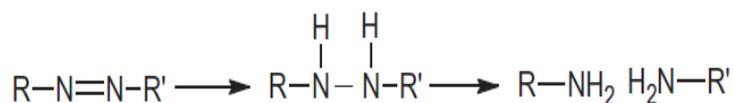
Рис. 1.4. ЦВА азокрасителей (а) NDRCD и (б) NOCRN при pH=3 через разные промежутки времени электролиза.

вольтамперометрии в различные промежутки времени (5-20 мин), поддерживая pH раствора на уровне 3.0. Катодные и анодные пиковые наблюдались как для NDRCD так и для NOCRN. Было обнаружено, что с увеличением времени проведения электролиза пики на вольтамперных кривых уменьшались. (Рис. 1.4.)

Из ЦВА можно четко отметить, что электрохимическая деструкция красителей была завершена после 20 минут протекания электролиза. Снижение пиковых токов на вольтамперограмме можно отнести к уменьшению концентрации реактивной азогруппы в растворе

электролита, и увеличения концентрации аминов.

Вероятный механизм процесса восстановления можно отразить следующим уравнением:



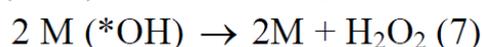
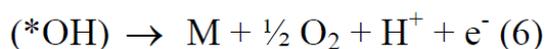
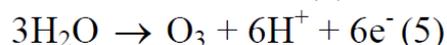
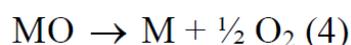
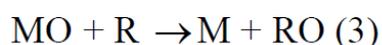
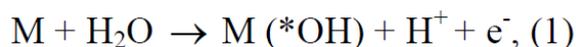
Авторами было установлено, что максимальная степень обесцвечивания растворов (99% и 97% соответственно), содержащих красители CDRCD и COCRN, была достигнута при концентрации хлорида натрия 7 г/л.

Деструкция азокрасителей происходит в основном в результате взаимодействия активных форм хлора, генерируемых на аноде в процессе электролиза, и молекул NDRCD и NOCRN. Авторы статьи [54] утверждают, что при протекании окислительной деструкции исследуемых азокрасителей, происходит практически полная деградация молекул исходного вещества в растворе, в том числе разрушение ароматических колец и азогрупп в составе красителя. Результаты рассмотренной работы подтвердили пригодность использования метода электродеструкции для эффективного разрушения азокрасителей, содержащихся в жидкофазных отходах текстильных производств. Однако метод, который основан на генерации активных форм хлора, является не безопасным с точки зрения экологии, так как взаимодействуя с органическими продуктами окисления азокрасителя, может образовывать крайне токсичные хлорорганические производные.

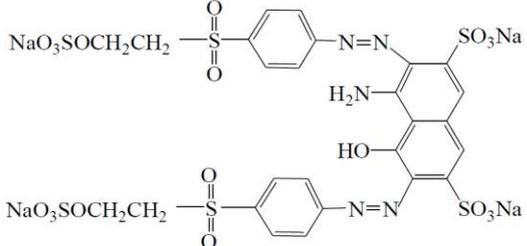
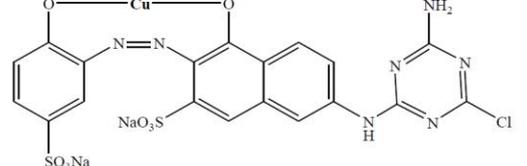
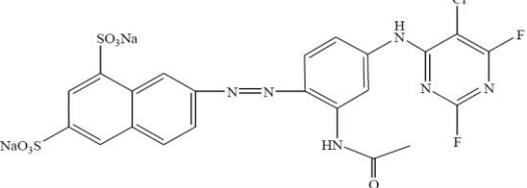
В работе [55] были проведены исследования электрохимической деградации реактивных текстильных красителей (реактивный Черный 5, реактивный Синий 52, реактивный Желтый 125 и реактивный зеленый 15 (табл. 1) в растворе 0.1 М сульфата натрия с использованием платинового анода.

Обесцвечивание растворов, содержащих азокрасители, происходило в интервале от 10 до 60 минут.

Авторы предполагают, что процесс электроокисления красителей протекает с участием активных форм кислорода (например, HO•, H₂O₂ и O₃ и т.д), образующихся на электроде в процессе электрохимического окисления воды в соответствии со схемой:



Коммерческие названия красителей, их структурные формулы,
длина волны в максимуме полосы поглощения (λ_{\max})

<p>C.I. (<i>Color Index</i>)</p> <p>Коммерческое наименование</p> <p>λ_{\max}</p>	<p>Структурная формула</p>
<p>C.I. Reactive Black 5 Drimaren Black K-3B CAS No.: 17095-24-8 $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$</p>	
<p>C.I. Reactive Blue 52 Drimaren Blue X-3LR CAS No.: 12225-63-7 $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$</p>	
<p>C.I. Reactive Yellow 125 Drimarene Gold Yellow K-2R CAS No.: 68155-62-4 $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$</p>	
<p>C.I. Reactive Green 15 Drimarene Green X 2BL CAS No.: 61969-07-1 $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$</p>	

В связи с тем, что в ходе проведения электролиза происходит накопление активных частиц в растворе электролита, скорость разрушения молекул азокрасителей возрастает. Продукты деструкции, полученные в процессе электрохимического окисления исследовали методом ВЭЖХ и УФ-спектроскопии. Авторы статьи [55] утверждают, что уменьшение значения оптической плотности в видимой части спектра, указывает на разрушение конъюгированной системы в азосоединениях. Соответственно, авторы предполагают, что красители окисляясь, превращаются в промежуточные карбоновые продукты, которые впоследствии могут полностью минерализоваться до углерода в молекуле CO_2 . Используя только метод УФ-спектроскопии, авторам было невозможно определить, какова степень минерализации исходных молекул. Также необходимо отметить, что

исследователи использовали 0.1 М растворы сульфата натрия, электропроводность которых относительно невелика и может привести к дополнительным затратам электроэнергии. Очевидно, что вследствие реакции выделения кислорода на платиновом аноде в прианодном слое будет происходить понижение pH. Вероятно, что разрушение азокрасителей происходит в прианодной области, где концентрация активных частиц и кислотность выше, чем в объеме раствора.

Авторы цитируемой работы предприняли попытку идентифицировать органические вещества, полученные в ходе электроокисления азокрасителей. На хроматограммах, полученных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором, был обнаружен ряд пиков. Данный факт указывает на то, что минерализация красителей не была полной и в растворах остались органические метаболиты. Других методов исследования продуктов окисления азосоединений в [55] проведено не было. На основании анализа УФ-спектров авторы пришли к выводу, что в молекулах азокрасителей происходит разрушение структурного фрагмента $-N=N-$, что в свою очередь и приводит к уменьшению полосы поглощения. Важно отметить, что полоса поглощения сдвигается от видимой к УФ-области, что свидетельствует о разрушении молекулы азокрасителя на более мелкие частицы.

В работе [56] авторы также исследуют процесс электродеструкции азокрасителей, наблюдая исчезновение окраски растворов, содержащих синтетические реактивные красители (оранжевый, красный и синий). Исследование проводили путем сравнения результатов, полученных в различных растворах электролитов и используя различные начальные концентрации органических соединений. В работе использовались электролиты следующих составов: Na_2SO_4 , $NaCl$ и $NaNO_3$. Было обнаружено, что растворы азокрасителей, содержащие $NaCl$, как фоновый электролит, намного активнее подвергались обесцвечиванию, в сравнении с растворами, содержащими Na_2SO_4 или $NaNO_3$. В ходе интерпретации литературных

данных [56] можно отметить следующее: активные формы хлора, накапливающиеся в растворе при электролизе NaCl, являются наиболее эффективными для электрохимического окисления азосоединений по сравнению с активными формами кислорода, генерируемыми на аноде в результате электродеструкции воды.

Несмотря на то, что авторы работы [56] утверждают, что введение в раствор хлорид иона играет важную роль в резко увеличивающейся скорости обесцвечивания растворов азокрасителей, являясь более эффективным и действенным методом для разрушения органических соединений, нельзя не отметить, что предложенный выше метод электродеструкции основан на образовании в растворе активных соединений хлора. Взаимодействие активных форм хлора с органическими молекулами азосоединений, может привести к образованию крайне токсичных хлорорганических побочных продуктов реакции, стойких к дальнейшему электроокислению. Данное предположение противоречит утверждению авторов цитируемой работы, относительно того, что «в процессе электрохимической деструкции азокрасителей образуются продукты реакции, обладающие меньшими молекулярными массами и являющиеся более биоразлагаемыми относительно исходных соединений».

Электролиз водных растворов, двух наиболее широко используемых в технологических процессах крашения реактивных азокрасителей (Levafix красный и синий), с применением реагента Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) исследовали в работе [57]. Результат окисления (минерализация и обесцвечивание) исследуемых азосоединений, совместно с протекающей в растворе реакцией электро-Фентона, контролировали измерением химического потребления кислорода (ХПК), оптической плотности и анализа ВЭЖХ.

На основании результатов исследования, авторы утверждают, что система электрохимического окисления растворов азокрасителей, с применением реакции Фентона, является высокоэффективной для деструкции химически активных азокрасителей Levafix красный и синий. В

процессе электроокисления было достигнуто полное исчезновение окраски растворов и приблизительно 92–95% минерализация.

Для контроля за ходом окисления реактивных азокрасителей авторы использовали обращено-фазовую ВЭЖХ. Хроматограммы, записывались для исходных растворов. В них были зафиксированы 2 пика, соответствующие времени удерживания $t_p = 2.51$ и 2.86 мин (Levafix синий и красный соответственно (рис 1.5;. кривая а)). После 10 минут электрохимической обработки растворов интенсивность пиков, соответствующая двум азосоединениям, снижается наряду с появлением третьего дополнительного пика. Появление вышеуказанного пика на хроматограмме может быть связано с накоплением в растворе неопознанного продукта деградации азокрасителей (рис 1.5;. кривая б). Девяностопроцентное разрушение ароматических колец в составе органических красителей было достигнуто через 120 мин после начала электролиза (Рис 1.5;. Кривая d).

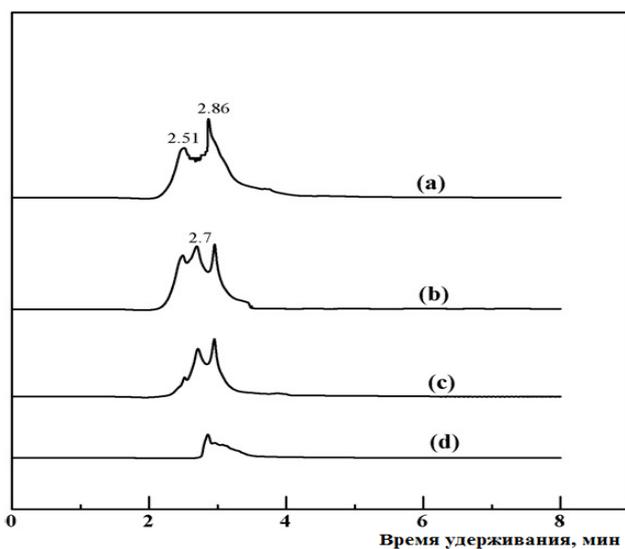


Рис.1.5. ВЭЖХ реального образца сточных вод текстильного производства крашения при времени проведения электролиза (а) 0, (b) 10 (c) 60, и (d) 120 мин.

Необходимо отметить тот факт, что авторам работы [57] удалось достичь полного обесцвечивания растворов азокрасителей, значительной степени минерализации их продуктов окисления, однако избежать образования промежуточных продуктов реакции электродеструкции, а именно алифатических осколков исходных молекул, не удалось. Также авторы цитируемой работы отмечают, что промежуточный продукт,

образующийся в растворе в процессе электролиза, окисляется гораздо сложнее, нежели исходные вещества. При этом, структура и класс промежуточного органического соединения в работе [57] не устанавливается. Данный факт не позволяет исключить возможность образования и накопления в растворе ещё более токсичных органических соединений, нежели исходные вещества.

В работах [58,59] также изучался вопрос электродеструкции азокрасителей с использованием электродов из оксида свинца, платинового электрода, Ti-Ru-Sn анода и электрода из алмаза, легированного бором. В работе [60] были предприняты попытки исследовать процесс электроокисления красителей путем введения в электрохимическую ячейку переходных металлов (Co, Cu) модифицированных каолином с использованием графитовых пластин в качестве электродов. Авторы, вышеуказанных статей предполагают, что высокая электрокаталитическая активность была достигнута благодаря косвенному окислению исследованных красителей электрогенерированными на анодах гипохлорит-ионами, образующимися в результате окисления хлорида натрия. Авторы [59] также утверждают, что наибольшая скорость электродеструкции красителей достигается на электроде из оксида свинца. Авторы предполагают, что данный факт может быть связан с тем, что помимо образования хлор-радикала, в процессе электролиза также происходит накопление существенного количества активных форм кислорода. Из литературных данных [61–65] известно, что в связи с достижением более положительных потенциалов на анодах из оксида свинца, можно достичь потенциала выделения озона. Тем не менее, предложенное в работах [58–60] изменение материала электрода, а также использование катализаторов процесса электроокисления красителей, не позволяет уйти от основной проблемы идентификации побочных продуктов электродеструкции азокрасителей, а также от образующихся в ходе электролиза токсичных хлорорганических производных.

Таким образом, можно сделать вывод, что для промышленного применения электродеструкции реактивных азокрасителей, как способа очистки жидкофазных отходов текстильных производств, основной проблемой является сложность в определении промежуточных продуктов, образующихся в ходе деградации исходных молекул азокрасителя в растворе электролита. Данные вопросы были рассмотрены в работах [66, 67].

Наиболее информативным методом для определения продуктов окисления азокрасителей следует признать их идентификацию посредством жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Из литературных данных [66] можно выявить основные закономерности протекания реакций фрагментации реактивных азокрасителей. Авторы вышеуказанной статьи утверждают, что в этих условиях разрушение азокрасителей возможно как за счёт разрыва связи $-N=N-$, так и за счёт протекания ряда других превращений (рис. 1.6.)

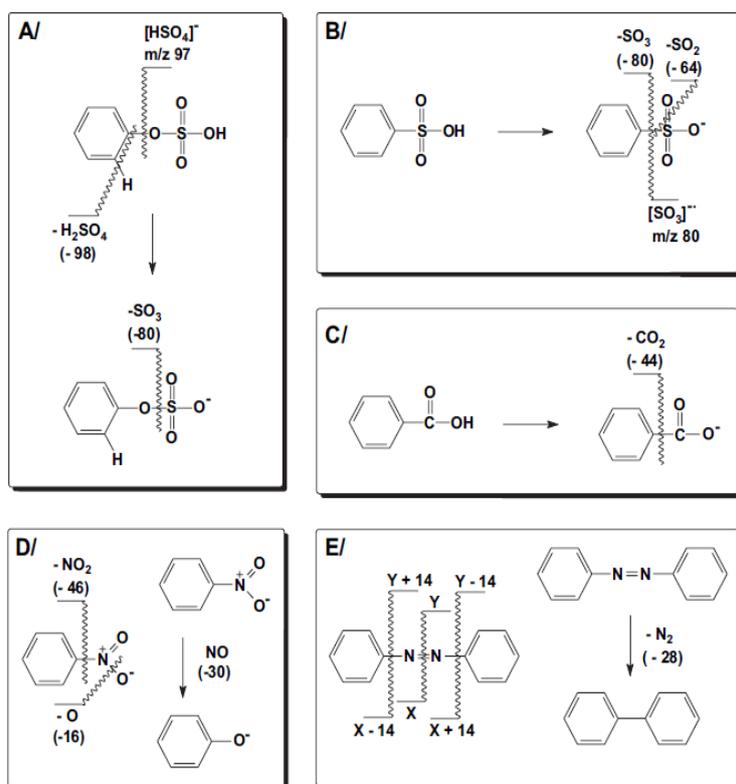


Рис. 1.6. Характерные черты процесса фрагментации азокрасителей и логические нейтральные потери для отдельных функциональных групп: (А) Сульфата, (В) сульфокислоты, (С) карбоновой кислоты, (D), нитро группы, (Е) азо группы.

Кроме того, в процессе протекания реакции фрагментации в растворе возможно образование ассоциатов с ионами, входящими в его состав. При регистрации масс-спектров в отрицательных ионах – это частицы

$M-H-SO_3-R^-$ и им подобные, а при регистрации в положительных ионах – частицы $M-NH_4^+$, $M-Na^+$, $M-H^+$ (рис. 1.7.):

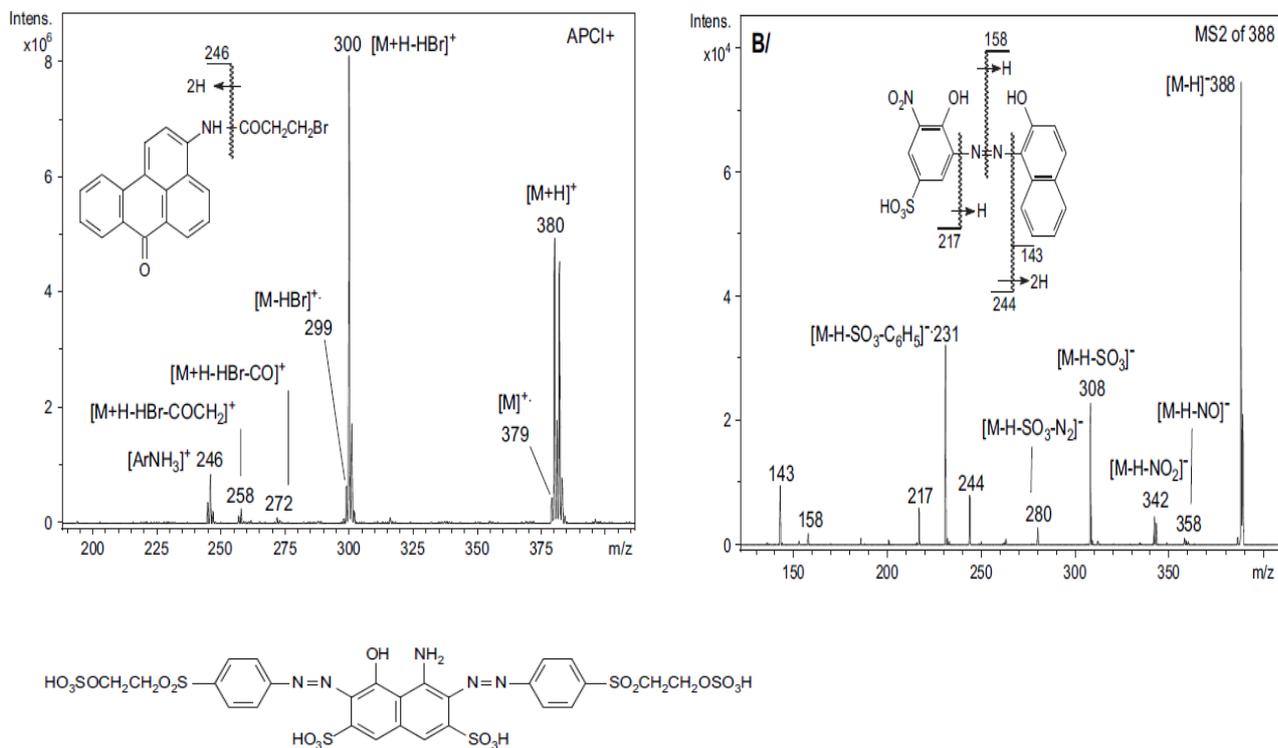
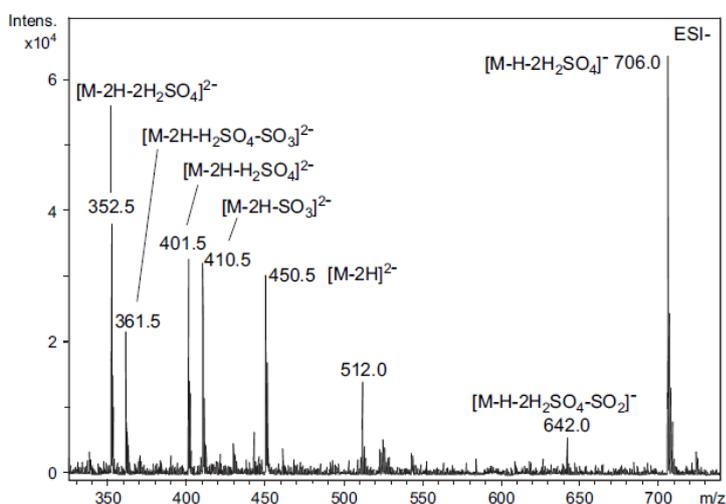


Рис. 1.7. Продукты фрагментации некоторых наиболее известных азокрасителей в условиях жидкостной хромато-масс-спектрометрии.



В работах [67] также был рассмотрен процесс разделения нелетучих сульфированных азокрасителей при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии с дальнейшим определением их структуры по средством жидкостной масс-спектрометрии.

В работах [68–70] авторы так же утверждают, что вышеуказанный метод представляет собой гибкую, чувствительную, специфическую методику для опознания азокрасителей, выделенных из пищи,

нефтепродуктов и сточных вод.

Таким образом можно сделать вывод, что метод жидкостной хромато-масс-спектрометрии, в том числе с ионизацией при атмосферном давлении идеально подходит для подтверждения структуры красителей и синтезированных примесей, а также их побочных продуктов, образующихся в ходе электродеструкции азокрасителей.

1.5 Электрохимическая деструкция, как способ очистки жидкофазных отходов, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Разнообразные типы поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются в современной гальванотехнике в растворах для обезжиривания деталей перед нанесением покрытий и в гальванических ваннах. В процессе нанесения покрытий эти вещества неизбежно попадают в промывные и сточные воды, накапливаются в отработанных технологических растворах, что создает проблему их очистки от ПАВ. Перспективным способом обезвреживания таких стоков может стать их электрохимическая обработка. В частности, молекулы поверхностно-активных веществ в ряде случаев могут быть эффективно окислены на аноде до нетоксичных продуктов [71,72]. С другой стороны, ПАВ оказывают положительное влияние на процессы водоочистки [73-75].

Однако для рационального управления процессом электрохимической обработки жидкофазных отходов необходима информация об электрохимическом поведении поверхностно-активных веществ на инертных (малорастворимых) анодах в анодной области потенциалов. Зачастую такая информация отсутствует в научно-технической литературе, что затрудняет оценку перспективности применения электродеструкции для обезвреживания промышленных стоков гальванических производств. По этой причине исследования, связанные с изучением анодного поведения широкого круга

ПАВ, относящихся к различным типам (неионогенные, катионные, анионные), следует признать актуальными.

1.5.1 ПАВ и их типы

Поверхностно-активные вещества - это вещества, адсорбция которых из жидкости на поверхности раздела с другой фазой (твердой, жидкой или газообразной) приводит к значительному понижению поверхностного натяжения. В наиболее общем случае, который является также крайне важным с практической точки зрения, адсорбционные свойства ионы (молекулы) ПАВ проявляют благодаря своему дифильному строению. То есть молекулы ПАВ состоят из полярной группы, связанной с неполярным углеводородным радикалом (*дифильные молекулы*). На границе с воздухом, в водном растворе поверхностно-активных веществ происходит формирование мономолекулярного адсорбционного слоя с углеводородными радикалами, направленными в сторону воздуха. По мере насыщения вышеуказанного слоя молекулы ПАВ, уплотняясь, размещаются перпендикулярно поверхности [76–81].

В адсорбционном слое концентрация поверхностно-активных веществ в несколько раз выше, чем в объеме раствора, поэтому даже самое минимальное содержание ПАВ в водном растворе (0.01-0.1 % по массе) может уменьшать значение поверхностного натяжения воды на границе вода/воздух с $72.8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², то есть фактически до поверхностного натяжения углеводородных жидкостей. Аналогичный эффект имеет место и на границе водный раствор/углеводородная жидкость, что является предпосылкой для получения эмульсий.

ПАВ в растворе может находиться в двух состояниях – коллоидном и молекулярно-диспергированном (истинно растворенном). В то же время необходимо отметить, что одно и тоже ПАВ может одновременно принадлежать и той и другой группе в зависимости от природы растворителя (его полярности). Основной особенностью ПАВ является его способность

адсорбироваться на фазовых границах, то есть в растворах ПАВ проявляют поверхностную активность. В то же время свойства, связанные с образованием коллоидной фазы, так называемые объемные свойства, способны проявлять только коллоидные ПАВ. Вышерассмотренные группы ПАВ отличаются показателем, не имеющим размерности, который называется - *гидрофильно-липофильный баланс* (ГЛБ) и определяется соотношением:

$$l=(b+\Psi v)/a,$$

где величина $(b+\Psi v)$ – это сродство (свободная энергия взаимодействия) неполярной части молекулы ПАВ к углеводородной жидкости (b - безразмерный параметр, зависящий от природы ПАВ, Ψ - свободная энергия взаимодействия в расчете на одну группу CH_2 , v -число групп CH_2 в углеводородном радикале), a - сродство полярной группы к воде.

Для коллоидных ПАВ:

$$(b+\Psi v) > b_m \text{ или } v > (b_m-b),$$

где индексы m соответствуют минимальным значениям свободной энергии взаимодействия, при которой начинают прослеживаться коллоидные свойства поверхностно-активных веществ. Минимальное количество атомов углерода в радикале для разных типов коллоидных ПАВ лежит в интервале от 8 до 12, то есть углеводородный радикал, входящий в состав коллоидных ПАВ, является достаточно большим. Необходимо отметить, что коллоидные ПАВ должны иметь и истинную растворимость в воде, а значит полярность их гидрофильной группы также должна быть достаточно высокой.

1.5.2 Классификация ПАВ

Наиболее важной классификацией ПАВ, основывающейся на химической природе молекул, является классификация, включающая в себя четыре основных типа поверхностно-активных веществ: катионактивные, анионактивные, амфотерные и неионогенные.

Выделяют также иные классификации поверхностно-активных веществ

(высокомолекулярные (полимерные), перфторированные и кремнийорганические), однако по своей химической природе молекулы этих ПАВ можно отнести к одному из вышеперечисленных классов [76, 78, 82-83].

1.5.2.1 Анионоактивные ПАВ

Анионоактивные ПАВ (АПАВ) – это класс поверхностно-активных веществ, содержащих в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциирующих в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, которые определяют их поверхностную активность. К данной группе относятся: $-\text{COOH}(\text{M})$, $-\text{OSO}_2\text{H}(\text{M})$, где М – металл (одно-, двух- или трехвалентный). Гидрофобная часть молекулы обычно представлена предельными или непредельными алифатическими цепями или алкилароматическими радикалами [84].

Выделяют 6 групп АПАВ [85] :

1. Первичные и вторичные алкилсульфаты ROSO_3M , алкиларилэтилсульфаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{M}$, алкилциклогексилэтилсульфаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{M}$ и т. п.

2. Соли перфторированных карбоновых кислот, перфторированных сульфоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов, перфторированные сульфонаты и другие соединения.

3. Производные карбоновых кислот (*мыла*): RCOOM , $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$, $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$, $\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$.

4. Алкил- и алкилбензосульфаты, сульфаты сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот: RSO_3M , $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{M}$, $\text{SOOCCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $\text{ROOCCH}_2\text{CH}(\text{COOR})\text{SO}_3\text{M}$.

5. Азотсодержащие ПАВ: амидосульфаты $\text{RCONR}'-\text{R}''-\text{SO}_3\text{M}$, амиды сульфокарбоновых кислот $\text{RR}'\text{NOC}-\text{R}''-\text{SO}_3\text{M}$, амидосульфаты $\text{RCONR}'-\text{R}''-\text{OSO}_3\text{M}$, амидокарбоксилаты $\text{RCO}(\text{NH}-\text{R}'-\text{CO})_n\text{OM}$, вещества с карбокси- и сульфогруппами $\text{RCONH}-\text{R}-\text{OCOR}''(\text{SO}_3\text{M})-\text{COOM}$. Вместо амидной группы во многих таких веществах может быть также сульфо-амидная группа,

например $RC_6H_4SO_2NHCH_2CH_2SO_3M$.

6. Сульфо- и карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфоэтоксилаты карбоновых кислот, сульфоэтоксилаты алкилфенилэтиловых спиртов, диметаллические соли сульфоянтарной кислоты, соли сульфатов непредельных кислот: $RO(C_2H_4O)_nSO_3M$, $RCOO(C_2H_4O)_nSO_3M$, $RC_6H_4(C_2H_4O)_nSO_3M$, $RO(C_2H_4O)_nCH_2COOM$, $ROOCCH_2CH(COOM)SO_3M$, $RCH(OSO_3M)=CH(CH_2)-COOM$.

Важно отметить, что в анионных ПАВ катионом может являться не только металл, но и органическое основание. Часто это диэтаноламин или триэтаноламин. Минимальное количество атомов углерода в углеводородной гидрофобной цепи АПАВ для проявления поверхностной активности должно быть не менее $C = 3$. С увеличением длины цепи поверхностная активность АПАВ растет вплоть до полной потери растворимости в воде. В зависимости от того, какие промежуточные структуры входят в состав АПАВ, а также от его гидрофильности максимальное количество атомов углерода в цепи может достигать до $C = 18$. Бензольное кольцо соответствует ориентировочно четырем атомам углерода, перфторированная метиленовая группа $CF_2 \sim 2,5-3$ метиленовым группам [86].

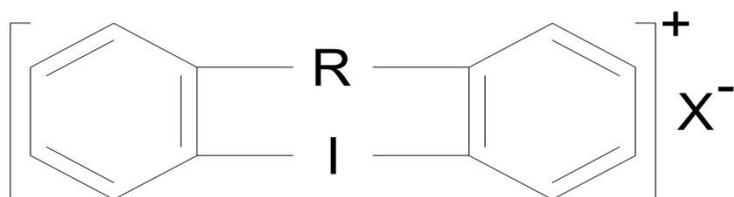
Наиболее распространены алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты. Оптимальными поверхностно-активными свойствами обладают прямоцепочечный додецилбензолсульфонат и первичный додецилсульфат. Эти вещества являются малотоксичными и термически стабильными (LD_{50} 1.5-2 г/кг, белые мыши), не раздражают человеческую кожу и достаточно не плохо подвергаются биологическому разложению в водоемах, за исключением алкиларилсульфонатов с разветвленной алкильной цепью. Они хорошо совмещаются в одном растворе с другими ПАВ, проявляя при этом синергизм, порошки их негигроскопичны. Вторичные алкилсульфонаты обладают высокой поверхностной активностью, но весьма гигроскопичны. Вторичные алкилсульфаты имеют хорошую способность к пенообразованию, но они термически неустойчивы и применяются исключительно в жидком

виде.

Перспективными АПАВ являются поверхностно-активные вещества, гидрофильная часть которых, имеет несколько функциональных групп. Как пример можно привести динатриевые соли сульфоянтарной кислоты. Данные органические соединения обладают хорошими санитарно-гигиеническими свойствами при этом имеют высокие коллоидно-химические и технологические показатели при растворении в жесткой воде. АПАВ, имеющие в своем составе сульфоиламидную группу, обладают высокой биологической активностью.

1.5.2.2 Катионоактивные ПАВ

Катионоактивные (КПАВ) ПАВ – это поверхностно-активные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются поверхностно-активные катионы с длинной гидрофобной цепью и анионы – обычно галогениды, иногда анионы фосфорной или серной кислоты [84]. Основными представителями КПАВ являются азотсодержащие соединения; одна на практике применяют и вещества, не содержащие азот: соединения фосфония $[R_3PR']^+X^-$, сульфония $[RR'R''S]^+X^-$, иодония, арсония $[R_3AsR']^+X^-$, - формула:



Азотсодержащие соединения можно разделить на следующие основные группы [81]:

1. Моно- и бисчетвертичные аммониевые соединения алифатической структуры $[RNR'R''R''']^+X^-$, $[RR'2N-R''-NR'_2R]^2+2X^-$, соединения со смешанной алифатической и ароматической структурой $[RR'_2NC_6H_4NR'_2R]^2+2X^-$;

2. Моно- и бисчетвертичные аммониевые соединения с атомом азота в

гетероциклическом кольце. Последняя группа объединяет сотни ПАВ, имеющих промышленное значение. Важнейшие из них - соединения пиридина, хинолина, фталазина, бензимидазола, бензотиазола, бензотриазола, производные пирролидина, имидазола, пиперидина, морфолина, пиперазина, бензоксазина и др.;

3. Четвертичные аммониевые соединения с различными функциональными группами в гидрофобной цепи;

4. Амины и их соли $RNR'R''HX$;

5. Полимерные КПАВ. Основным представителем – поливинил пиридин.

6. Оксиды аминов $RR'R''N^+O^-$ (начато промышленное производство);

Галогениды КПАВ в меньшей степени снижают поверхностное натяжение, чем анионоактивные ПАВ, но они способны вступать в химическое взаимодействие с поверхностью адсорбента, например с клеточными белками бактерий. Данный факт обуславливает их бактерицидное действие. При взаимодействии полярных групп КПАВ с гидроксильными фрагментами волокон целлюлозы происходит импрегнация тканей и гидрофобизация волокон [86].

1.5.2.3 Неионогенные ПАВ

Неионогенные ПАВ (НПАВ) - ПАВ, не диссоциирующие в водном растворе на ионы. Растворимость данной группы поверхностно-активных веществ обусловлена наличием в составе их молекул гидрофильных эфирных и гидроксильных групп, чаще всего полиэтиленгликолевой кислоты. Вероятно, что при растворении данных органических соединений образуются гидраты, в связи с образованием водородной связи между атомами кислорода остатка полиэтиленгликолевой кислоты и молекулами воды. При повышении температуры, вследствие разрыва водородной связи, растворимость неионогенных ПАВ падает, поэтому для них существует точка помутнения - верхний температурный предел мицеллообразования. Многие органические соединения, которые содержат в своем составе подвижный атом водорода

(спирты, кислоты, амины, фенолы), реагируя с этиленоксидом, образуют НПАВ. Общая формула - $RO(C_2H_4O)_{11}H$. В анионаглавных ПАВ полярность оксиэтиленовой группы значительно уступает полярности любой кислотной группы. В связи с чем, для придания молекуле неионогенных ПАВ необходимого значения гидрофильности и ГЛБ, в зависимости от гидрофобности радикала, требуется от 7 до 50 оксиэтиленовых групп. Основной характерной особенностью НПАВ является жидкое состояние и достаточно скудное пенообразование в водных растворах.

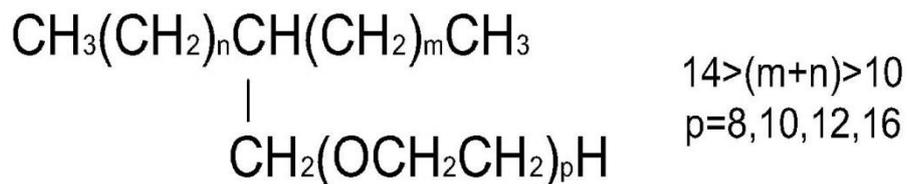
НПАВ разделяют на группы в зависимости от строения гидрофобной части органического соединения, а именно от того, какие вещества являлись основными для получения полигликолевых эфиров. На основе карбоновых кислот получают оксиэтилированные жирные кислоты $RCOO(C_2H_4O)_nH$; на основе спиртов – оксиэтилированные спирты $RO(C_2H_4O)_nH$; на основе аминов, амидов и имидазолинов – оксиэтилированные алкиламины $RN[(C_2H_4O)_nH]_2$, соединения $RCOHN(C_2H_4O)_nH$; на основе алкилфенолов и алкилнафтолов – оксиэтилированные алкилфенолы $RC_6H_4(C_2H_4O)_nH$ и соединения $RC_{10}H_6(C_2H_4O)_nH$; на основе сульфамидов и меркаптанов - ПАВ типа $RSO_2N[(C_2H_4)_nH]_2$ и $RS(C_2H_4O)_nH$. В отдельную группу входят проксанолы (плюроники) - блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_zH$, где x, y и z варьируют от нескольких единиц до нескольких десятков, и проксамины (тетроники) – блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов, получаемые в присутствии этилендиамина.

Неионогенные ПАВ представляют собой продукты конденсации гликозидов с карбоновыми кислотами, жирными спиртами и этиленоксидом. Существует также ещё одна группа НПАВ именуемая сорбитальями (твинами), ими являются продукты присоединения этиленоксида к моноэфире сорбитона и жирной кислоты.

Кремнийорганические НПАВ представляют собой отдельную группу, к примеру $(CH_3)_3Si[OSi(CH_3)_2]_n-(CH_2)_3O(C_2H_4O)_mH$.

Величина смачивающей способности неионогенных ПАВ коррелирует

со структурой поверхностно-активных веществ; НП АВ разветвленного строения (формула ниже) обладают наиболее оптимальной смачивающей способностью:



Плюроники и оксиэтилированные спирты самопроизвольно образуют микроэмульсии, такие как вода/масло и масло/вода. НП АВ хорошо сочетаются с другими ПАВ в растворе и часто входят в состав моющих средств [84-86].

1.5.2.4 Амфотерные ПАВ

Амфотерные (амфолитные) ПАВ (АмПАВ) представляют собой молекулу, состоящую из 2 частей: гидрофильного радикала и гидрофобной части. При этом гидрофобная часть способна быть донором или акцептором протона в зависимости от среды раствора. Обычно в состав АмПАВ входит одна или несколько кислотных и основных групп, также в состав таких ПАВ могут входить неоногенные и полигликолевые группы [84]. В зависимости от величины рН АмПАВ способны проявлять свойства катионактивных или анионактивных ПАВ. При значениях рН, соответствующих изоэлектрической точке, АмПАВ находятся в растворе в виде цвиттер-ионов. Константы ионизации основных и кислотных групп растворимых АмПАВ достаточно высоки, однако наиболее часто наблюдаются катионно-ориентированные цвиттер-ионы. Катионной группой чаще всего выступает первичная, вторичная или третичная аммониевая группа, остаток имидазола или пиридина. В принципе, вместо атома азота могут быть атомы серы, фосфора или мышьяка и т. п. Анионными группами являются сульфатные, карбоксильные, фосфатные или сульфозфирные группы.

По химическому составу и определенному сходству свойств АмПАВ делят на 5 основных групп [85]:

1. Алкилбетаины представляют собой наиболее важную группу цвиттерионных АмПАВ. Их можно разделить на 5 основных групп:

а) алкилбетаины - С-алкилбетаины $RCH[N^+(CH_3)_3]COO^-$ и N-алкилбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$;

б) сульфит-, сульфо-, сульфат- и фосфатбетаины:
 $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_2^-$,

$RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_2^-$,

$RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_3^-$,

$N^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^-$;

в) амидобетаины $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2COO^-$;

г) оксиэтилированные бетаины $RN^+[(C_2H_4O)_pH][[(C_2H_4O)_gH]CH_2COO^-$;

д) другие цвиттер-ионные ПАВ.

2. Алкиламинокарбоновые кислоты $RNH(CH_2)_nCOOH$; алкильный радикал амина обычно норсальный (прямоцепочечный), но если он расположен между аминной группой и карбоксильной, иногда имеет разветвленный характер. К этой же группе относят алкиламинофенилкарбоновые кислоты $RNHC_6H_4COOH$; алкиламинокарбоновые кислоты с первичной, вторичной или третичной аминогруппой $RCH(NH_2)COOH$, $RCH(NHR')COOH$, $R(CH_3)NCH_2COOH$; с промежуточной гидроксильной, эфирной, сложноэфирной, амидной или сульфамидной группой, вещества с двумя и более амино- и амидогруппами, с несколькими амино- и гидроксильными группами.

3. Алкиламиноалкансульфонаты и сульфаты (АААС₁ и АААС₂ соответственно). Анионно-ориентированные вещества легко переходят в цвиттер-ионную форму, что позволяет выделять их в чистом виде. Константа ионизации кислотной группы гораздо больше, чем основной, поэтому их применяют в щелочной среде. Однако в случае нескольких основных групп и при наличии рядом с кислотной группой других гидрофильных групп эти

вещества по свойствам и областям применения сходны с амфолитными ПАВ и обладают бактерицидным действием. В зависимости от констант ионизации можно выделить соли $AAAC_1-RN(R')-R''-SO_3M$, $AAAC_2-RN(R')-R''-OSO_3M$, производные ароматических аминосульфокислот $RR'N-Ar-SO_3M$, аминосульфаты с атомом N в гетероциклах; аминофосфаты и аминофосфонаты и другие аминосоединения: соединения типа $RR'R''P(O)(OH)_2$, $RR'R''OP(O)(OH)_2$, где R и R' - длинный и короткий углеводородные радикалы, R'' - короткий двухвалентный радикал; соединения $RN(CH_2CH_2SO_3Na)_2$. их отличие - хорошая способность диспергировать кальциевые мыла и устойчивость к солям жесткости воды.

4. Полимерные АмПАВ: природные (белки, нуклеиновые кислоты и т. п.); модифицированные природные (олигомерные гидролизаты белков, сульфатированный хитин); продукты ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина, жирных кислот; производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтаноламиноэтильных групп; синтетические, в молекулах которых сочетаются структурные особенности всех приведенных выше групп АмПАВ.

5. Производные алкилимидозалинов, в молекулах которых анионные и катионные группы имеют примерно одинаковые константы ионизации. По структуре и методам синтеза выделяют бетаиновые ПАВ, включающие карбокси-, сульфо-, сульфат- или сульфо-эфирную группу. Сбалансированность неионизированных групп обеспечивает этим соединениям хорошие коллоидно-химические и санитарно-гигиенические свойства.

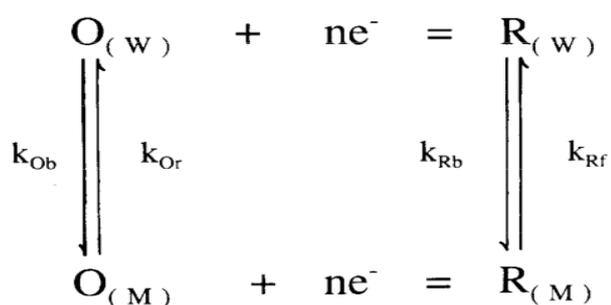
1.5.3. Электрохимическое поведение ПАВ

1.5.3.1. Общая характеристика электродных реакций в присутствии поверхностно-активных веществ

Рассматривая электрохимическое поведение поверхностно-активных веществ нужно выделить следующие особенности:

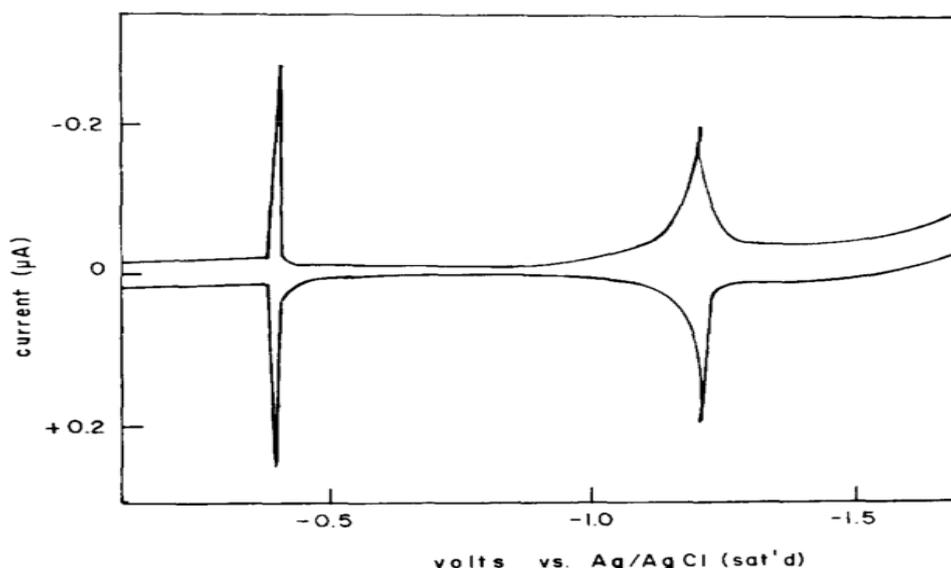
1. Сильная адсорбция молекул ПАВ на поверхности электродов, зачастую сопровождающаяся сложными процессами фрагментации молекул поверхностно-активного вещества. Адсорбированные молекулы ПАВ могут частично или полностью блокировать активные центры на поверхности электрода, что приводит к замедлению процессов электронного переноса [87]. Это справедливо для неионогенных поверхностно-активных веществ. Для ПАВ, образующих в растворе ионы следует учитывать электростатические взаимодействия между адсорбированными молекулами поверхностно-активных веществ.

2. На практике часто встречается задача очистки жидкофазных отходов от гидрофильных поверхностно-активных веществ ($\Delta G_{\text{образования коллоида}} > 0$). Такие ПАВ при достижении обычно достаточно низкой критической концентрации мицеллообразования образуют в растворе мицеллы. Это вызывает следующие последствия. Во-первых, изменяются характеристики массопереноса: коэффициент диффузии рассматриваемых частиц зависит от их степени агломерации и зависит от концентрации поверхностно-активного вещества. Например, в [88] такая зависимость приведена для часто используемого на практике неионогенного ПАВ ПЭО-1500 (Brij 1500). Из приведенных авторами данных следует, что коэффициент диффузии при изменении концентрации ПАВ от $7,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $7,8 \cdot 10^{-4}$ уменьшается в 40 раз. По этой причине авторы говорят о сложной диффузионно-адсорбционной кинетике адсорбции ПАВ. Во-вторых, в случае присутствия в растворе мицелл ПАВ на поверхности электрода устанавливаются сложные адсорбционные, химические и электрохимические превращения, как это показано на следующей схеме:



Здесь рассматриваются две окислительно-восстановительные пары: между молекулами, находящимися в водной фазе (W) и молекулами, входящими в состав мицелл (W).

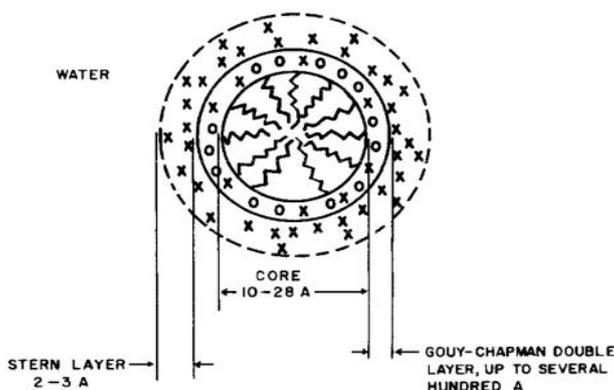
3. Возможна не только монослойная, но и полислойная адсорбция поверхности электрода. Кроме того, при некоторых значениях потенциала электрода возможно изменения состояния молекул адсорбированных ПАВ, например, их реориентация. Это приводит к появлению пиков на циклических вольтамперограммах, соответствующих этим сложным процессам, например:



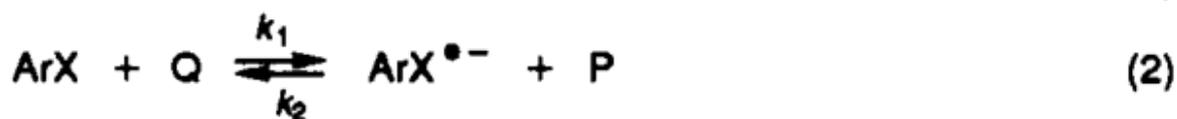
4. Для ионогенных поверхностно-активных веществ следует учитывать работу вхождения поверхностно-активных ионов во внешнюю плоскость Гемгольца двойного электрического слоя, что необходимо для того, чтобы вещество вступило в электрохимические реакции на электроде. В общем случае такое влияние может быть описана через двойнослойный множитель в кинетическом уравнении (уравнении Фрумкина):

$$k^0 = k_t^0 \exp[(\alpha n - z)F\phi_2/RT]$$

Образующиеся при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования мицеллы также характеризуются наличием нескольких заряженных границ



5. В ряде случаев адсорбированные молекулы ПАВ могут не только просто ингибировать, но даже и катализировать электрохимические реакции, протекающие на электроде [89,90]. В [91] указывают на то, что микроструктуры ПАВ, присутствующие на поверхности электрода, стабилизируют, например, анион-радикалы, что может быть использовано при гидрировании органических ароматических соединений, протекающем по схеме:



7. Сложные равновесия, существующие в растворах ПАВ и, тем более, вблизи поверхности электрода можно использовать с целью электродеструкции органических соединений [90]. Следовательно, эти процессы могут быть использованы в электрохимических технологиях очистки жидкофазных отходов.

1.5.3.2. Электроокисление поверхностно-активных веществ различной природы

Рассматривая электроокисление поверхностно-активных веществ, тоже следует выделить две возможности. Во-первых сами поверхностно-активные вещества, продукты их агломерации (мицеллы) и адсорбированные продукты их деструкции на электродах могут вступать в собственные электрохимические реакции [92,93]. Во-вторых, возможно применение с этой целью химических реакций молекул ПАВов с активными формами кислорода и хлора, образующимися на аноде, что, в общем-то типично для процессов электродеструкции органических веществ.

В [94] различные анионоактивные ПАВы были окислены активными формами хлора, образующимися на аноде. Авторы цитируемой работы обнаружили чёткую корреляцию: чем больше концентрация хлорида натрия в растворе, тем эффективнее идет процесс электроокисления поверхностно-активных веществ. Окисление активными формами хлора оказывается столь эффективным, что с его помощью удаётся провести электродеструкцию некоторых трудноокисляемых катионных поверхностно-активных веществ [95]. Следует однако отметить, что присутствие активных форм хлора в растворе может вызвать нежелательное образование в растворе, подвергаемому очистке, токсичных хлорорганических веществ.

1.6. Выводы по литературному обзору:

1. Азосоединения являются электрохимически активными веществами. В протонных средах и, в частности в водных растворах, окисление азобензола происходит не по собственной электрохимической реакции, а в результате его взаимодействия с активными формами кислорода.

2. Электрохимическая обработка может быть использована для очистки жидкофазных отходов, содержащих азосоединения, однако в литературных данных отсутствуют однозначные сведения о полноте минерализации азосоединений, составе органических продуктов, что важно для практического применения электрохимических методов очистки.

3. Поверхностно-активные вещества различной природы могут быть окислены на электродах, однако технологическая обработка жидкофазных отходов сдерживается отсутствием данных о кинетике их электрохимического окисления.

1.7. Постановка задач исследования:

1. Исследовать электрохимическое поведение азобензола при электролизе его водных растворов на различных инертных электродах. Предложить возможную схему электроокисления азобензола активными формами кислорода. Определить степень минерализации азобензола и состав органических продуктов его окисления и восстановления.

2. Исследовать электрохимическое поведение некоторых азокрасителей в условиях электрохимической обработки жидкофазных отходов. Идентифицировать основные органические продукты их электровосстановления.

3. Получить достоверную информацию о кинетике электрохимического окисления анионных, неионогенных и катионных поверхностно-активных веществ в кислых и щелочных растворах на различных электродных материалах. Определить оптимальные условия для их электроокисления.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приготовление модельных растворов азобензола и азокрасителей

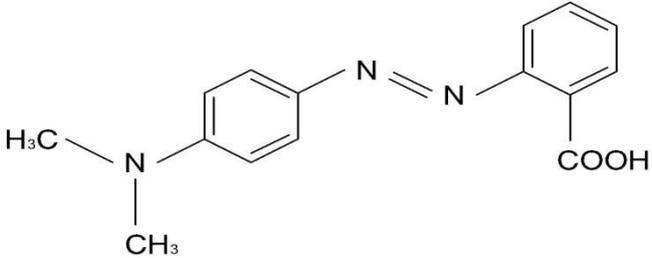
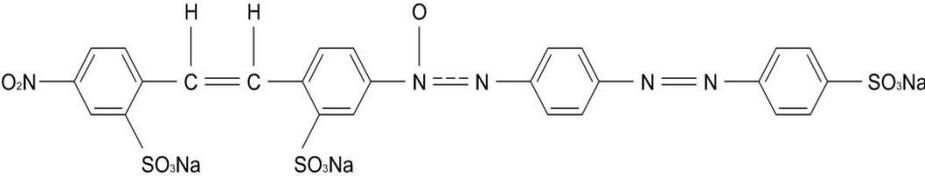
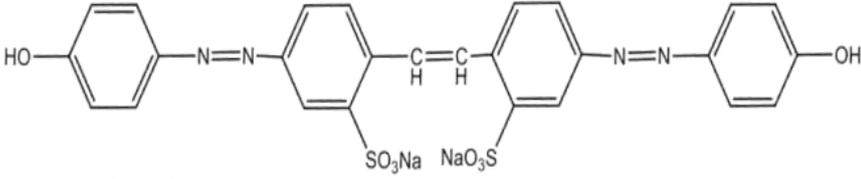
Для электрохимического окисления использовали насыщенный раствор азобензола (Merck®, Germany) в 0.1 М растворе серной кислоты (ос.ч.), для приготовления растворов использовали бидистиллят. Согласно литературным данным [96], растворимость азобензола при 25°C составляет приблизительно 4.4×10^{-4} моль/л. Чистоту исходного препарата контролировали методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. Условия хроматографирования были идентичны применявшимся при идентификации продуктов окисления азобензола и будут приведены ниже. Выбор кислого раствора был обусловлен тем, что он обладает достаточной электропроводностью, в то время как электрическое сопротивление нейтральных растворов достаточно велико. Это приводило к возрастанию напряжения на электролизере и к увеличению расхода энергии на электрохимическую обработку растворов, содержащих азобензол. При проведении предварительных экспериментов было обнаружено, что в щелочных средах вообще не происходит исчезновения окраски азобензола при проведении электролиза. По этой причине следует признать, что эффективная обработка жидкофазных отходов, содержащих азобензол, наиболее целесообразна в кислых растворах.

Большинство применяющихся на практике азокрасителей значительно лучше растворимы в воде, чем сам азобензол, что достигается введением в молекулу различных функциональных групп (сульфогруппа, карбоксильная группа и др.), увеличивающих растворимость в воде. Однако образование стоков, содержащих очень высокие концентрации азокрасителей, всё-таки маловероятно. По этой причине концентрация азосоединений составляла 0.1 г/л. Это позволяет, с одной стороны, сравнить полученные результаты с

закономерностями, установленным в растворе азобензола по причине близости молярных концентраций растворов рассматриваемых соединений. Во-вторых, именно такие концентрации азокрасителей наиболее вероятны в сточных водах текстильных предприятий и предприятий анилино-красочной промышленности. Исследованные азокрасители перечислены в табл. 2.1

Таблица 2.1.

Структурные формулы азокрасителей и их наименование

Структурная формула	Наименование азокрасителя
	Метилловый красный
	Оранжевый 2Ж
	Бриллиантовый желтый

В ряде случаев при исследовании растворов азокрасителей обесцвечивание окраски в процессе электролиза наблюдалось не только в кислых, но и в щелочных растворах. В этих случаях электрохимические превращения изучали и в щелочной среде.

Для приготовления исходных растворов навеску азобензола или ионного азокрасителя помещали в 0.1 М раствор серной кислоты. При приготовлении растворов азобензола использовали избыток реактива, учитывая низкую растворимость самого азобензола в воде. После этого раствор выдерживали в течение недели до установления термодинамического равновесия. Таким образом, можно было быть уверенным в том, что насыщенный раствор азобензола приготовлен, и концентрация его известна. В случае других азокрасителей растворы готовили по точной навеске органического соединения, взятой с точностью до ± 0.0001 г. Необходимости в длительной выдержке раствора азосоединения в этих случаях не возникало.

2.2. Поляризационные измерения

При решении вопроса о принципиальной возможности обезвреживания азобензола и его производных электрохимическими методами важно получить информацию о его электрохимическом поведении в водных растворах. С этой целью были получены циклические вольтамперограммы в растворе, содержащем азобензол, а также в фоновом растворе серной кислоты. Исследования были проведены с помощью цифрового потенциостата IPCProMF на гладком Pt-электроде ($S_{\text{геом}} = 1 \text{ см}^2$). Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с, диапазон циклирования 0.05 – 1.10 В. В качестве электрода сравнения использовали обратимый водородный электрод в том же растворе, содержащем все компоненты, кроме азобензола. Отделение электрода сравнения было отделено от рабочего раствора двумя электролитическими ключами, чтобы полностью исключить проникновение органических соединений к Pt/Pt-электроду сравнения, которое может явиться причиной отравления его поверхности.

Кроме циклических вольтамперограмм в области потенциалов выделения кислорода были получены потенциодинамические поляризационные кривые с относительно медленной скоростью развертки потенциала (1 мВ/с). В этом случае сканирование потенциала проводили от

равновесного термодинамического потенциала кислородного электрода (примерно 1.2 В относительно обратимого водородного электрода в том же растворе) в положительную сторону до достижения больших плотностей тока, соответствующих разряду фона (воды).

2.3 Проведение препаративного электролиза для исследования электрохимических превращений азобензола

Принципиальной особенностью растворов, использующихся в данной работе, было то, что они не содержали хлорид-ионов. Это позволило избежать образования активных форм хлора в анолите и, соответственно, накопления в нем весьма токсичных хлорорганических метаболитов.

Электрохимическое окисление и восстановление азобензола проводили в ячейке с разделенными при помощи керамической диафрагмы (Al_2O_3) катодным и анодным пространствами. Объем анолита составил 0.1 л. Электролиз проводили в гальваностатических условиях (0.8 А, что соответствует плотности тока на электроде 0.8 А/см^2 и объемной плотности тока в анолите 8 А/л); температура раствора составляла $25 \pm 3^\circ\text{C}$. Катодом служили сетки из платинированного титана ($S_{\text{геом}} \approx 2 \text{ см}^2$). В работе были протестированы Pt/Ti- и PbO_2/Ti -аноды. Такой выбор материала анодов был продиктован тем, что на них в ходе электролиза достигаются положительные значения потенциала, что способствует накоплению в растворе достаточного количества активных форм кислорода. Взаимосвязь между природой материала инертного анода и окислительно-восстановительным потенциалом анолита, получаемого при электролизе, была показана в [98–99].

Применение ОРТА было признано нецелесообразным, т.к. на этом аноде практически не происходило исчезновения окраски азобензола в процессе электролиза.

В процессе работы ввиду высокой объемной плотности тока был возможен разогрев раствора, что могло привести к протеканию в растворе вторичных химических реакций. Для того чтобы на данном этапе

исследований предотвратить протекание этих процессов, осложняющих картину изучаемых явлений, ячейка была снабжена змеевиком, через который циркулировала охлаждающая жидкость. С другой стороны, с технологической точки зрения дополнительный разогрев электролита может быть даже полезен, поскольку он создает благоприятные условия для протекания вторичных химических реакций окисления азобензола активными формами кислорода, образующимися при электролизе.

2.4. Анализ продуктов окисления жидкостной хромато-масс-спектрометрией

Анализ продуктов окисления проводили с использованием тандемного гибридного масс-спектрометра QTrap 3200 ABSciex (Канада), оснащенного двумя источниками ионизации – TurboSpraytm (электрораспылительная ионизация) и HeatedNebulizertm (химическая ионизация при атмосферном давлении). Условия проведения анализа приведены в табл. 2.2 – 2.4. В ряде случаев проводили дополнительное разбавление раствора подвижной фазы, о чем будет указано в экспериментальной части работы. Идентификацию продуктов превращения азобензола проводили по полученным масс-спектрам. В процессе масс-спектрометрического анализа регистрировали положительные ионы, поскольку это более предпочтительно для азосоединений (азокрасителей), имеющих катионную и нейтральную природу [97]. Идентификацию продуктов превращения азобензола проводили по полученным масс-спектрам с учетом наиболее характерных реакций фрагментации азосоединений при проведении LC/MS–MS анализа [66].

Применение градиентного режима элюирования позволило наиболее эффективно провести хроматографирование органических продуктов электроокисления изучаемых азосоединений. В ряде случаев условиях хроматографирования были незначительно изменены с целью оптимизации условий разделения продуктов окисления азосоединений (табл. 2.3 и 2.4).

При этом все принципиально важные характеристики хроматографирования оставались неизменными.

Таблица 2.2.

Условия проведения анализа продуктов окисления азобензола методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Хроматографические условия		
объем вводимой пробы	0.020 мл	
температура термостата колонки	25 °С	
скорость подачи элюента	0.4 мл/мин	
Программа градиентного элюирования. Использовались смеси элюентов: – 0.5 % раствор муравьиной кислоты в воде (А) – ацетонитрил (В)	Программа градиентного элюирования:	
	Время анализа, мин	Содержание элюента В, об. %
	0–2	20
	2–31	Повышение содержания В от 20 до 100 по линейному закону
	31–35	100
	35–39	20
Тип колонки	Acclaim RSLC 3 мкм	

Масс-спектрометрические условия	
Параметр	Описание
Полярность регистрируемых ионов	Положительные
Напряжение источника ионизации	+5.5 кВ
Температура источника ионизации	300 С
Давление газа-завесы	15 psi
Давление газа-распылителя	40 psi
Режим регистрации	Сканирование в диапазоне 100 -1070 m/z (Высокое разрешение в варианте ионной ловушки)
Напряжение на фрагменторе	+50 В

В ряде случаев было целесообразно провести хроматографирование изучаемых растворов с универсальным ультрафиолетовым детектором,

настроенным на длину волны 236 нм, что соответствует поглощению бензольных колец. Отсутствие заметного поглощения на этой длине волны свидетельствовало бы об удалении из раствора ароматических соединений, что очень желательно в процессах водоочистки.

Таблица 2.3.

Условия проведения анализа продуктов окисления Оранжевого 2Ж и Метилового красного методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии в кислой среде.

Хроматографические условия в кислой среде	
объем вводимой пробы	0.020 мл;
температура термостата колонки	20 °С;
скорость подачи элюента	0.4 мл/мин;
Программа градиентного элюирования А – 0.1 % раствор муравьиной кислоты в воде В - ацетонитрил	0.00 – 2 мин – 2 % В, 2- 9 мин – 2% - 100% В, 9-12 мин- 100 % - 2 % В, 12 – 15 мин. – 2 % В
Тип колонки	AcclaimRSLC C18, 150x2.1 мм, диаметр зерна сорбента 2.2 мкм

Масс-спектрометрические условия	
Параметр	Описание
Полярность регистрируемых ионов	Положительные
Напряжение источника ионизации	+5.5 кВ
Температура источника ионизации	300 С
Давление газа-завесы	15 PSI
Давление газа-распылителя	30 PSI
Режим регистрации	Сканирование в диапазоне 70 - 350 m/z (Высокое разрешение в варианте

	ионной ловушки)
Напряжение на фрагменторе	+30 В

Таблица 2.4.

Условия проведения анализа продуктов окисления Оранжевого 2Ж методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии в щелочной среде.

Хроматографические условия в щелочной среде	
объем вводимой пробы	0.020 мл;
температура термостата колонки	25 °С;
скорость подачи элюента	0.35 мл/мин;
Программа градиентного элюирования А – 0.5 % раствор муравьиной кислоты в воде В - ацетонитрил	0.00 – 1 мин – 20 % В, 1- 31 мин – 20%-100% В, 31-35 мин- 100 % В, 35 – 39 мин. – 20 % В
Тип колонки	Acclaim RSLC 2.2 мкм

Масс-спектрометрические условия	
Параметр	Описание
Полярность регистрируемых ионов	Положительные
Напряжение источника ионизации	+5.5 кВ
Температура источника ионизации	300 С
Давление газа-завесы	15 PSI
Давление газа-распылителя	30 PSI
Режим регистрации	Сканирование в диапазоне 190 - 1000 m/z (Высокое разрешение в варианте ионной ловушки)

Напряжение на фрагменторе	+50 В
---------------------------	-------

2.5. Разделение органических продуктов методом ТСХ

Для разделения органических продуктов методом тонкослойной хроматографии использовались силикагелевые пластинки с флуоресцентной прививкой немецкой марки Merck® (силикагель 60, УФ254, на алюминии). Пластинки имели размер 15×115 мм. Область элюирования (без линии старта и линии фронта) составляла 15×100 мм. Вещества на пластинки наносили при помощи микрокапилляров ($V = 1$ мкл). Пластинки с нанесенным веществом погружались в специально подготовленные хроматографические камеры с соответствующими системами растворителей. Пластинки сушили от растворителей в сушильном шкафу ШСУ. Проявляли пластинки под ультрафиолетовой лампой “УФ-кабинет 254/365”.

2.6. Идентификация продуктов методом ЯМР ^1H

Дополнительно была проведена идентификация продуктов окисления азобензола методом ядерно-магнитного резонанса. Учитывая относительно низкую чувствительность метода ЯМР, вещества, подлежащие исследованию, следовало сконцентрировать. С этой целью соответствующую хроматографическую зону вырезали, после чего перерастворяли органические вещества в дейтерированном CDCl_3 .

В работе были получены спектры протонного магнитного резонанса. Чувствительность исследований на ядрах ^{13}C и ^{15}N оказалась слишком низкой, чтобы идентифицировать органические продукты электроокисления. Спектры были записаны относительно DSS (натриевой соли 3-триметилсилил-1-пропансульфонокислоты). Такой выбор стандарта был обусловлен его хорошей растворимостью в воде.

Исследования были проведены на приборе «Bruker AVANCE III HD 300» (300.1 МГц для ^1H), который был оборудован ВВФ-зондом с z-градиентом.

2.7. Спектрофотометрические измерения

Спектры поглощения растворов после электрохимического окисления азобензола были получены в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Исследования проводились на регистрирующем спектрофотометре Shimadzu-1800 в области длин волн 200–300 и 300–700 нм со скоростью 3 нм/с. Исследования были проведены в кварцевых кюветах. Оптимальную толщину поглощающего слоя определяли таким образом, чтобы поглощение анализируемого раствора лежало в интервале 0.2–2.0. Для исследований в области 200–300 нм были выбраны кюветы с толщиной поглощающего слоя 0.2 см, а для области 300–700 нм – с толщиной поглощающего слоя 1.0 см. В случае необходимости проводили разбавление рабочих растворов 0.1 М раствором серной кислоты.

2.8. Приготовление модельных растворов ПАВ

Для оценки электрохимического поведения были выбраны следующие вещества:

–неионогенные ПАВ:

1) АЛМ–10 (смесь оксиэтилированных спиртов с формулой $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$, $n=10-13$, $m=10$),

2) ПЭО–1500 (полиэтиленгликоль с общей формулой $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$);

– анионное ПАВ – сульфанола – смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфо кислот, с общей формулой $R-C_6H_4NaO_3S$;

– катионное ПАВ – катинола – алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид.

В работе были приготовлены водные растворы поверхностно-активных веществ с различными рН, соответствующими как кислой (1–3), так и щелочной (12–14) средам. Корректировка значений рН проводилась растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Концентрация всех исследованных ПАВ составляла 0.1 г/л, кроме сульфанола, концентрация

которого была равна 0.01 г/л, что существенно ниже критических концентраций мицеллообразования (ККМ) этих ПАВ [77].

2.9. Поляризационные измерения для растворов, содержащих ПАВ. (Поляризационный кривые +ВДЭ)

Электроокисление поверхностно-активных веществ проводили на оксидных рутениево-титановых анодах и Pt/Ti. Это обусловлено, во-первых, широкой распространенностью этого материала в прикладной электрохимии. Во-вторых, потенциалы выделения кислорода на ОРТА относительно невысоки, что приводит к меньшим затратам электроэнергии на обработку жидкофазных отходов. Вместе с тем применение анодов из диоксида свинца было сочтено в данном случае нецелесообразным. Дело в том, что кислород выделяется на анодах из PbO₂, что приводит к большим затратам энергии на электролиз. Учитывая значительные объемы жидкофазных отходов, содержащих ПАВы и подвергаемых очистке, следует признать, что увеличение энергозатрат на проведение этого процесса вряд ли желательно. Использование анодов из PbO₂ целесообразно для очистки сточных вод и отработанных технологических растворов, содержащих азосоединения, поскольку их молекулы достаточно устойчивы и в других условиях плохо подвергаются электродеструкции.

Анодное поведение исследуемых веществ было изучено методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (2 мВ/с). Измерения были проведены в стандартной трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод – оксидный рутениево-титановый анод ($S_{geom} = 1 \text{ см}^2$). В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластина. Потенциал рабочего электрода задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. В настоящей работе все потенциалы приведены в шкале стандартного водородного электрода.

В ряде случаев возникла необходимость изучения влияния гидродинамических условий электролиза на кинетику анодных реакций.

Такие исследования были выполнены с помощью вращающегося дискового Pt-электрода (ВДЭ) с геометрической площадью поверхности 0.03 см^2 . Частоту вращения ВДЭ контролировали с помощью электронного тахометра.

Концентрацию поверхностно-активных веществ в растворе до и после электрохимической обработки определяли при помощи методик химического анализа, рекомендованных для каждого из исследованных типов ПАВ [77].

В работе не было проведено дополнительной идентификации продуктов окисления ПАВ. Это вызвано тем, что согласно литературным данным, продуктами их превращений являются карбоновые кислоты и их соли, которые относительно нетоксичны и не вызывают серьезных экологических последствий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 3. Электрохимическая обработка водных растворов, содержащих азосоединения

3.1. Влияние природы азосоединений на процесс электрохимической очистки жидкофазных отходов

Электрохимическая очистка жидкофазных отходов, содержащих органические загрязнители, может быть рассмотрена как эффективный и относительно простой метод их обезвреживания, не требующий применения больших количеств реагентов, а также не вызывающий трудностей с регенерацией сорбентов и проблем утилизации концентрированных растворов загрязнителей.

В качестве модельного вещества, подвергаемого электроокислению, был выбран азобензол. Это вызвано следующими причинами. Во-первых, структурный фрагмент, включающий азогруппу, соединенную с двумя ароматическими радикалами, присутствует в молекулах всех азосоединений. Имеются сведения, что различные заместители, вводимые в молекулу азобензола, хотя и влияют на количественные параметры электрохимических реакций, протекающих с их участием, в принципе, не изменяют принципиальную схему протекания реакций в растворах, содержащих азосоединения. Во-вторых, растворимость азобензола в воде достаточна ($\sim 10^{-4}$ моль/л [96]), чтобы применять общепринятые аналитические методики для обнаружения и идентификации органических продуктов электроокисления.

Кроме азобензола, в работе было рассмотрено окисление нескольких азокрасителей (метилового красного, оранжевого 2Ж и Бриллиантового желтого). Выбор метилового красного был вызван тем, что этот азокраситель участвует в протолитических равновесиях, на его примере можно было понять особенности электроокисления протонированной и депротонированной форм. Молекула бриллиантового желтого содержит

донорные ОН–группы, а также сульфогруппы, придающие ей растворимость в воде, что позволяет оценить и сравнить принципиальную возможность окисления красителей, содержащих заместители различной природы. Оранжевый 2Ж - широко распространенный в текстильной промышленности краситель, поэтому рассмотрение возможности его обезвреживания электрохимическими методами приближает проводимые исследования к реальности. Кроме того, в работе [100] была показана принципиальная возможность электроокисления красителя оранжевого 2Ж.

3.1.1. Электрохимическое поведение азобензола в кислых растворах на Pt-электродах и электродах из оксида свинца

В ходе предварительных исследований было выяснено, что наиболее быстрое обесцвечивание растворов содержащих азобензол, происходило в кислых средах, в то время, как в нейтральных и щелочных растворах скорость его электроокисления была невелика.

Введение азобензола в 0.5 М раствор серной кислоты существенно изменяло вид циклической вольтамперограммы (ЦВА) Pt/Pt-электрода (рис. 3.1.1, кривые 1 и 2). В "водородной" области потенциалов в растворе, содержащем азобензол, через электрод протекали катодные токи, которые были зафиксированы как на катодном, так и на анодном скане ЦВА. Поскольку электрохимическое восстановление азобензола с образованием анион-радикала азобензола протекает при существенно более отрицательных потенциалах катода [35], следует предположить протекание гетерогенной химической реакции между атомами водорода, адсорбированными на поверхности платины, и молекулами азобензола. Это приводит к восстановлению азобензола и сопровождается обесцвечиванием раствора. В пользу такого предположения свидетельствовал тот факт, что на стеклоуглеродном электроде в этой области потенциалов не наблюдалось сколь-нибудь значимых катодных токов.

В "двойнослойной" области потенциалов Pt-электрода (0.35–0.8 В, анодный ход ЦВА) не наблюдалось существенных различий между фоновой кривой и зависимостью, полученной в растворе азобензола. Можно отметить лишь некоторое "сужение" циклической вольтамперограммы относительно оси абсцисс. По-видимому, оно связано с адсорбцией молекул органического вещества на поверхности электрода, что должно приводить к уменьшению его двойнослойной емкости.

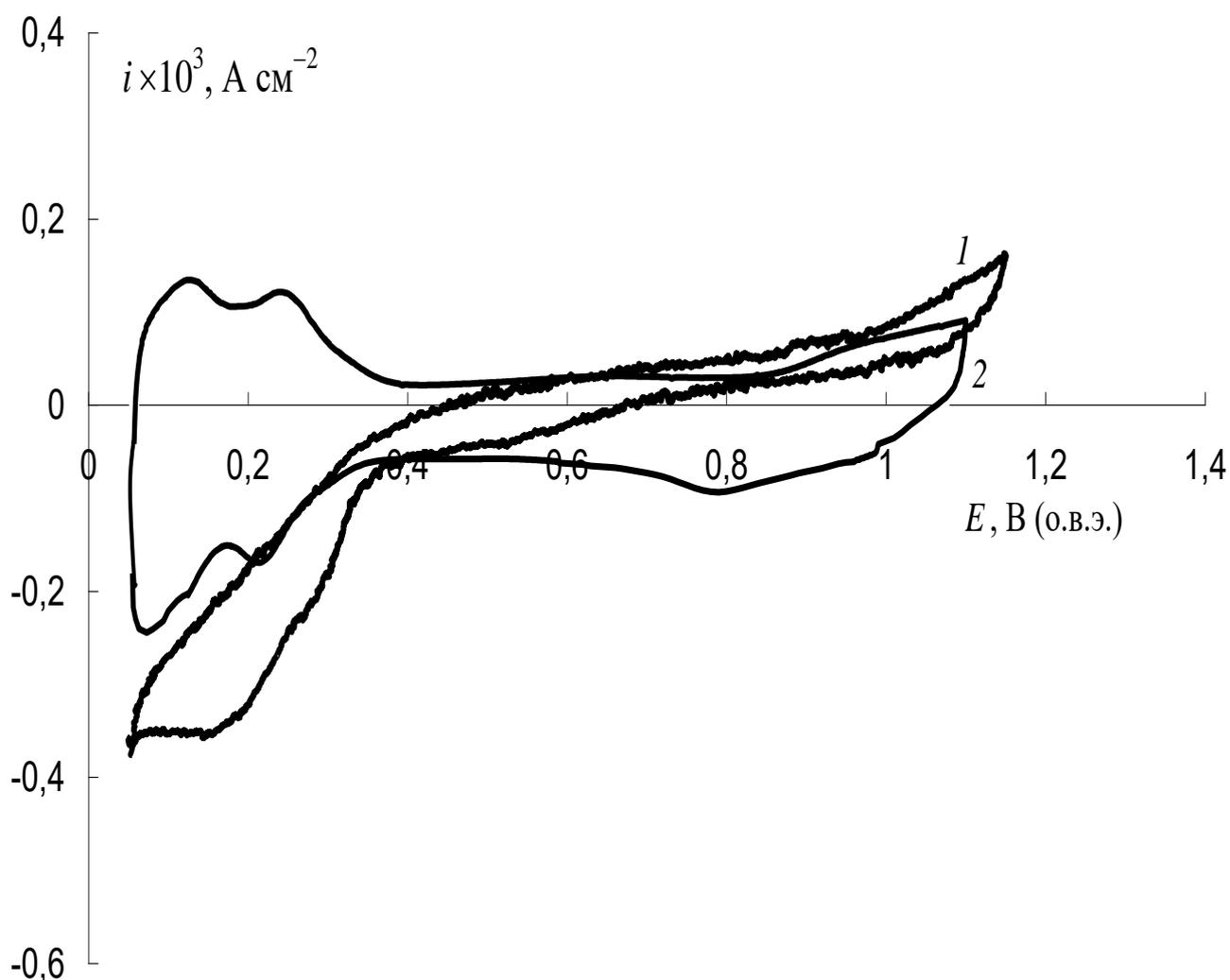


Рис. 3.1.1. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) гладкого Pt-электрода ($f \approx 3$), Скорость развертки $\nu = 10$ мВ/с. 1 – насыщенный раствор азобензола в 0.5 М растворе H_2SO_4 ; 2 – фоновая кривая в 0.5 М растворе H_2SO_4 .

В "кислородной" области потенциалов протекающие через электрод в растворе азобензола токи лишь немного превышали токи, зафиксированные в фоновом растворе. Следовательно, можно сделать вывод, что электрохимическое окисление азобензола, по крайней мере, в этой области потенциалов, протекало с низкой скоростью или отсутствовало вообще.

В области потенциалов выделения молекулярного кислорода ($E > 1.23$ В) потенциодинамические поляризационные кривые, записанные с низкой скоростью развертки потенциала, также практически совпадали в фоновом растворе и в растворе, содержащем азобензол. На Pt-электроде в области потенциалов 1.65 – 1.85 В (рис. 3.1.2.) наблюдалось даже некоторое ингибирование анодных процессов, вызванное, по-видимому, адсорбцией азосоединения на поверхности платины.

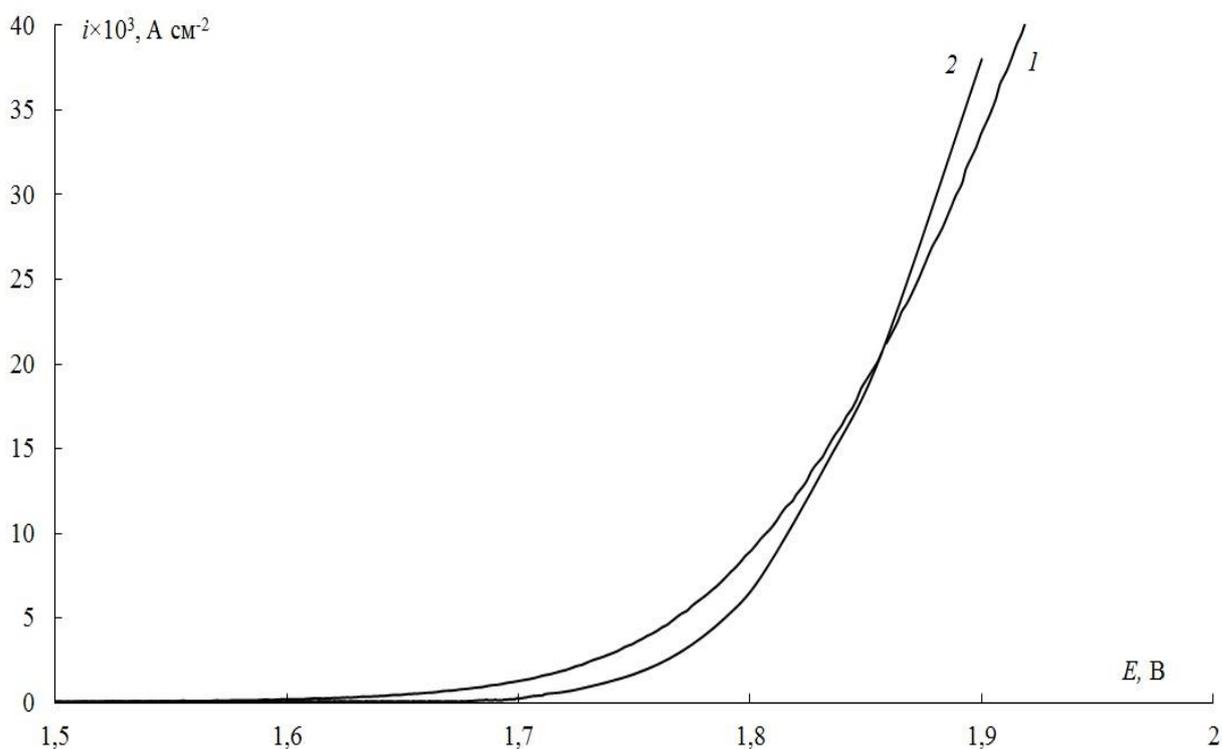


Рис. 3.1.2. Потенциодинамические поляризационные кривые на Pt-электроде, скорость развертки $\nu = 1$ мВ/с. 1 – фоновый раствор (раствор 0.5 М H_2SO_4); 2 – насыщенный раствор азобензола в фоновом растворе.

Этот же эффект на поверхности PbO_2 -анодов выражен слабее, что, по-видимому, связано с меньшей адсорбируемостью азобензола на поверхности оксидного анода (Рис. 3.1.3.).

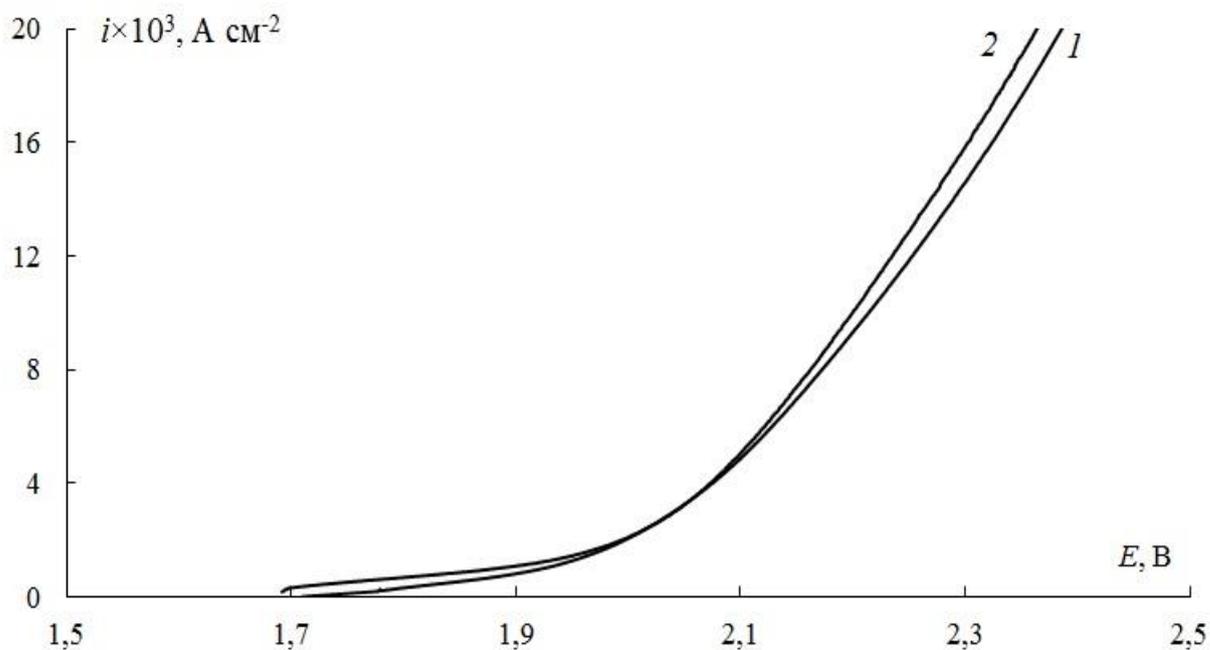


Рис. 3.1.3. Потенциодинамические поляризационные кривые на PbO_2 -электроде, скорость развертки $\nu = 1$ мВ/с. 1 – фоновый раствор (раствор 0.5 М H_2SO_4); 2 – насыщенный раствор азобензола в фоновом растворе.

В целом, существенного увеличения анодных токов, которое свидетельствовало бы об окислении азобензола по собственным электрохимическим реакциям, обнаружено не было. Тем не менее в ходе препаративного электролиза в области потенциалов, соответствующей выделению кислорода, наблюдалось исчезновение окраски азобензола. Это заставляет предположить протекание вторичных химических реакций между молекулами азобензола и активными формами кислорода, генерируемыми на аноде в процессе электролиза.

В пользу высказанного предположения свидетельствует тот факт, что при электролизе с ОРТА анодами исчезновение окраски раствора не происходило или же оно было слишком медленным. Это могло быть связано

с тем, что выделение кислорода на ОРГА-анодах протекает при менее положительных потенциалах по сравнению с Pt. По-видимому, при электролизе с этими анодами концентрация активных кислородсодержащих частиц, достаточная для окисления молекул азобензола, не достигалась. Наоборот, на диоксидсвинцовых анодах в ходе электролиза устанавливались более положительные потенциалы, чем на платине. В этих условиях происходило накопление существенных количеств активных форм кислорода в анолите. В частности, в отличие от Pt-анодов ощущалось появление запаха озона. При этом происходило более быстрое, чем при применении Pt-электродов, обесцвечивание раствора.

Для дальнейших исследований были выбраны Pt/Ti-аноды, поскольку, с одной стороны, при их использовании происходило достаточно быстрое исчезновение окраски азобензола, но, с другой стороны, не происходило выделения озона. В значительных концентрациях озон токсичен, что может вызвать сложности при проведении электрохимической обработки жидкофазных отходов.

3.1.2. Электрохимическое восстановление азобензола. Идентификация продуктов

Электрохимическая обработка в области потенциалов выделения водорода приводила к относительно быстрому (~ 20 мин) обесцвечиванию католита. Хроматограмма полученного при этом раствора и масс-спектры основных продуктов восстановления приведены на рис. 3.1.4, 3.1.5а – 3.1.5г.

Совокупность хроматографических пиков, наблюдавшихся на малых временах удерживания, соответствовала соединениям, представленным в табл. 3.1.2.

Интенсивность

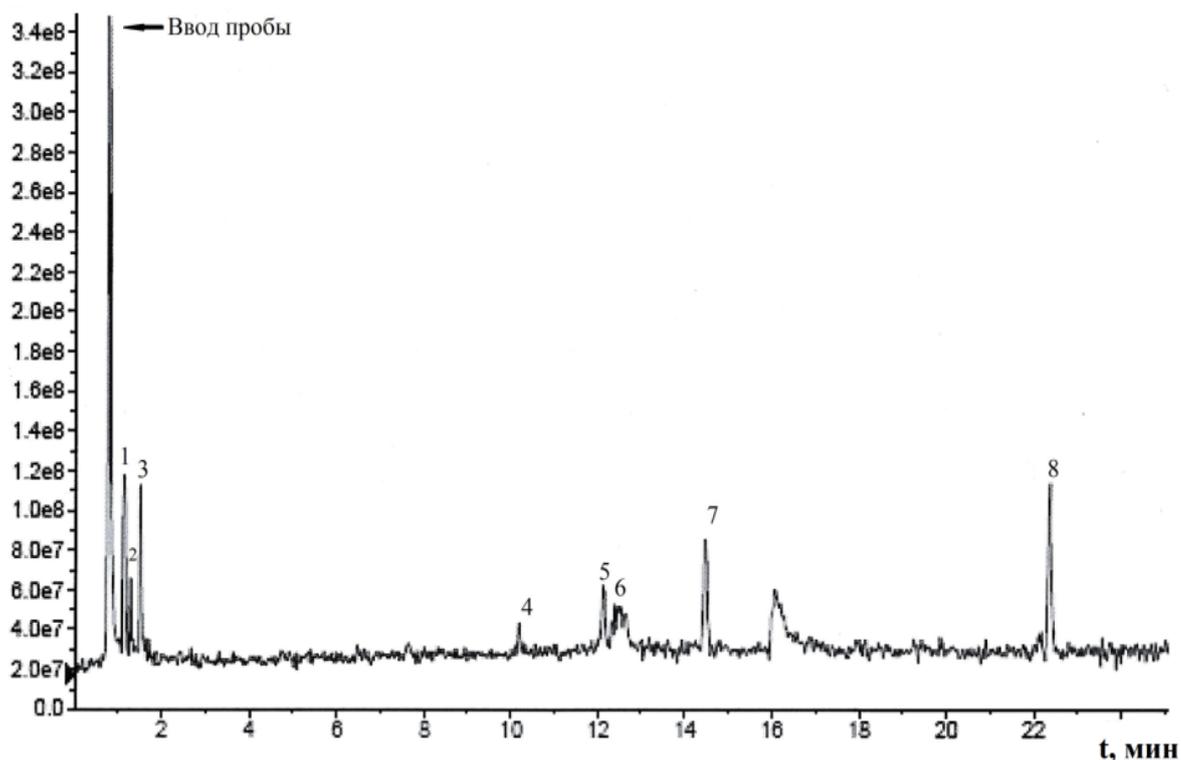
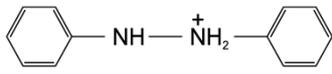
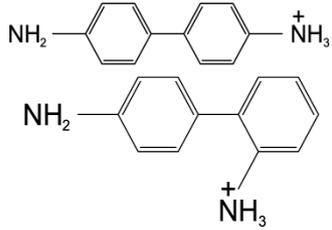


Рис. 3.1.4. Хроматограмма католита, полученного в результате электрохимического восстановления раствора азобензола в 0.1 М H_2SO_4 на Pt/Ti-электроде. Гальваностатический режим электролиза: $I = 0.8 \text{ A}$, $t = 30 \text{ мин}$, $V_{\text{кат}} = 0.1 \text{ л}$, $S_{\text{кат}} = 2 \text{ см}^2$.

Таблица 3.1.2.

Продукты электрохимического восстановления азобензола.

Номер пика	t_r , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,1	Дигидроазобензол (протонированная форма)	 Ион типа $[\text{M}-\text{H}]^+$
2,3	1,4 1,5	Изомерные <i>o</i> - и <i>p</i> -бензидины (протонированные формы)	 Ионы типа $[\text{M}-\text{H}]^+$

4	10,2	азобензол	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}_5 \right]^+$ Ион типа M^+
5,6,7,8	12,1 12,5 14,5 22,2	Продукты восстановительной конденсации азобензола	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\sim\text{R}$ Характеризуется большими молекулярными массами молекулярного пика. Ион типа $[\text{M}-\text{H}]^+$

Как видно из этой таблицы, восстановление азобензола протекало до дигидроазобензола (пик 1 на рис. 3.1.4, рис. 3.1.5 а), идентифицировалась его протонированная форма, существующая в водном растворе.

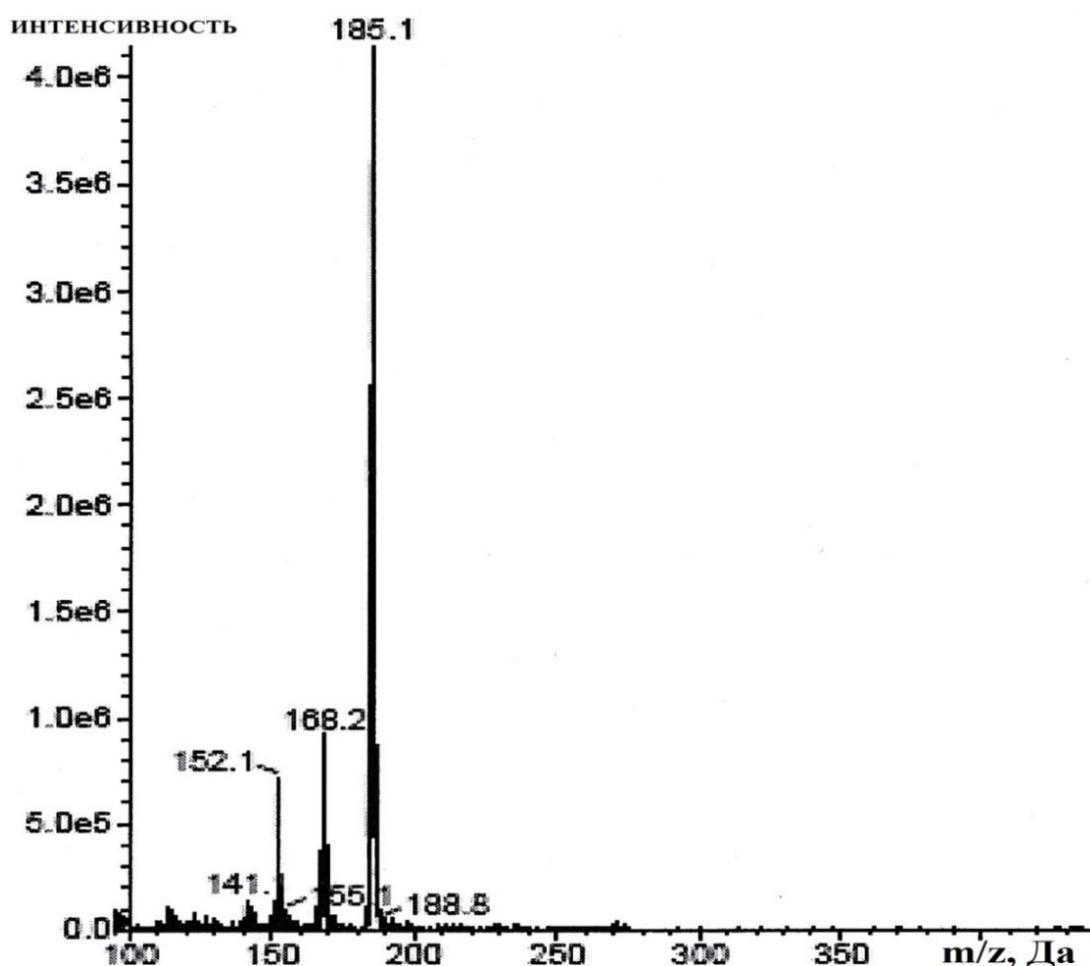


Рис. 3.1.5а. Масс-спектр типичного продукта восстановления азобензола, соответствующий времени удерживания $t = 1.1$.

Согласно [66] для применявшегося способа ионизации на масс-спектрах, регистрируемых для положительных ионов, фиксируются пики молекулярных ионов, $[M-H]^+$, $[M-Na]^+$ и т.п. Учитывая, что раствор, подвергнутый обесцвечиванию, практически не содержал ионов натрия, следует считать, что молекулярные ионы соответствовали аддуктам $[M-H]^+$. Следовательно, восстановление азобензола происходило до дигидроазобензола, по-видимому, в результате взаимодействия его молекул с $H_{адс}$, образующимися на поверхности платинового электрода.

Кроме дигидроазобензола в продуктах восстановления были обнаружены изомерные бензидины (пики 2, 3, рис. 3.1.4, рис. 3.1.5б). Их образование явилось следствием бензидиновой перегруппировки, протекающей в кислых растворах.

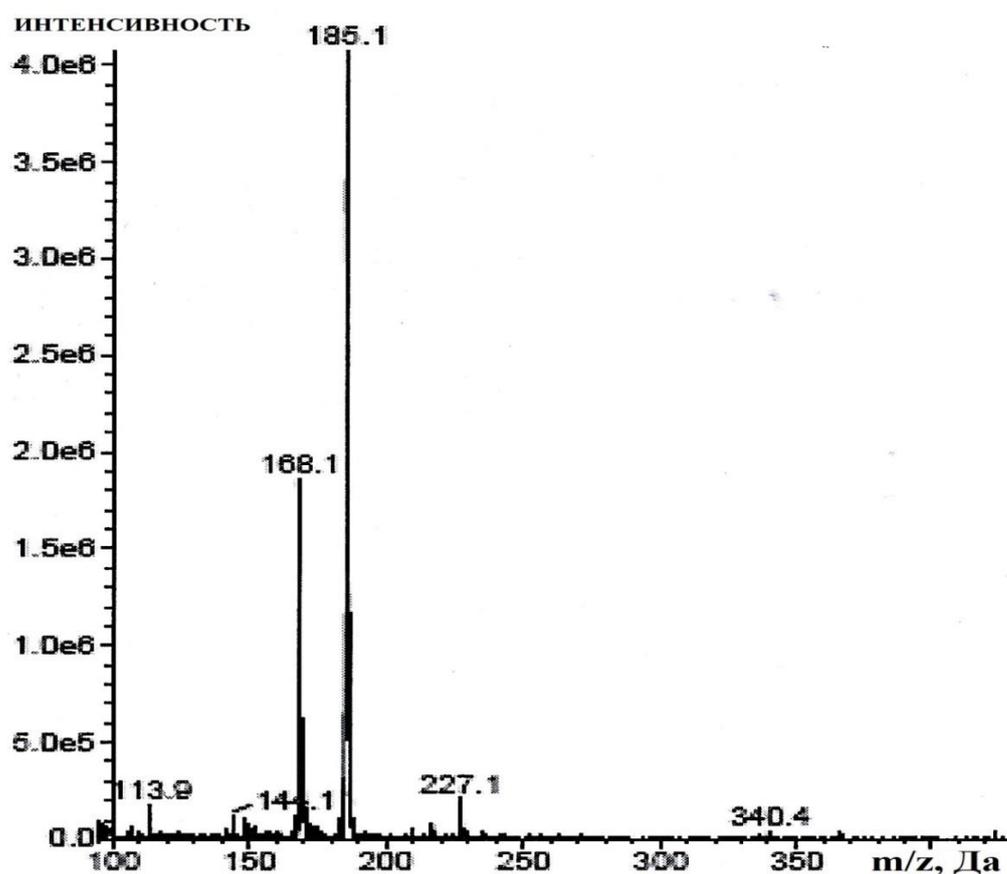


Рис. 3.1.5б. Масс-спектр типичного продукта восстановления азобензола, соответствующий времени удерживания $t = 1.5$.

Сам факт образования бензидинов следует признать крайне неблагоприятным с точки зрения обезвреживания жидкофазных отходов, содержащих азобензол, поскольку бензидины являются крайне опасными и токсичными соединениями [42]. Уменьшить их количество можно было бы путем уменьшения кислотности раствора, однако это приводит к сильному снижению его электропроводности и, как следствие, затрудняет процесс электрохимического обезвреживания стоков.

Кроме указанных продуктов восстановления азобензола в пробе были обнаружены непрореагировавший азобензол (пик 4 рис. 3.1.4, рис. 3.1.5в), а также ряд продуктов восстановительной конденсации азобензола (пики 5,6,7 рис. 3.1.4, рис. 3.1.5г), о чем свидетельствует появление ионов с большими значениями относительных молекулярных масс. Сведений об их токсичности нам обнаружить не удалось.

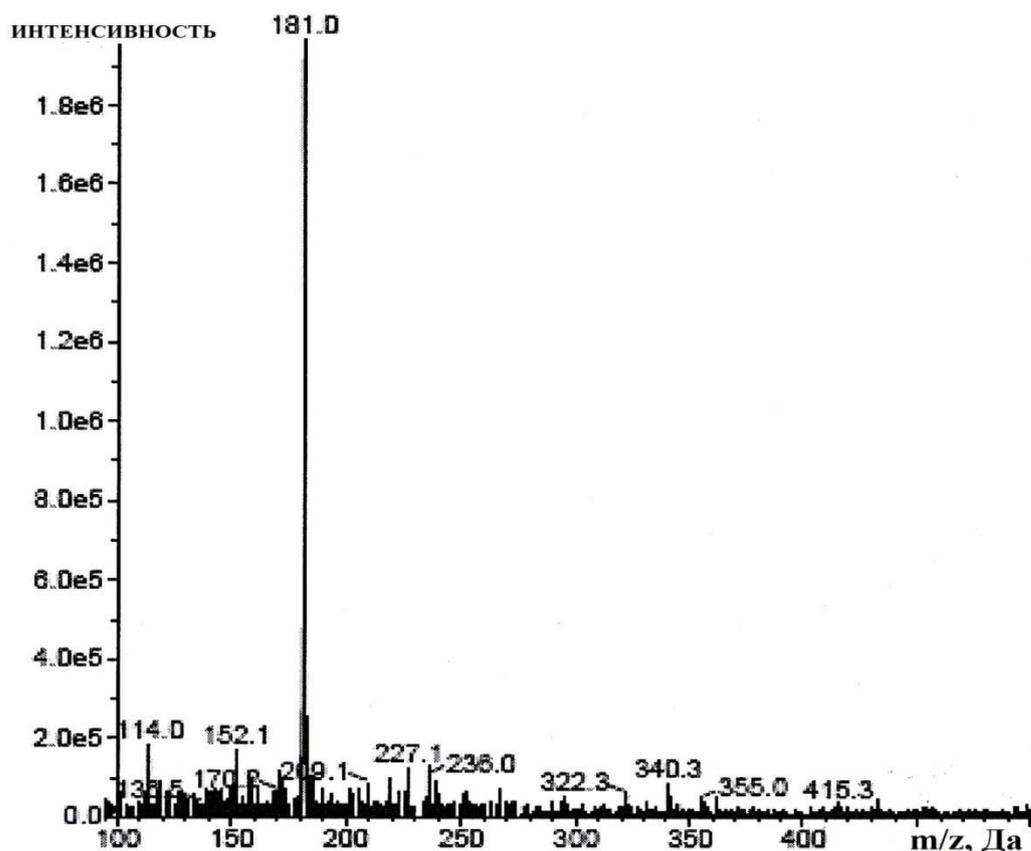


Рис. 3.1.5в. Масс-спектр типичного продукта восстановления азобензола, соответствующий времени удерживания $t = 10.2$.

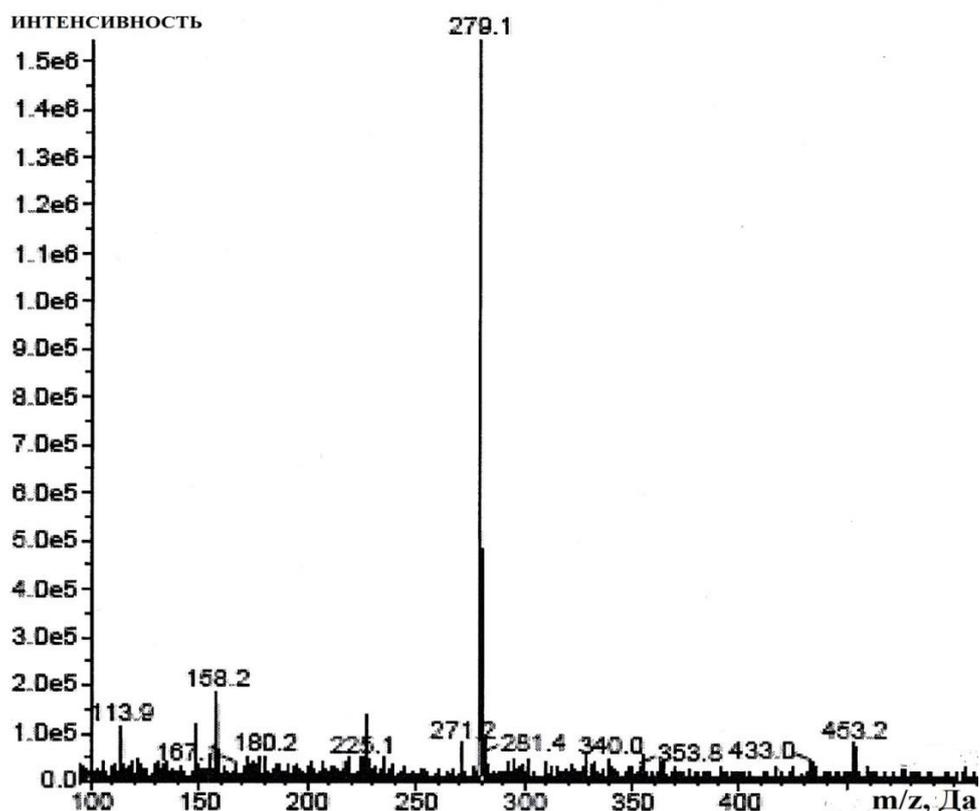


Рис. 3.1.5з. Масс-спектр типичного продукта восстановления азобензола, соответствующий времени удерживания $t = 12.5$.

Возможность образования при электролизе весьма токсичных бензидинов, к сожалению, не позволяет рекомендовать электрохимическое восстановление для обработки жидкофазных отходов, содержащих азобензол, в кислых средах. С другой стороны, в щелочных растворах обесцвечивания азобензола не происходит.

3.1.3. Электрохимическое окисление азобензола. Идентификация продуктов

Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления азобензола на Pt/Ti-электроде, приведена на рис. 3.1.6.

Идентифицированные продукты электроокисления азобензола перечислены в табл. 3.1.3.

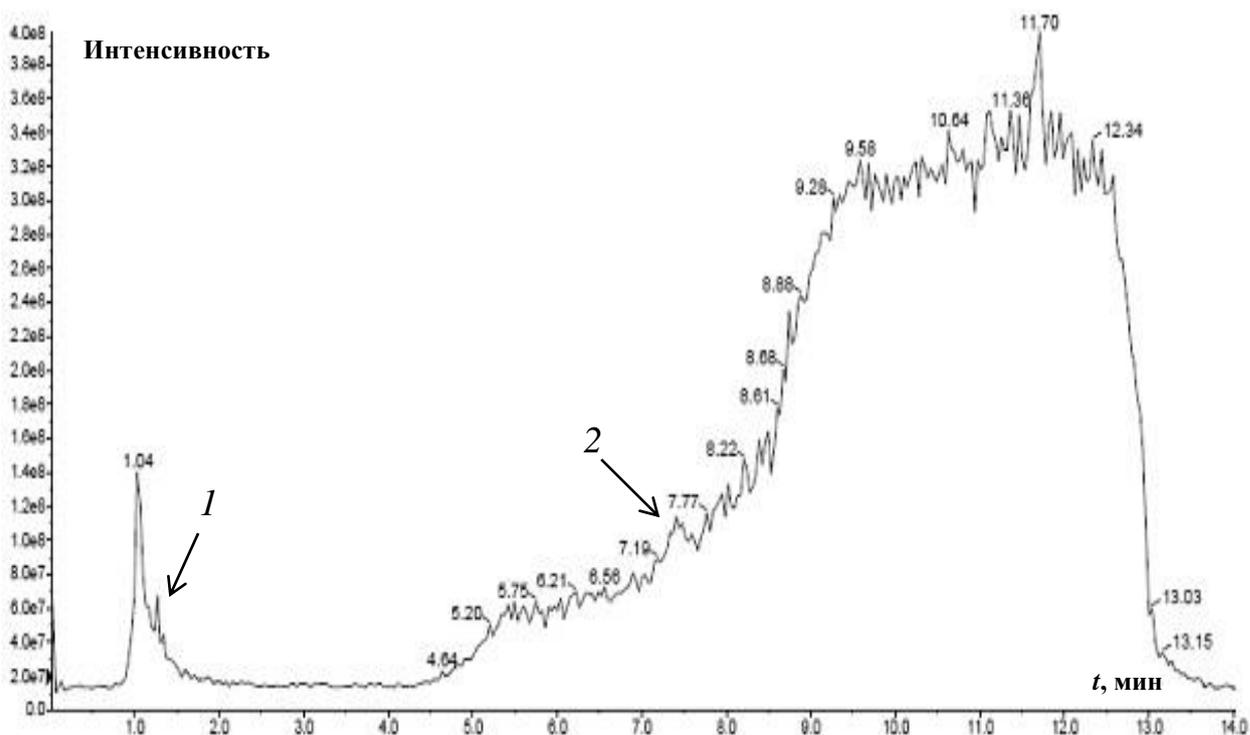
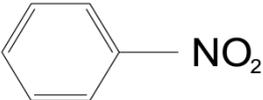


Рис. 3.1.6. Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления раствора азобензола в 0.1 М H_2SO_4 на Pt/Ti-электроде. Гальваностатический режим обработки: $I = 1 \text{ А}$, $t = 30 \text{ мин}$, $V_{\text{ан}} = 0.1 \text{ л}$, $S_{\text{ан}} = 2 \text{ см}^2$.

Следует отметить, что интенсивность пиков на хроматограмме анолита ниже, чем на хроматограмме католита. Это свидетельствует в пользу протекания электроокисления до неорганических продуктов, что крайне желательно с экологической точки зрения.

Таблица 3.1.3.

Продукты электрохимического окисления азобензола.

Номер пика	t_r , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,54	Нитробензол	
3	7,40	Полифенол	Фрагмент массы 153, соответствует - $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3-\text{N}=\text{N}]^+$. Конкретная молекулярная структура соединения пока не установлена.

В пользу такого предположения свидетельствуют и хроматограммы анолита на Pt/Ti-электроде и электроде из диоксида свинца, записанные с универсальным ультрафиолетовым детектором (рис. 3.1.7а и 3.1.7б).

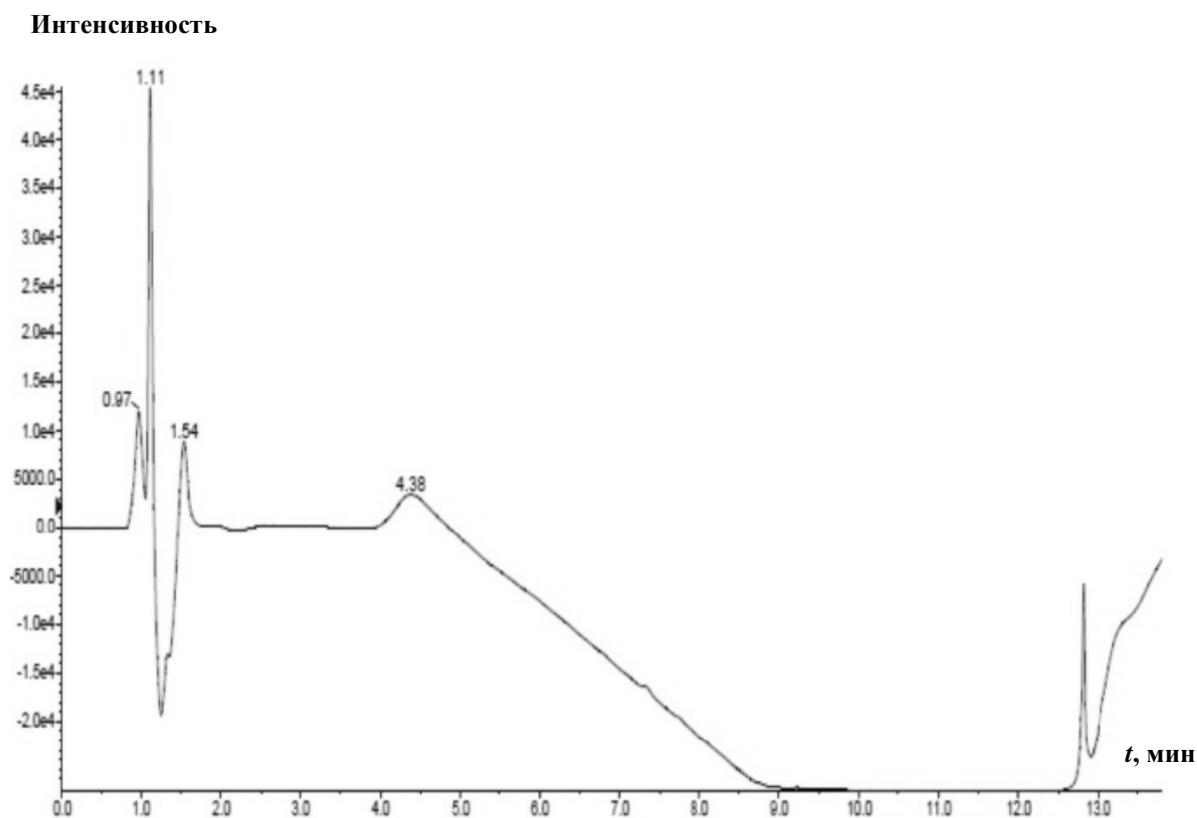


Рис. 3.1.7а. Хроматограмма анолита после 30 мин электрохимической обработки раствора азобензола в 0.1 М H_2SO_4 с Pt/Ti-анодом. УФ детектирование продуктов окисления. Гальваностатический режим электролиза: $I = 1 \text{ А}$, $V_{ан} = 0.1 \text{ л}$, $S_{ан} = 2 \text{ см}^2$.

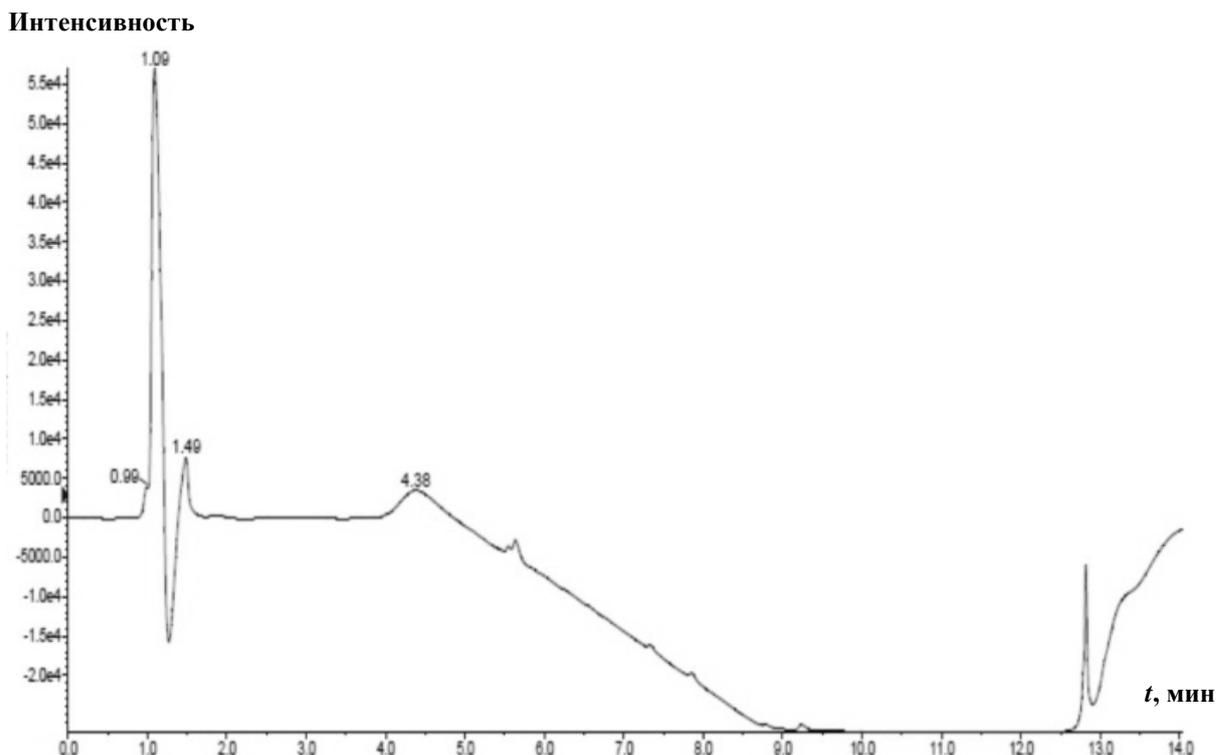


Рис. 3.1.7б. Хроматограмма анолита после 10 мин электрохимической обработки раствора азобензола в 0.1 М H_2SO_4 с PbO_2 -анодом. УФ детектирование продуктов окисления. Гальваностатический режим электролиза: $I = 1 \text{ A}$, $V_{\text{ан}} = 0.1 \text{ л}$, $S_{\text{ан}} = 2 \text{ см}^2$.

Действительно, на них практически отсутствуют пики с большой интенсивностью, что свидетельствовало бы о накоплении органических метаболитов в растворе.

Пик 1 на хроматограмме (рис. 3.1.6), обладавший относительно небольшой интенсивностью, соответствовал нитробензолу (рис. 3.1.8а).

Его образование было вызвано окислительной деструкцией связи азот-азот. Следовательно, даже на Pt/Ti-аноде происходит процесс глубокой деструкции органического соединения. Хотя сам нитробензол является достаточно токсичным соединением, его появление в пробе можно считать положительным признаком: оно свидетельствует о достаточно глубокой деструкции молекулы органического соединения в процессе электроокисления.

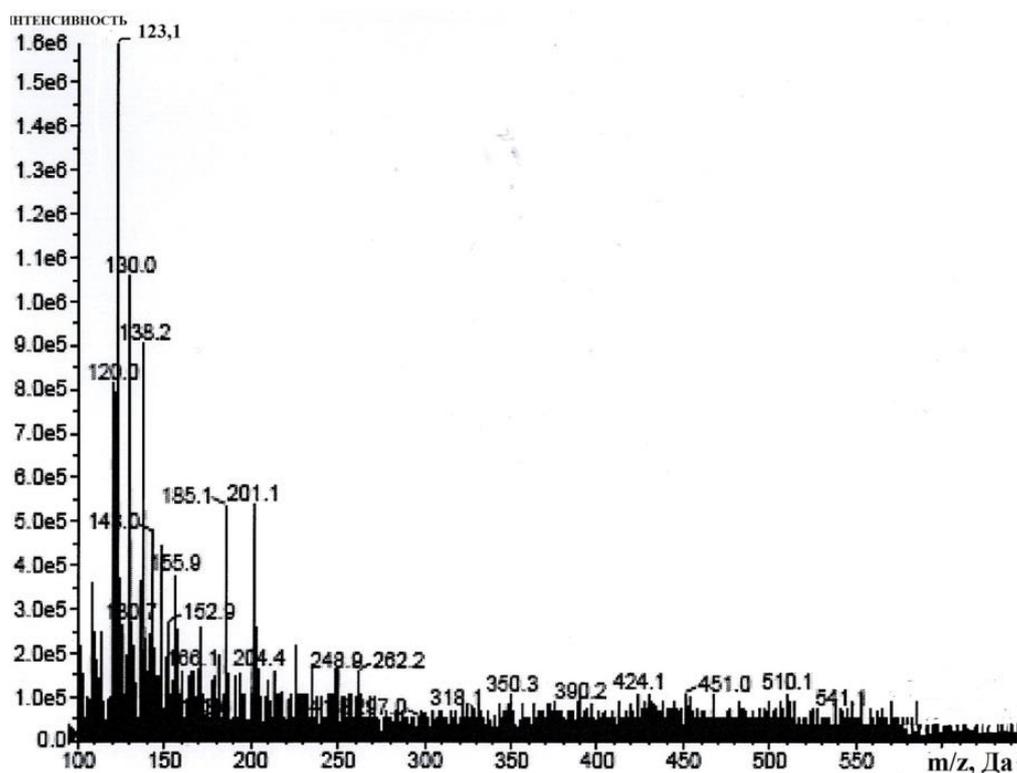


Рис. 3.1.8а. Масс-спектр типичного продукта окисления азобензола, соответствующий времени удерживания $t = 1.54$.

Интересно, что, несмотря на то, что согласно литературным данным, на первой стадии окисления азобензола образуется азоксибензол, его пика обнаружено не было. Действительно, ни на одном из зафиксированных масс-спектров не было выраженной массы 198 (или близкой массы), которая соответствовала бы азоксибензолу. По-видимому, образуясь в процессе электрохимического окисления, он быстро окисляется дальше, и поэтому не фиксируется в образце, подвергнутом анализу.

Основной пик продуктов окисления азобензола был зафиксирован при времени удерживания 7,4 мин. Его масс-спектр приведен на рис. 3.1.8б. При интерпретации масс-спектра исходили из предположения, что дальнейшее электрохимическое окисление азобензола приводит к образованию полифенолов. Действительно, фрагмент массы 153, фиксирующийся на масс-спектре, соответствовал фрагменту $[C_6H_2(OH)_3-N=N]^+$.

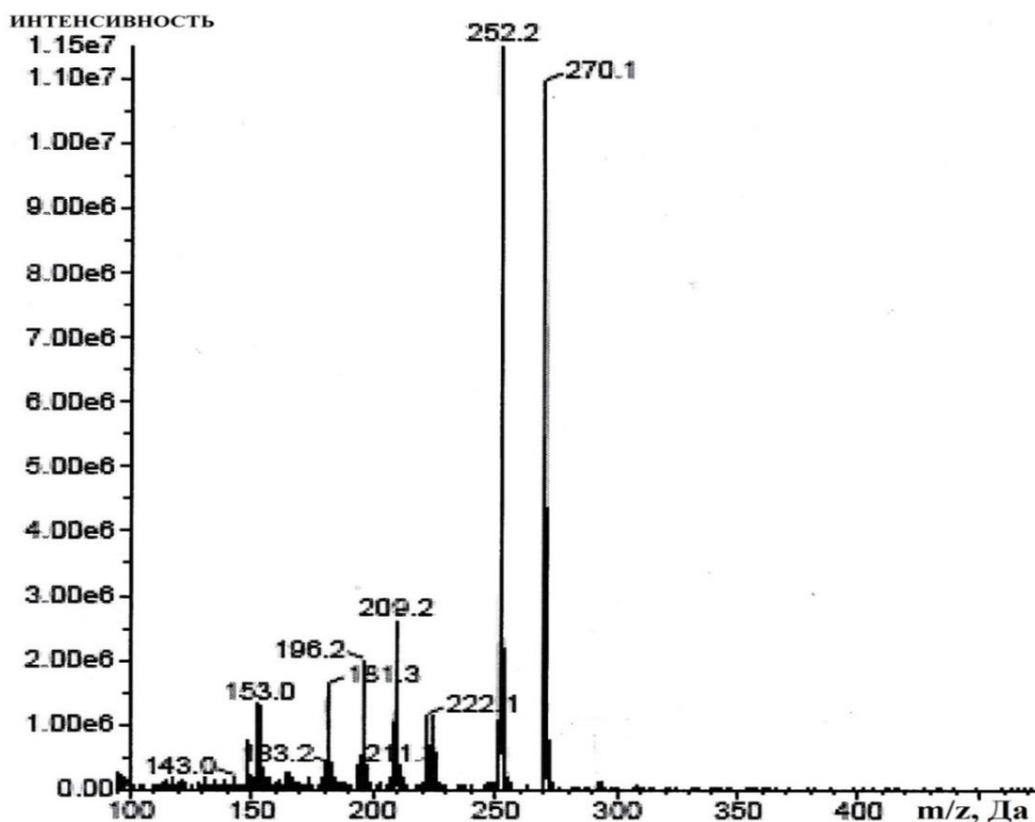


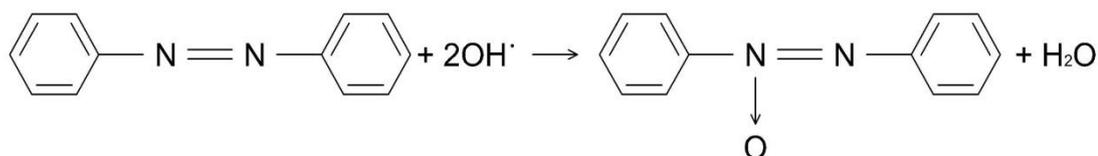
Рис. 3.1.8б. Масс-спектр типичного продукта окисления азобензола, соответствующий времени удерживания $t = 7.4$.

Поскольку при разрушении молекул азосоединения в результате протекания реакций фрагментации часто происходит разрыв связи углерод-азот рядом с азогруппой, появление такого осколка не является неожиданным. Анализ самого масс-спектра позволяет с большой долей вероятности отнести это соединение к полифенолам. Разница молекулярных масс 270 и 252 равна восемнадцати, что соответствует отщеплению воды при протекании фрагментации. Разница масс 30 (пики 252 и 222) соответствует удалению группы CO (что характерно для фрагментации фенолов) и, возможно, двух протонов. Однако вопрос о конкретной молекулярной структуре продукта окисления остается открытым и требует проведения дальнейших исследований.

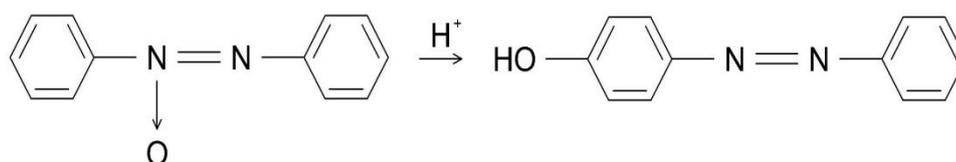
Необходимо отметить, что образование токсичных хинонов вряд ли вероятно, поскольку они обладают интенсивной окраской, а в ходе

электролиза наблюдалось обесцвечивание раствора. Полифенолам, по-видимому, отвечает и ряд минорных пиков на хроматограмме.

Сказанное выше, позволяет предположить схему электроокисления азобензола. Из литературных данных известно, что первой стадией окисления азобензола является образование азоксибензола:



Затем протекает процесс, аналогичный перегруппировке Валлаха, приводящий к образованию фенольных соединений:



Дальнейшее включение гидроксильных групп в бензольное кольцо приводит к разрушению молекулы азосоединения и к его минерализации.

Образование полифенолов как основных продуктов окисления можно считать приемлемым с точки зрения экологии. Поэтому электрохимическое окисление жидкофазных отходов, содержащих азобензол, в принципе, возможно.

3.2. Результаты дополнительных физико-химических методов исследования состава раствора, содержащего продукты окисления азобензола

Учитывая некоторую неопределенность в идентификации продуктов электроокисления методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии, потребовались дополнительные исследования. В данной работе предпринята попытка получить ЯМР-спектры органических продуктов окисления (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N) после их предварительного разделения методом

тонкослойной хроматографии и дальнейшего концентрирования. Необходимость концентрирования была вызвана тем, что ЯМР не является высокочувствительным методом [101].

3.2.1. Разделение продуктов окисления азобензола методом ТСХ

Разделение и концентрирование органических продуктов окисления было проведено методом тонкослойной хроматографии. Подвижные фазы были выбраны на основе анализа элюентов, использующихся для разделения фенольных соединений в соответствии с [102]. Состав подвижных фаз и параметры хроматографического разделения приведены в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1.

Параметры хроматографического разделения продуктов электрохимического окисления продуктов окисления азобензола.

Элюент	R _{f1}	R _{f2}	ΔR _f
CH ₂ Cl ₂ : C ₂ H ₅ OH (1 : 1)	0.18	0.22	0.04
CHCl ₃ : CH ₃ COOH (10 : 1)	0.1	0.21	0.11
HCOOH (0,5% раствор в H ₂ O) : CH ₃ CN (4 : 1)	0.13	—	—

Наилучшие результаты разделения были получены в следующих системах:

- 1) CH₂Cl₂ : C₂H₅OH (1 : 1, по объёму);
- 2) CHCl₃ : CH₃COOH (1 : 1, по объёму).

Подвижность идентифицируемых веществ относительно невелика (R_{f1} = (0.23), R_{f2} = (0.21)), но вполне достаточна, чтобы выделить нужные хроматографические зоны. Важно отметить, что в сравнении с применяемым доселе методом разделения азосоединений в системе HCOOH (0.5% раствор в H₂O) – CH₃CN (4 : 1, по объёму, R_{f3} = 0.12), подвижность продуктов

возросла в немалой степени. Благодаря данной оптимизации значений R_f возможно развитие новых методик по разделению азосоединений. Также стоит отметить, что небольшая интенсивность флуоресценции при облучении пластины УФ-излучением связана с небольшой концентрацией органических продуктов окисления азобензола в пробе.

3.2.2. Охарактеризование продуктов окисления азобензола методом ЯМР ^1H

ЯМР-спектры продуктов были подобны. Пример их приведен на рис. 3.2.1. На ЯМР ^1H продуктов окисления, выделенных из водных растворов, наблюдаются расщепленные сигналы при 6.7, 6.9 и 7.1 м.д., которые характерны для атомов водорода ароматического кольца фенольных соединений [103].

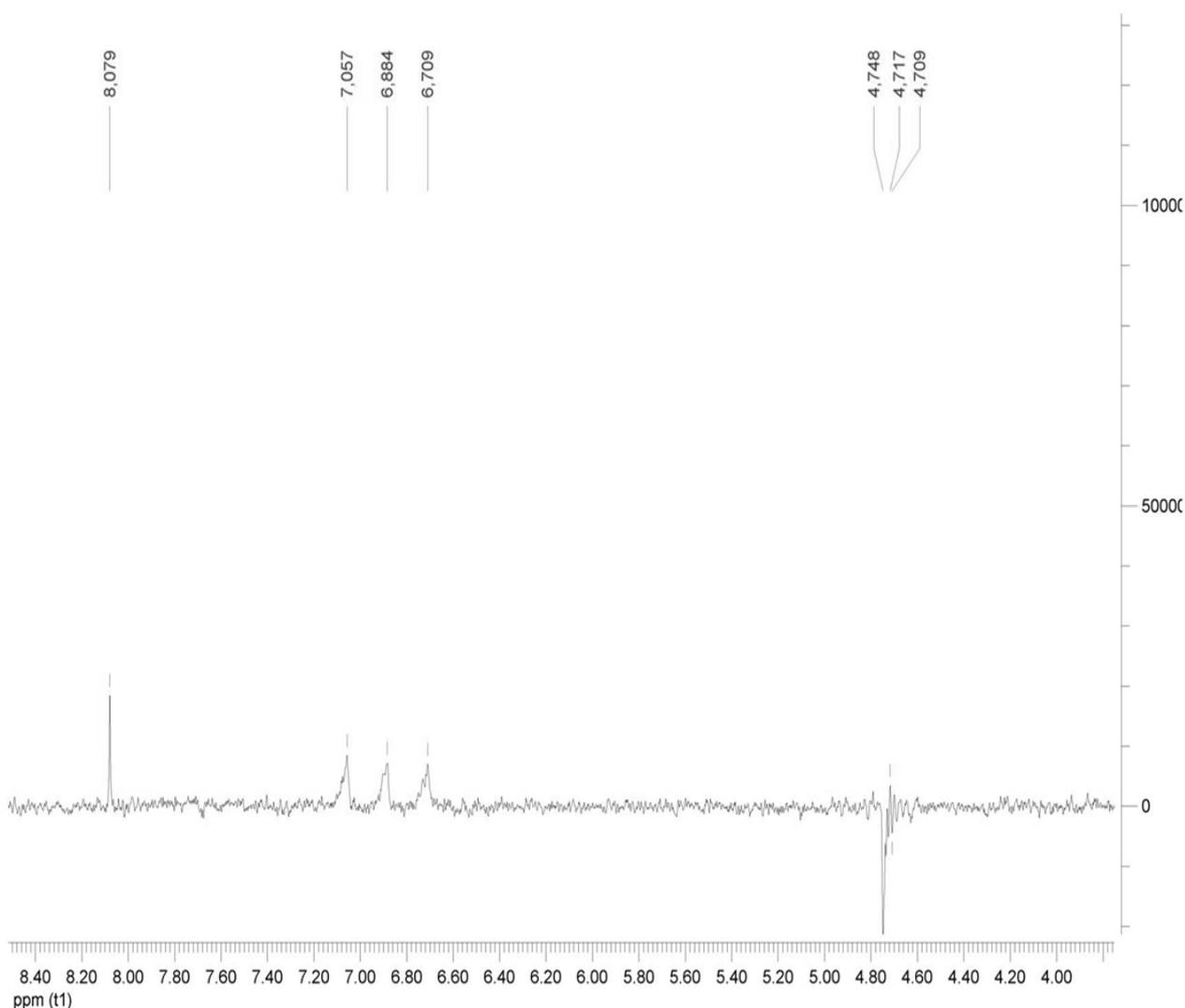


Рис. 3.2.1. ^1H ЯМР-спектр продуктов окисления азобензола.

Сигнал протона фенольной группы смещен в область слабого поля, что вызвано протолитическим взаимодействием с молекулами воды. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что в качестве главных органических продуктов электроокисления в анолите образуются полифенольные соединения и их концентрация невелика.

3.2.3. Определение степени минерализации азобензола при помощи УФ-спектроскопии

С практической точки зрения важно подобрать время электролиза таким образом, чтобы степень минерализации была максимальной. С этой целью были записаны спектры в УФ-области (рис. 3.2.2) в пробах анолита, соответствующим разным временам электролиза. Органические продукты электроокисления, представленные, в основном, полифенолами, интенсивно поглощают в ультрафиолете, что позволяет следить за их концентрацией в растворе. С другой стороны, определенный оптимизм вселяет тот факт, что на хроматограмме продуктов электроокисления, записанной с ультрафиолетовым детектором, практически отсутствуют пики, соответствующие ароматическим органическим соединениям. Это связано с тем, что в процессе взаимодействия с активными формами кислорода, образующимися при электролизе, происходит глубокая деструкция молекул органического загрязнителя. Следующим этапом работы было определение промежутка времени, необходимого для обработки водных растворов, содержащих азобензол, с целью достижения по возможности большей степени минерализации.

Для исходного раствора в области длин волн 200-300 нм поглощение было невелико, что связано с небольшим поглощением азобензола в ультрафиолете. Наблюдаются небольшие максимумы в ближнем ультрафиолете и в видимой области спектра, вызывающие желтую окраску раствора, содержащего азобензол.

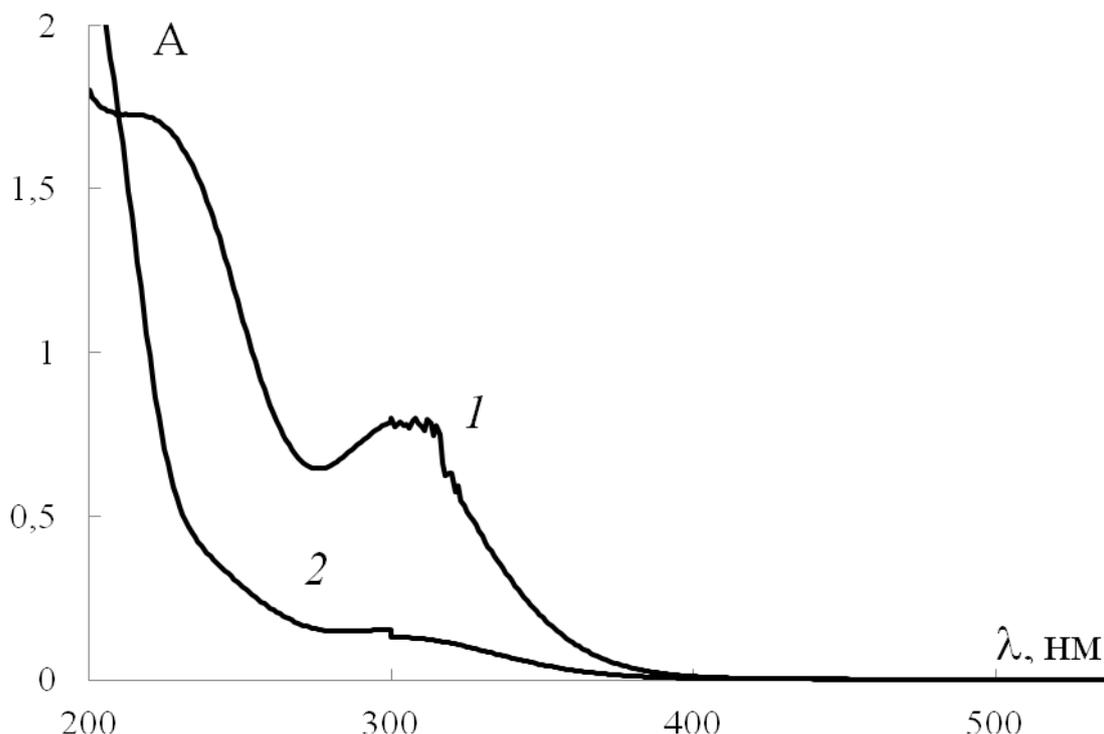


Рис. 3.2.2. Спектры поглощения раствора азобензола в 0.1 М H_2SO_4 после электрохимической обработки на Pt/Ti-аноде: 1 – после 15 мин электролиза (раствор разбавлен в 10 раз), 2 – после 30 мин электролиза. Гальваностатический режим электролиза: $I = 1 \text{ А}$, $V_{\text{ан}} = 0.1 \text{ л}$, $S_{\text{ан}} = 2 \text{ см}^2$. Толщина поглощающего слоя 0.2 см.

После проведения электролиза поглощение в УФ-области резко возросло: пробу пришлось разбавлять в 10 раз. Это соответствует образованию фенольных соединений, обладающих высоким коэффициентом молярного поглощения в ультрафиолете (действительно, согласно литературным данным, ϵ возрастает от ~ 10 (азобензол) до ~ 2000 (фенольные соединения)). Однако после 30 минут электролиза поглощение в УФ-области снова становится низким. На спектрах можно увидеть лишь полосу, лежащую в дальнем ультрафиолете с максимумом, лежащем вне области получения спектра. По-видимому, эта полоса соответствует активным формам кислорода сгенерированным в рабочем растворе при электролизе азобензола.

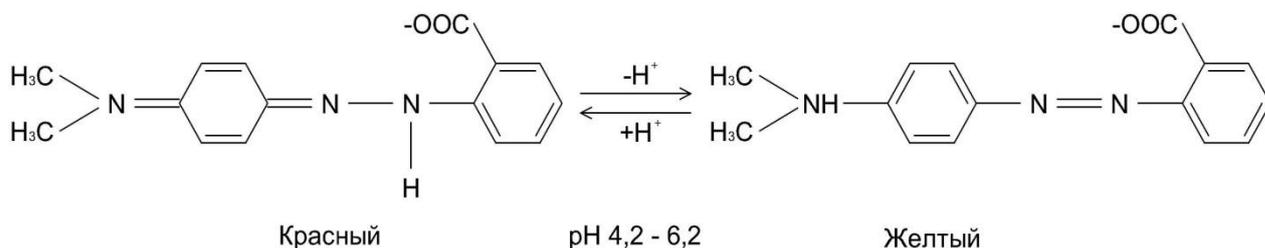
Поскольку на исследуемых анодах продуктов окислительной конденсации органических соединений обнаружено не было, остается предположить, что в процессе электролиза произошла глубокая деструкция молекул азосоединения с образованием неорганических продуктов. Этот вывод, в принципе, согласуется с результатами работы [104]. В цитируемой работе высокая степень минерализации сточных вод, содержащих азокрасители, достигалась генерированием реагента Фентона в процессе электролиза. Нами было показано, что аналогичные результаты могут быть получены и в результате разрушения молекул азокрасителя активными формами кислорода, образующимися на нерастворимых анодах [107].

3.3. Применение электродеструкции для обезвреживания жидкофазных отходов, содержащих азокрасители

Обнаруженный факт высокой степени минерализации азобензола в результате его окисления активными формами кислорода, генерируемыми на инертных анодах, открывает широкие перспективы для очистки жидкофазных отходов текстильной и анилиноокрасочной промышленности. Однако закономерности окисления азокрасителей могут, в принципе, быть совершенно другими. По этой причине было необходимо исследовать продукты анодного окисления для ряда красителей.

3.3.1. Электродеструкция Метилового красного

В работе была предпринята попытка электрохимического окисления красителя метилового красного на Pt/Ti-аноде [108]. В отличие от азобензола, метиловый красный участвует в протолитическом равновесии:



В нейтральной и щелочной средах обесцвечивание красителя происходит слишком медленно, что не перспективно для обработки стоков. При электролизе кислого раствора (0.1 М H₂SO₄) происходило достаточно быстрое исчезновение окраски метилового красного. Однако необходимо отметить, что в кислой среде происходит протонирование молекулы азосоединения, сопровождающееся образованием хиноидной структуры красного цвета. Следовательно, фактически происходило окисление протонированной формы азокрасителя, в молекуле которой присутствуют только электроноакцепторные группы. Собственных токов электроокисления метилового красного на поляризационных кривых зафиксировано не было, что заставляет предположить взаимодействие молекул метилового красного с

активными формами кислорода, генерируемыми на аноде, которое приводит к окислению органического соединения.

Анолит после проведения электролиза был проанализирован (рис. 3.3.1). В целом, количество органических соединений в растворе было относительно небольшим (рис. 3.3.1а).

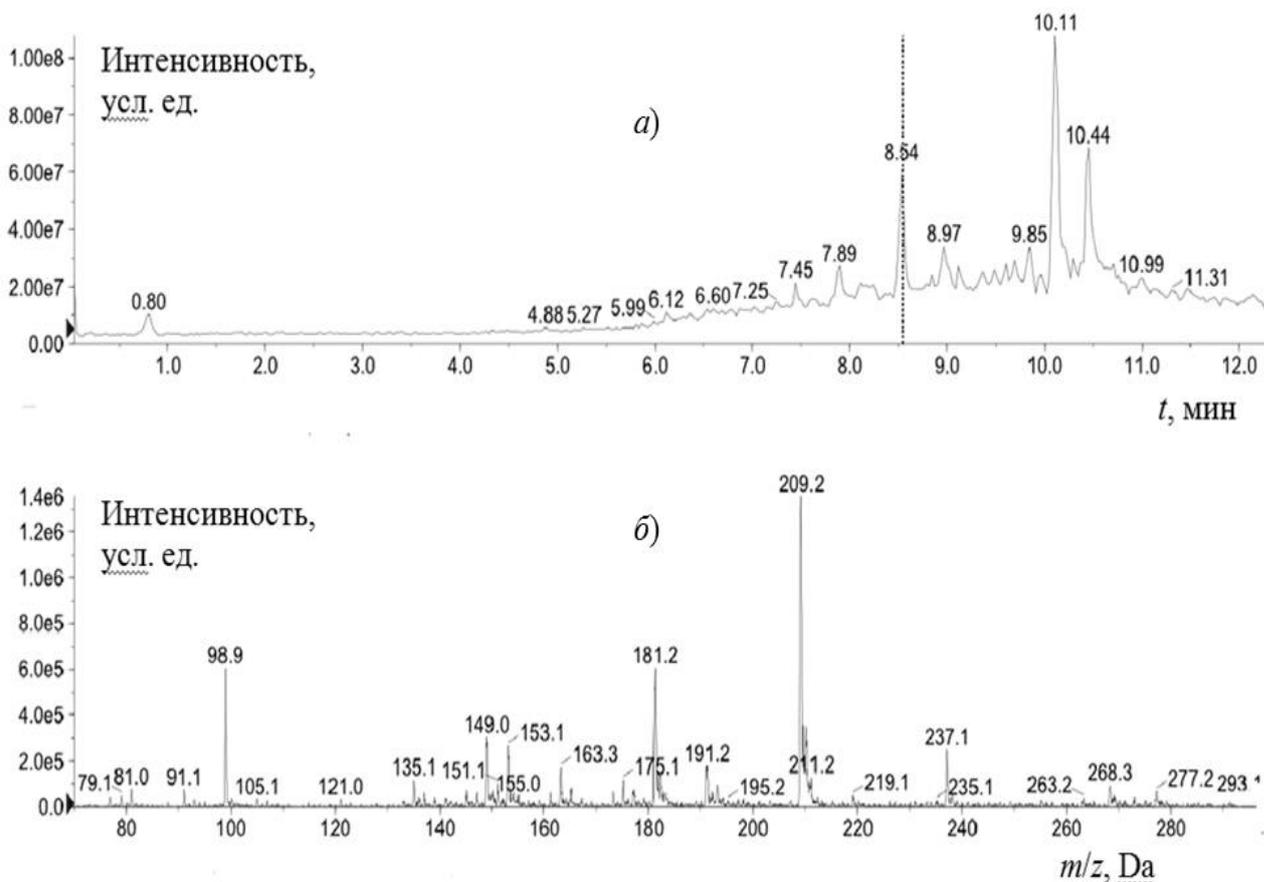


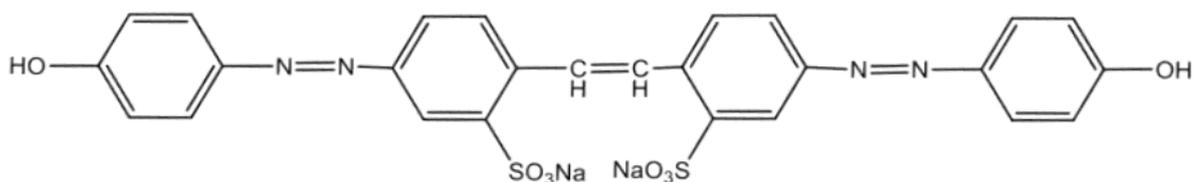
Рис. 3.3.1. Хроматограмма анолита с масс-спектральным детектором после 30 мин электрохимической обработки раствора, содержащего 0.1 г/л метилового красного в 0.1 М H_2SO_4 . Анод – Pt/Ti, $i = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{ан}} = 0.1 \text{ л}$ (а) и масс-спектр типичного продукта окисления (б, $t_R = 8.54 \text{ мин}$).

На масс-спектрах соединений (рис. 3.3.1б) регистрируется разница масс 28 между пиками основных осколочных ионов (пары 181 и 209; 209 и 237). Это может соответствовать частице CO, образование которой характерно для фрагментации фенольных соединений. Следовательно, можно предположить, что органическими продуктами окисления метилового красного, как и

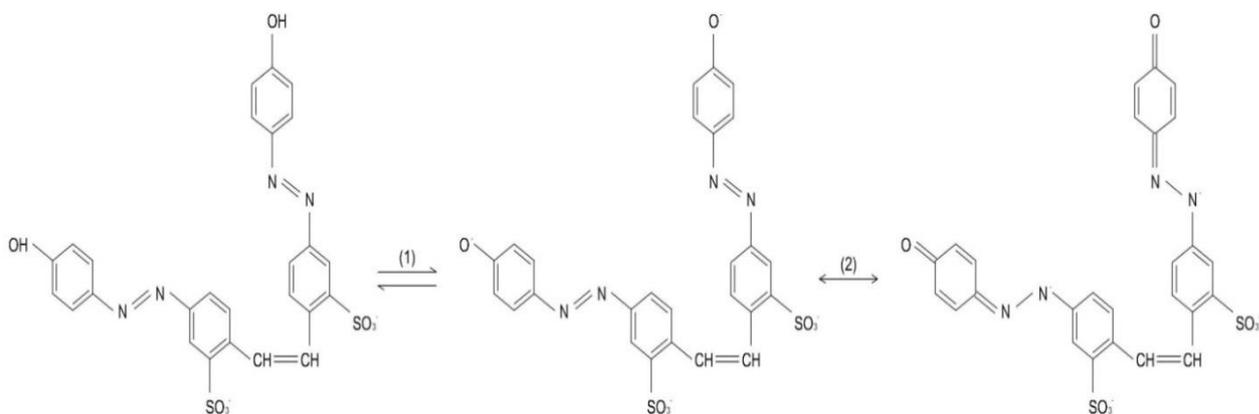
азобензола, являются полифенольные соединения. Следует также отметить, что масса молекулярного иона (237) меньше по сравнению с молярной массой самого азокрасителя, что свидетельствует о том, что при окислении происходит достаточно глубокая деструкция его молекулы.

3.3.2. Электродеструкция Бриллиантового желтого

Эффективность электроокисления азосоединений может быть повышена при введении в их молекулы электронодонорных групп. В данной работе такая попытка была предпринята для окисления бриллиантового желтого (6,6'-(этен-1,2-диил)бис(3-((4-гидроксифенил)дiazенил)бензолсульфоната натрия)). Молекула этого красителя изображена ниже:



Видно, что молекула бриллиантового желтого содержит донорные OH-группы, а также сульфогруппы, придающие растворимость в воде. Бриллиантовый желтый участвует в протолитических равновесиях:



Однако согласно [105] первая константа депротонирования равна $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-9}$, значение второй константы, очевидно, еще ниже. По этой причине депротонированные формы бриллиантового желтого существуют только в щелочных растворах.

Так как молекула Бриллиантового желтого содержит фенильные группы, которые при воздействии щелочной среды переходят в фенолят-ионы, являющиеся сильными π -донорами электронов, было обнаружено, что эффективное обесцвечивание бриллиантового желтого возможно не только в кислых растворах, но и в слабощелочных средах при $\text{pH} = 12$, когда электропроводности раствора, подвергаемого очистке, ещё достаточно для проведения электролиза. Это очень важно с технологической точки зрения, т.к. существенно облегчает обработку стоков. Дополнительное введение кислоты требует ее дальнейшей нейтрализации, что приводит к сильному засолению воды. В данном случае таких проблем можно избежать.

Для получения надежной информации о кинетике электроокисления бриллиантового желтого исследования были проведены в растворах содержащих 0.01 М NaOH. В этих условиях полученная на Pt/Ti-аноде кривая состоит из двух участков. В области достаточно низких потенциалов анода ($E < 1,1$ В, о.в.э.) протекает собственная реакция окисления азокрасителя. (Рис. 3.3.2.) Достаточно быстро достигается предельный ток этого процесса. Согласно результатам, полученным при помощи вращающегося дискового электрода, предельный ток имеет недиффузионный характер, его величина практически не зависит от гидродинамического режима электролиза. Скорее всего, этот предельный ток адсорбционный; его появление связано с адсорбцией азокрасителя и (или) продуктов его электроокисления на Pt/Ti-аноде.

Согласно данным хромато-масс-спектрометрии при окислении в этой области потенциалов не происходит глубокой деструкции молекулы азокрасителя. Спектр основного продукта окисления приведен на рис. 3.3.3.

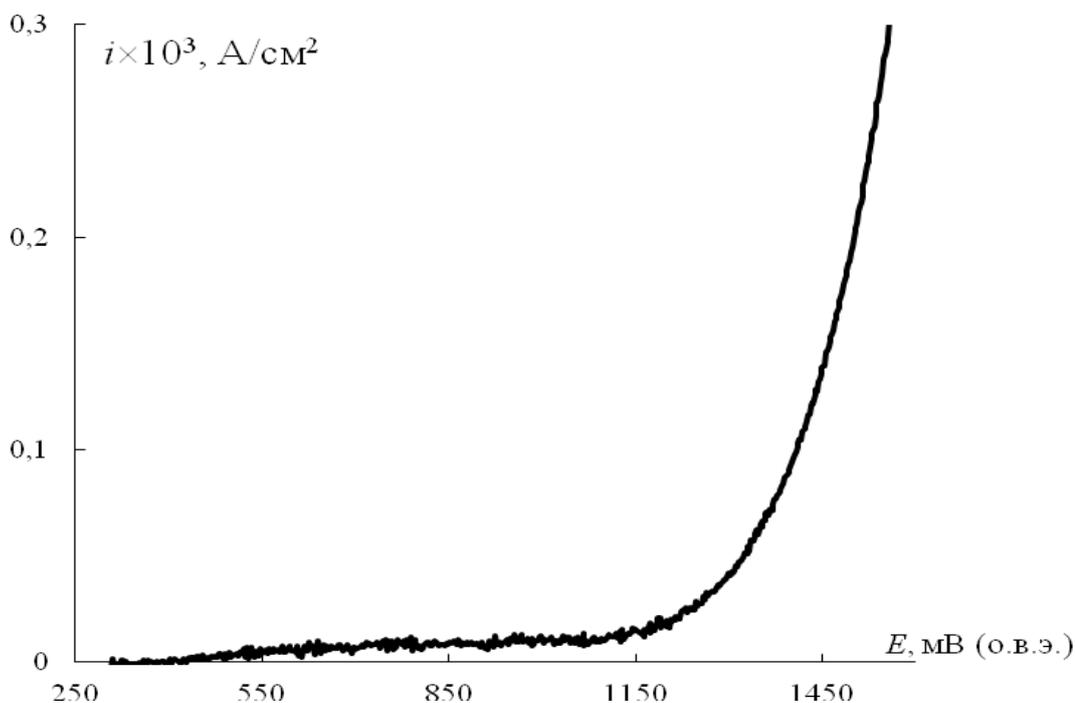


Рис. 3.3.2. Поляризационная кривая окисления раствора, содержащего 0.1 г/л бриллиантового желтого при $\text{pH} = 12.0$ на Pt/Ti-аноде, скорость развертки: $v = 2 \text{ мВ/с}$.

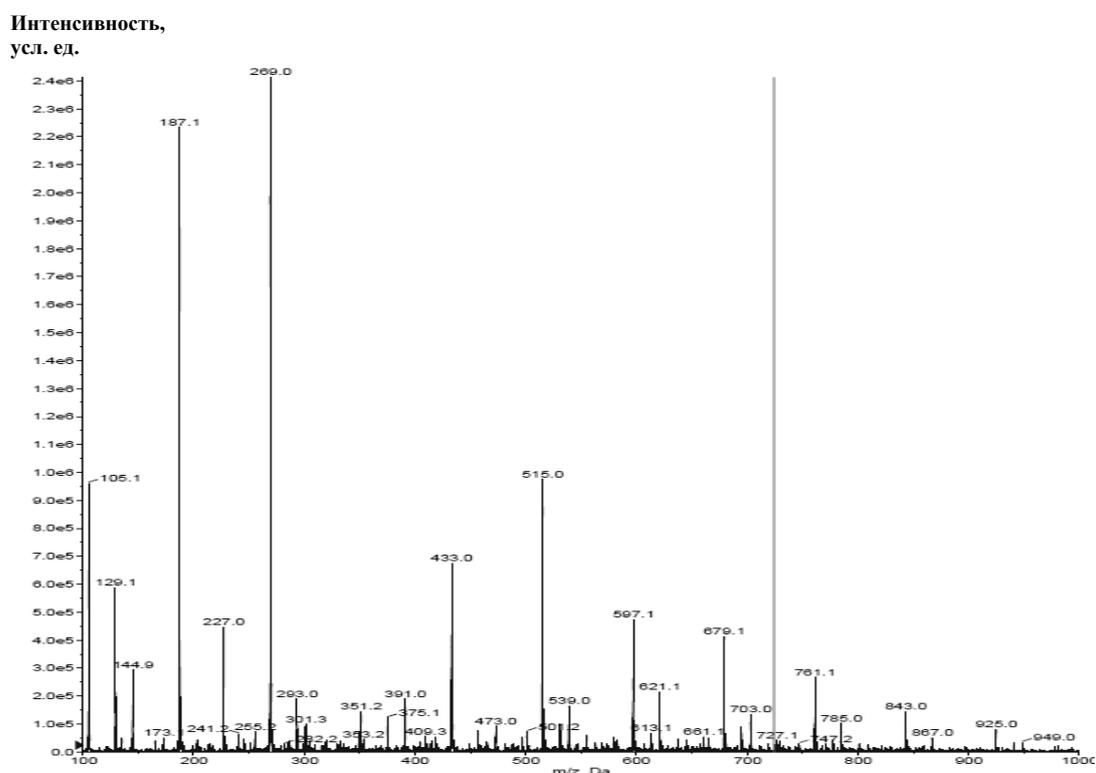


Рис. 3.3.3. Масс-спектр преобладающего продукта электроокисления бриллиантового желтого при $E = 0.8 \text{ В}$. Время проведения электролиза – 1 час.

Как видно из масс спектра, продукт электроокисления имеет достаточно большую молекулярную массу, т.е. в процессе электролиза не происходит разрыва $-N=N-$ связей. Четко видна нейтральная потеря массы в 82 Da (515-433; 597-515; 679-597 и т.д.). Это свидетельствует о последовательном отщеплении при протекании реакций фрагментации фрагмента C_5H_8N , что соответствует ароматическим полифенолам, в бензольных кольцах которых присутствуют $OH-$ и $-N=N-$ заместители. В процессе фрагментации молекулы разрывается связь азот-азот [66] и удаляется молекула CO . В результате происходит отщепление фрагмента C_5H_8N . Следовательно, при мягком окислении азосоединения, вероятно, происходит внедрение гидроксильных групп в систему бензольных колец без разрыва связи азот-азот.

В области более положительных потенциалов основным механизмом окисления красителя, по-видимому, является химическое взаимодействие с активными формами кислорода, генерируемыми на аноде. Происходит очень быстрое обесцвечивание азосоединения. Интенсивности пиков на хроматограмме невелики, что позволяет предположить высокую степень минерализации азокрасителя. Масс-спектр преобладающего соединения приведен на рис. 3.3.4.

Видно, что при электролизе происходит глубокая деструкция молекулы азокрасителя, разрываются связи азот-азот. Нейтральная потеря массы 28 (283–255) соответствует удалению молекулы CO , что также позволяет считать, что это соединение имеет фенольную природу. По-видимому, это один из промежуточных продуктов окисления, в дальнейшем происходит разрушение его молекулы до простейших неорганических веществ.

Интенсивность,
усл. ед.

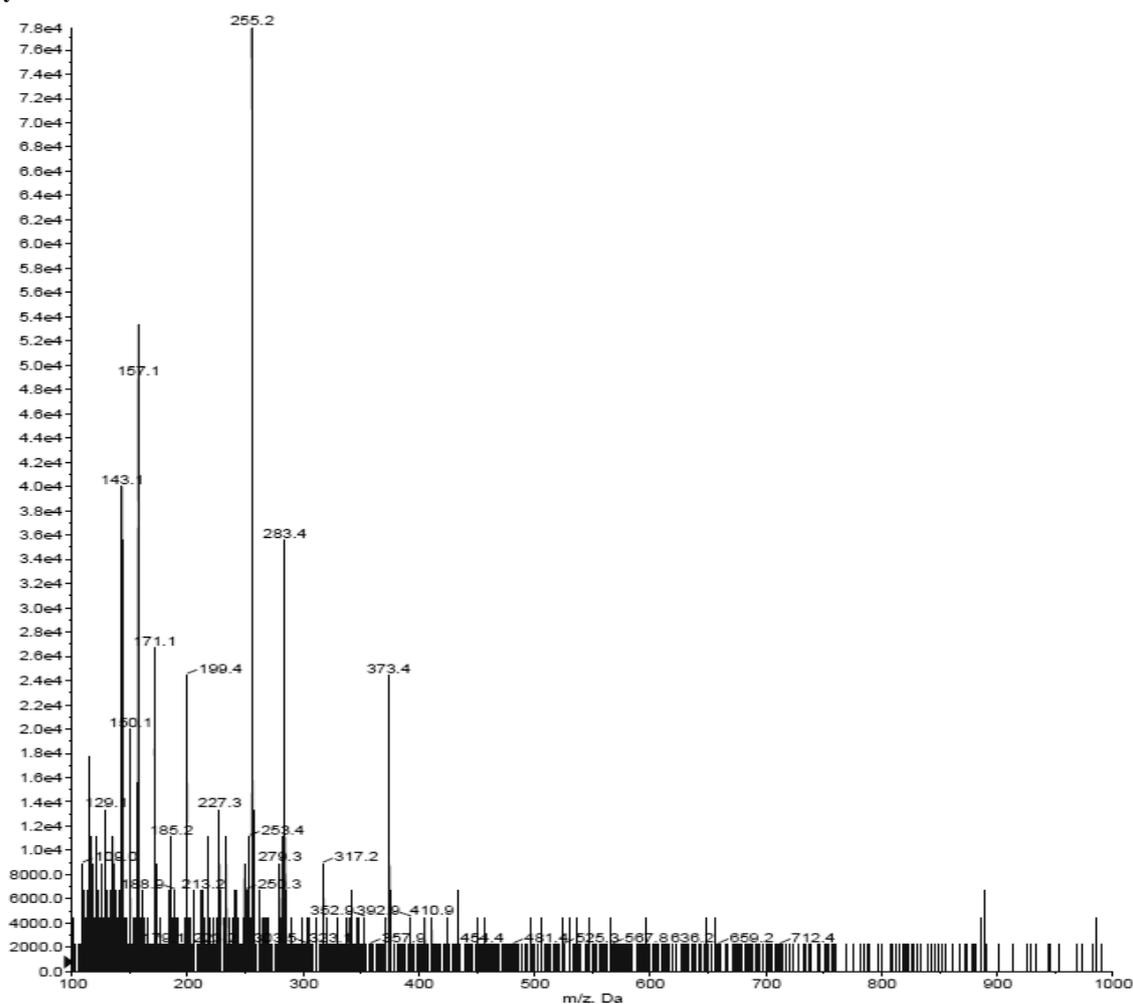
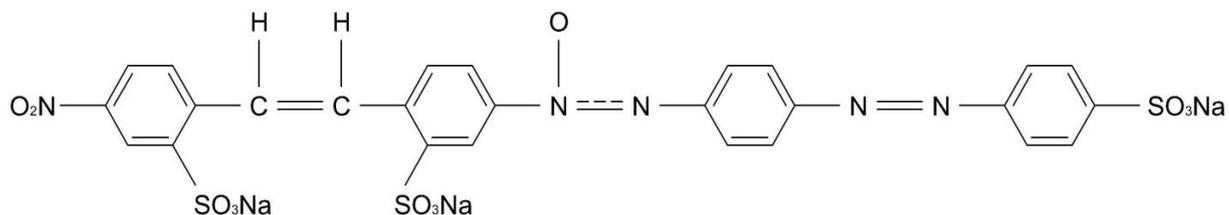


Рис. 3.3.4. Масс-спектр преобладающего продукта электроокисления бриллиантового желтого при $E = 1.2$ В. Время окисления – 5 минут.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что в случае присутствия в молекуле азосоединения электронодонорных групп процесс его электроокисления облегчается. На поляризационных кривых можно выделить область потенциалов, в которой происходит процесс собственного электроокисления азосоединения (активных форм кислорода при этих потенциалах в растворе практически нет). Однако глубокая деструкция молекулы азокрасителя происходит лишь в результате ее взаимодействия с активными формами кислорода при достаточно положительных потенциалах анода.

3.3.3. Электродеструкция Оранжевого 2Ж.

Дополнительное изучение окисления азокрасителей проводили на примере Оранжевого 2Ж [100], имеющего следующую структурную формулу:



Такой выбор красителя был продиктован тем, что он достаточно широко используется в технологических процессах крашения. Кроме того, в исследованной области кислотности данное соединение не претерпевает кислотно-основных превращений, что облегчает интерпретацию получаемых результатов.

По сравнению с азобензолом, молекула Оранжевого 2Ж характеризуется наличием нескольких сильных акцепторных групп.

Собственных токов электроокисления Оранжевого 2Ж на поляризационных кривых зафиксировано не было (Рис. 3.3.5).

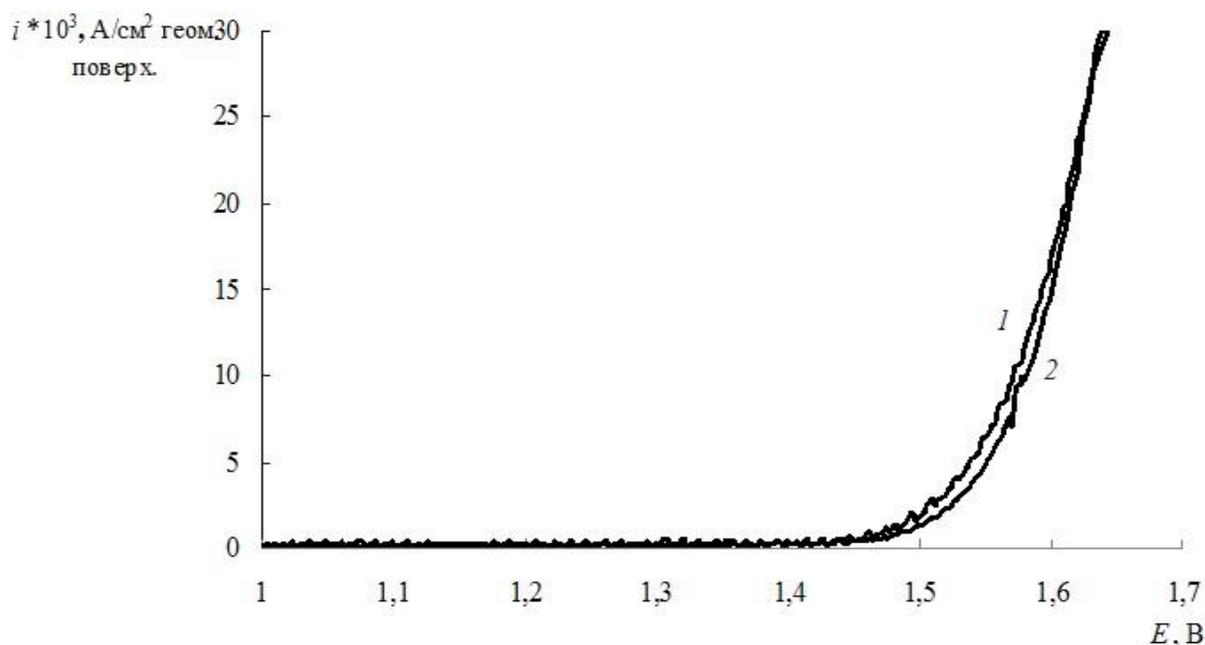


Рис. 3.3.5. Поляризационные кривые в растворе, содержащем (кривая 1, $c = 0.1$ мг/л) и не содержащем (кривая 2, фоновый раствор 0.5 моль/л H_2SO_4) краситель Оранжевый 2Ж. Скорость развертки: $v = 2$ мВ/с.

Окисление молекулы оранжевого 2Ж происходит в результате взаимодействия с активными формами кислорода, количество которых коррелирует с потенциалом анода при выделении кислорода. По этой причине скорость электроокисления уменьшалась в ряду $PbO_2 > Pt/Ti > ОРТА$, как и для индивидуального азобензола.

Исчезновение окраски красителя, вызванное окислением его молекул реакционноспособными формами кислорода, образующимися на Pt/Ti-аноде, в кислом растворе (0.1 М H_2SO_4) происходило через ~ 1 час после начала электролиза. В то время как на PbO_2 -электроде исчезновение окраски красителя в том же растворе наблюдалось через 15 минут после начала электролиза. После электролиза раствор содержал относительно небольшое количество органических веществ (рис. 3.3.6а).

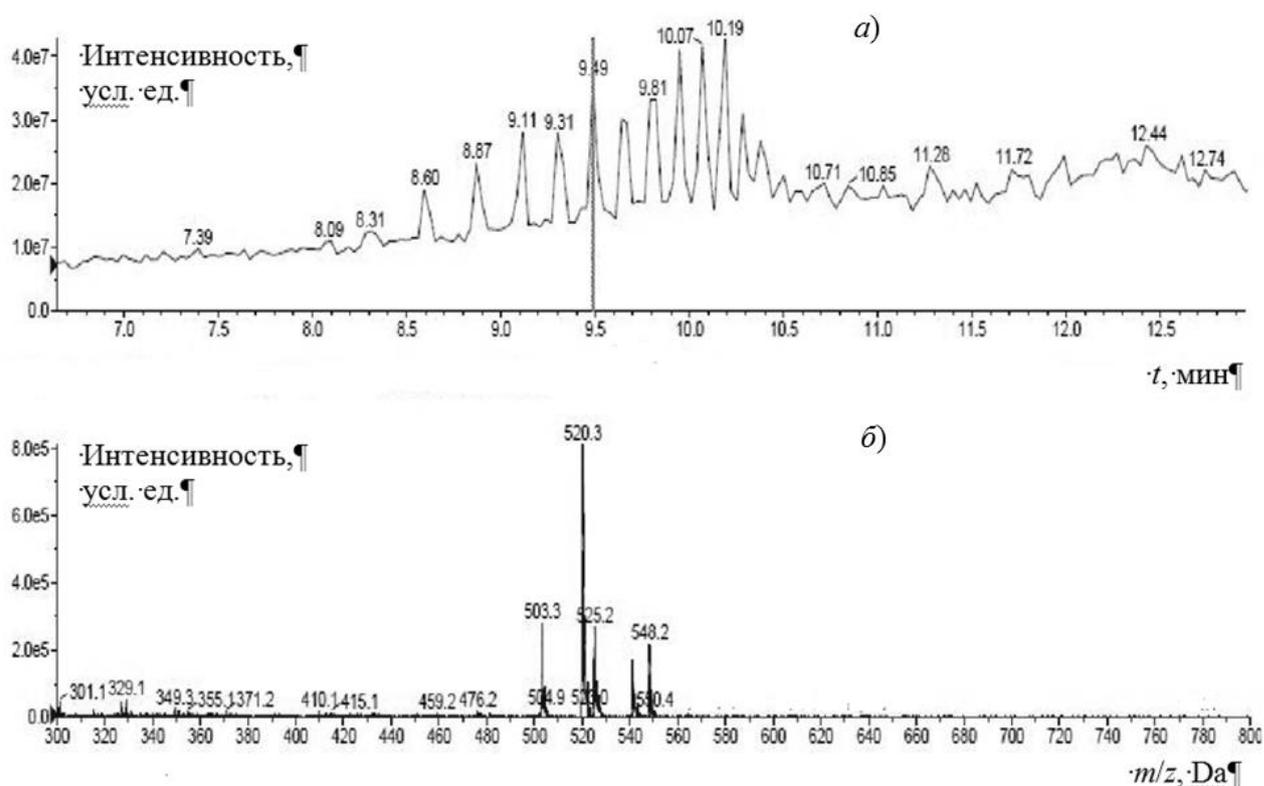


Рис. 3.3.6. Хроматограмма анолита с масс-спектральным детектором после 15 мин обработки раствора, содержащего 0.1 г/л красителя Оранжевого 2Ж в 0.1 М H_2SO_4 . Анод – PbO_2 , $i = 0.5 A/cm^2$, $V_{ан} = 0.1 л$ (а) и масс-спектр типичного продукта окисления (б, $t_R = 9.49$ мин).

Относительные молекулярные массы их молекулярных ионов были меньше по сравнению с относительной молекулярной массой самого Оранжевого 2Ж (рис. 3.3.6б). Следовательно, при электроокислении происходила деструкция молекул азосоединения. Судя по массам осколочных ионов, среди органических продуктов окисления снова были зафиксированы полифенольные соединения.

В отличие от азокрасителя метилового красного, для Оранжевого 2Ж оказалось возможным добиться исчезновения окраски раствора не только в кислой, но и в щелочной среде (0.1 М NaOH). Однако этот процесс происходил в течение гораздо большего времени, чем при электролизе кислых растворов: потребовалось ~ 1 час для обесцвечивания раствора на PbO₂-электроде.

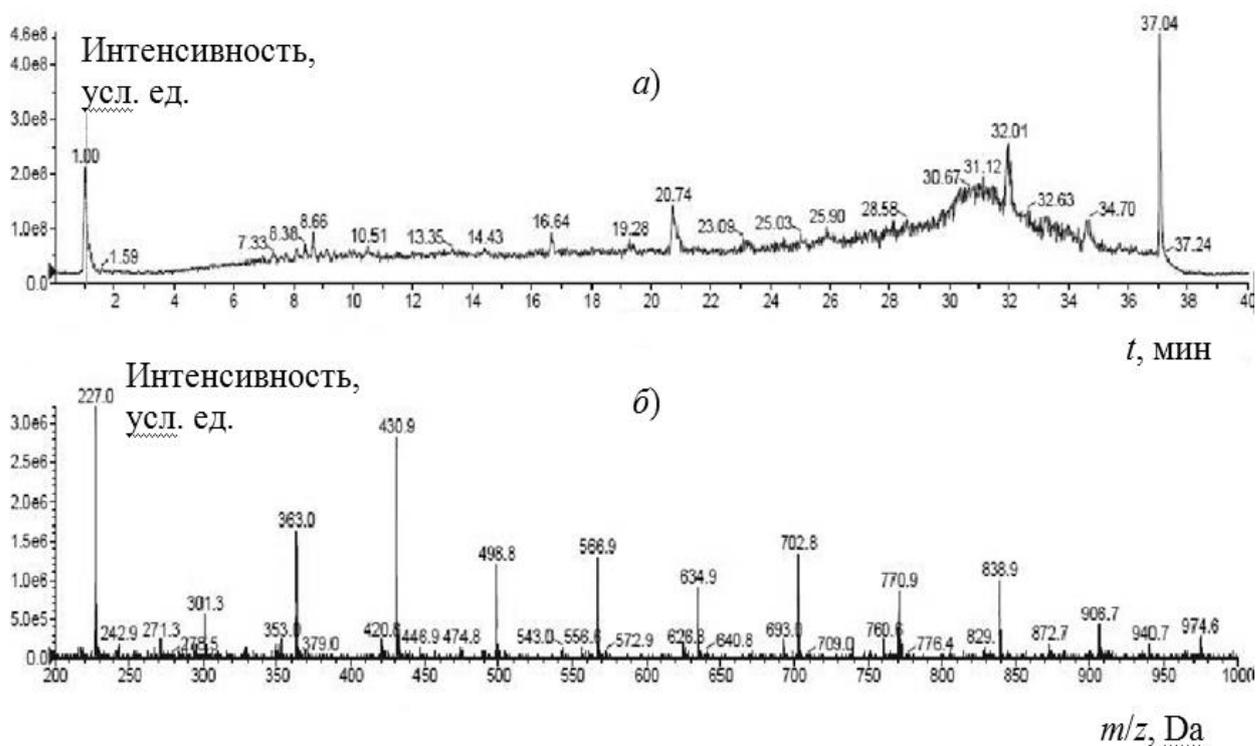


Рис. 3.3.7. Хроматограмма анолита с масс-спектральным детектором после 1 часа обработки раствора, содержащего 0.1 г/л Оранжевого 2Ж в 0.1 М NaOH. Анод – PbO₂, $i = 0.5 \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{ан}} = 0.1 \text{ л}$ (а) и масс-спектр типичного продукта окисления (б, $t_{\text{R}} = 1.00 \text{ мин}$).

В анолите было обнаружено гораздо большее, по сравнению с кислыми растворами, количество органических соединений, интенсивность пиков на хроматограмме достигает $5 \cdot 10^8$ усл. ед. (рис. 3.3.7а), тогда как в кислом растворе она не превышала $4 \cdot 10^7$ усл. ед. (рис. 3.3.6а). Согласно масс-спектрам (рис. 3.3.7б), продукты окисления обладали большими значениями молекулярных масс, превышающими молекулярную массу самого Оранжевого 2Ж.

Возможно, что при окислении в щелочной среде происходили процессы окислительной конденсации. Идентификация продуктов электроокисления в щелочных средах будет проведена в ходе дальнейших исследований, пока это представляет лишь академический интерес, поскольку само окисление в этих условиях происходит очень медленно и не приводит к разрушению молекул органических соединений.

ГЛАВА 4. Анодное поведение поверхностно-активных веществ

4.1. Влияние природы ПАВ на процесс электрохимической очистки жидкофазных отходов

Разнообразные типы поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются в современной гальванотехнике в растворах для обезжиривания деталей перед нанесением покрытий и в гальванических ваннах. Таким образом, в гальванических производствах эти вещества неизбежно попадают в стоки, что создает проблему их утилизации. Перспективным способом обезвреживания таких жидкофазных отходов может стать их электрохимическая обработка. В частности, молекулы поверхностно-активных веществ в ряде случаев могут быть эффективно окислены на аноде до нетоксичных продуктов. С другой стороны, ПАВ оказывают положительное влияние на процессы водоочистки.

Однако для рационального управления процессом электрохимической обработки стоков необходима информация об электрохимическом поведении поверхностно-активных веществ на инертных (малорастворимых) анодах в анодной области потенциалов. Зачастую такая информация отсутствует в научно-технической литературе, что затрудняет оценку перспективности применения электродеструкции для обезвреживания промышленных стоков гальванических производств. По этой причине исследования, связанные с изучением анодного поведения широкого круга ПАВ, относящихся к различным типам (неионогенные, катионные, анионные), следует признать актуальными.

Целью данной работы было исследование влияния природы ПАВ на электрохимические процессы, в первую очередь анодного поведения поверхностно-активных веществ различных классов (неионогенные, катионные, анионные) на оксидных анодах (ОРТА). Для исследований были выбраны наиболее часто встречающиеся в современных гальванических производствах вещества.

4.1.1. Окисление неионогенных ПАВ

В кислых растворах при pH 2.0 введение неионогенного поверхностно-активного вещества АЛМ-10 не приводило к сколь-нибудь заметному изменению хода анодной поляризационной кривой на ОРТА (рис. 4.1.1., кривые 1 и 2).

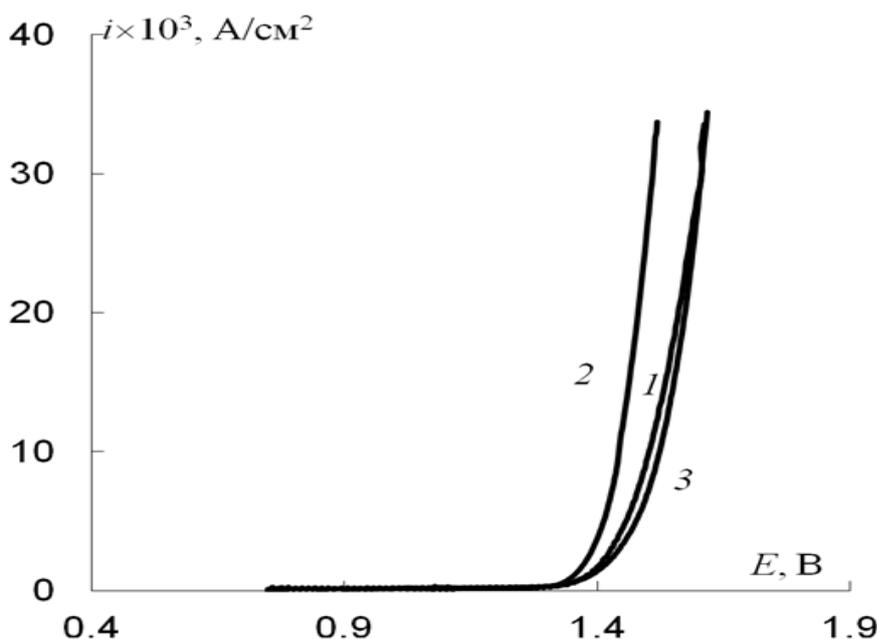
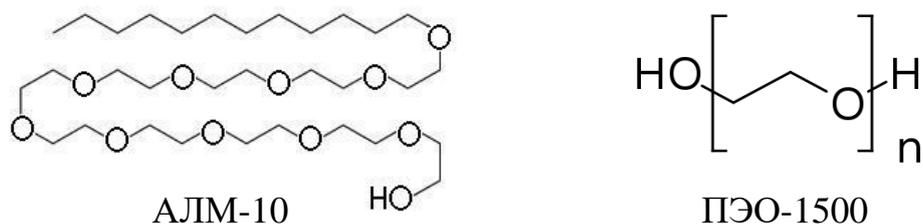


Рис. 4.1.1. Поляризационные кривые окисления неионогенных ПАВ при pH = 2.0 на ОРТА, $c_{\text{ПАВ}} = 0.1$ г/л, $v = 2$ мВ/с. Раствор содержал следующие поверхностно-активные вещества: 1– АЛМ-10, 2– ПЭО-1500, 3 - фоновая кривая.

В то же время в присутствии ПЭО-1500 происходит существенное смещение анодной поляризационной кривой в сторону менее положительных потенциалов. Маловероятно, что такое изменение хода поляризационной кривой связано с катализом реакции электрохимического выделения кислорода, поэтому, по-видимому, следует признать, что увеличение анодных токов при $E > 1.3 В$, вызванное введением ПАВ в раствор, связано с его анодным окислением, протекающим совместно с электрохимическим выделением кислорода.

Более легкую окисляемость ПЭО-1500 по сравнению с АЛМ-10 можно объяснить большим количеством гидроксильных групп в его молекуле:



Поскольку в кислых растворах не происходило окисления АЛМ-10, для оптимизации условий очистки стоков от неионогенных ПАВ была предпринята попытка анодного окисления в щелочных средах. При рН 12.0 на анодных поляризационных кривых удалось выделить область потенциалов, в которой происходит только электроокисление ПАВ, а выделения кислорода еще не наблюдается (0.7 ÷ 1.3 В, рис. 4.1.2.).

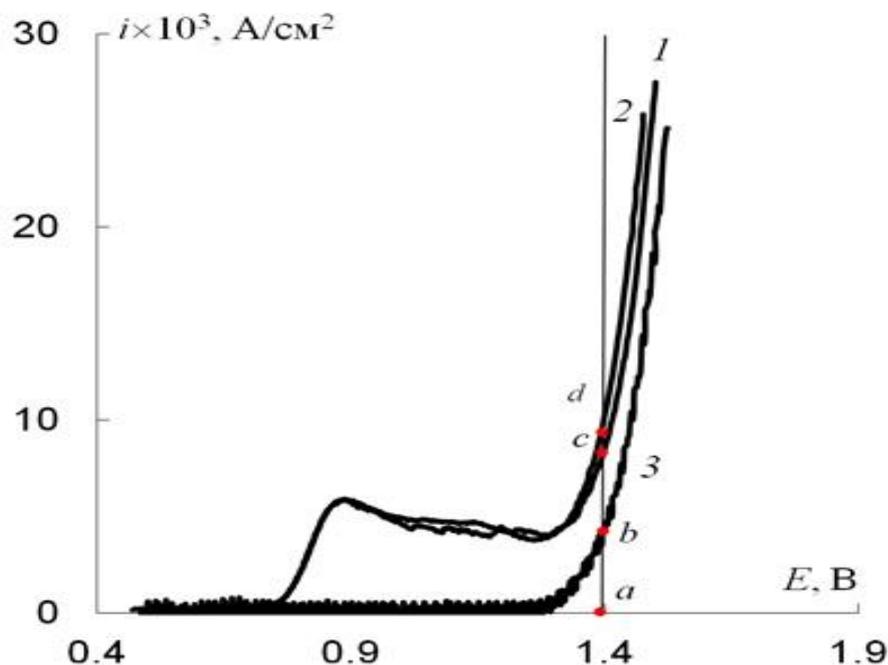


Рис. 4.1.2. Поляризационные кривые окисления неионогенных ПАВ при рН = 12.0 на ОРТА, $c_{\text{пав}} = 0.1$ г/л, $v = 2$ мВ/с. Раствор содержал следующие поверхностно-активные вещества: 1 – АЛМ-10, 2 – ПЭО-1500, 3 – фоновая кривая.

При проведении электролиза в потенциостатическом режиме при $E = 1.0$ В происходило уменьшение концентрации как АЛМ–10, так и ПЭО–1500 в растворе. Следовательно, появление анодных токов в обсуждаемой области потенциалов действительно вызвано электроокислением поверхностно-активных веществ.

Для определения природы предельного тока, наблюдавшегося на вольтамперных кривых, были проведены эксперименты по определению влияния гидродинамических условий электролиза на процесс электроокисления поверхностно-активных веществ (рис. 4.1.3).

Из полученных данных видно, что при интенсификации перемешивания токи, соответствующие площадке предельного тока увеличиваются, однако зависимость, построенная в координатах уравнения Левича, не аппроксимируется в начало координат. Полученный результат свидетельствует о том, что электроокисление обсуждаемых веществ не происходит с чисто диффузионным контролем. Полученный вид зависимостей характерен для процессов, протекающих с диффузионно-адсорбционным контролем. Интенсификация гидродинамического режима в этом случае приводит не только к облегчению массопереноса, но и к частичному механическому удалению адсорбированных молекул ПАВ с поверхности электрода.

Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на уменьшение рН на 10 единиц (рис. 4.1.1 и 4.1.2) потенциал электрохимического выделения кислорода сместился к менее положительным значениям только на 0.1 В (при $i = 0.10$ А/см²), хотя равновесный потенциал кислородной реакции понижается гораздо в большей степени (на ~0,59 В). По-видимому, это вызвано тем, что в процессе электрохимического выделения кислорода происходит сильное подкисление приэлектродного слоя, что приводит к значительному уменьшению рН прианодной области. Вследствие этого скорость электроокисления ПАВ снижается, о чем свидетельствует «сближение» кривых 1 и 2 с кривой 3 на рис. 4.1.2.

Как было показано выше, кислые растворы не являются оптимальными для электроокисления неионогенных ПАВ. Обнаруженный эффект накладывает определенные ограничения на скорость электроокисления поверхностно-активных веществ (рис. 4.1.2). Действительно, если в первом приближении принять, что скорость электрохимического выделения кислорода не зависит от присутствия ПАВ в растворе, то ток этого процесса при $E = 1.4$ В равен отрезку ab . Тогда скорость окисления АЛМ–10 при этом потенциале равна отрезку bc , а скорость окисления ПЭО–1500 – отрезку bd ; эти величины относительно невелики, эффект от дополнительного перемешивания, вызванного выделением кислорода, отсутствует.

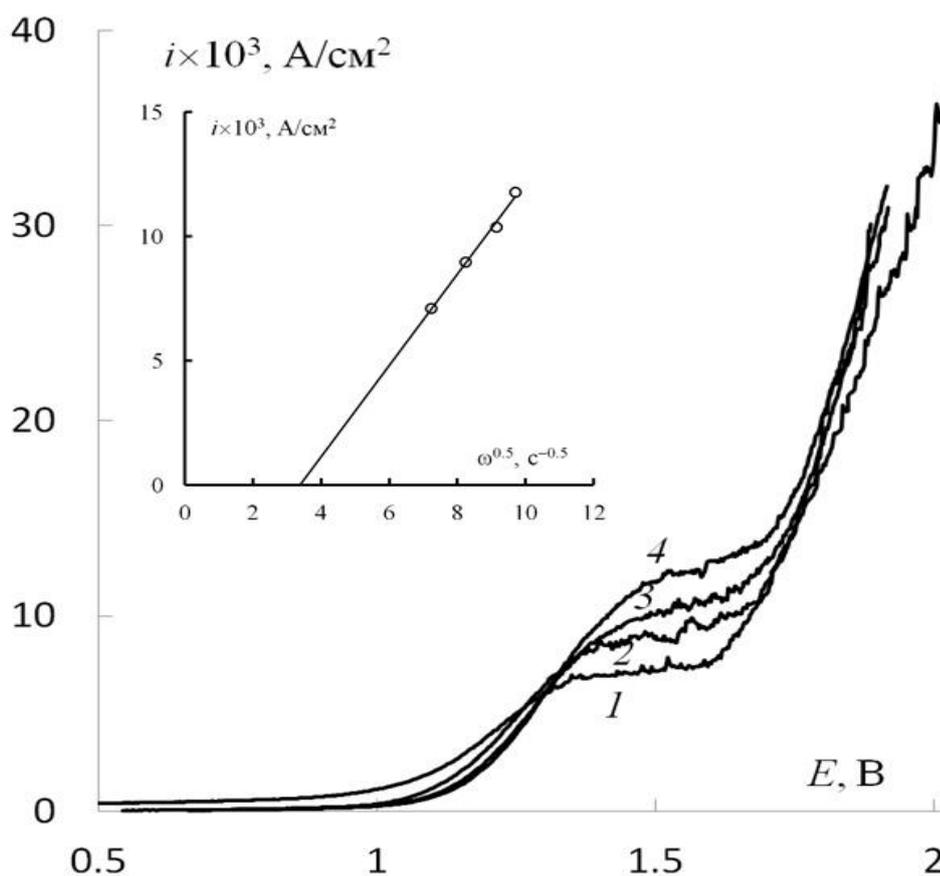


Рис. 4.1.3. Поляризационные кривые в растворе, содержащем 0.1 г/л ПЭО–1500, при $\text{pH} = 12.0$ на Pt вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Скорость вращения ВДЭ (об/мин): 1– 500, 2– 650, 3– 800, 4– 950. На врезке – зависимость предельной плотности тока от угловой скорости вращения ВДЭ.

Для того, чтобы избежать значительного подкисления прианодной области, было решено увеличить концентрацию щелочи в исследуемых растворах до $\text{pH} = 14.0$ (рис. 4.1.4).

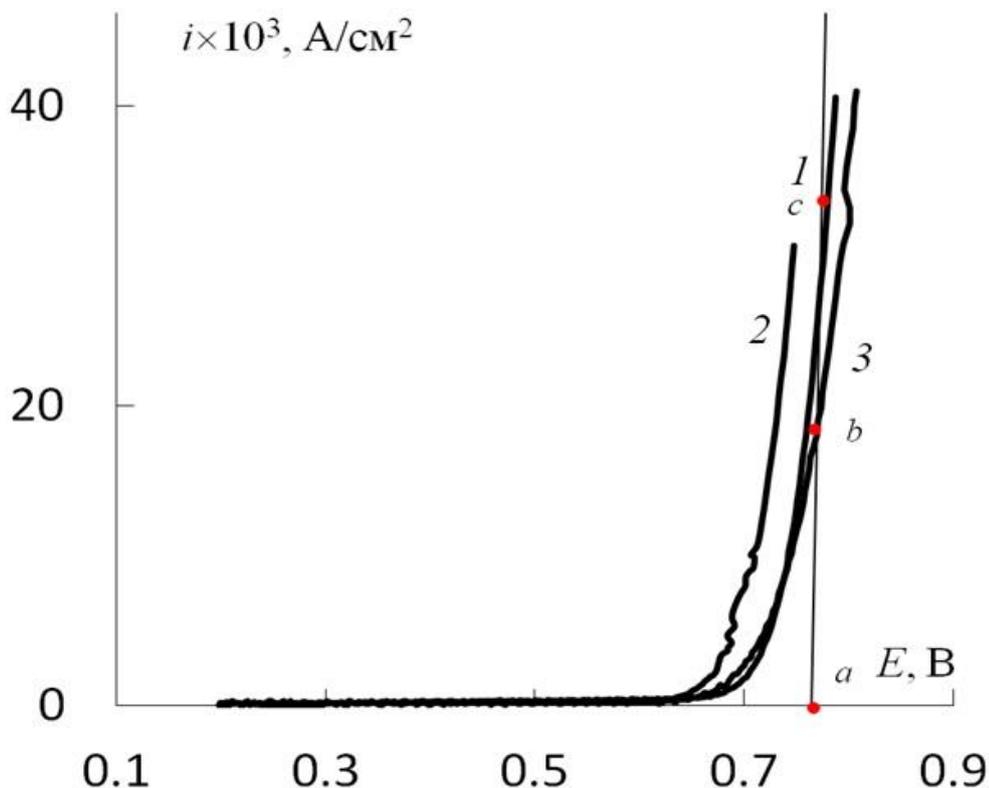


Рис. 4.1.4. Поляризационные кривые окисления неионогенных ПАВ при $\text{pH} = 14.0$ на ОРТА, $c_{\text{пав}} = 0.1$ г/л, $v = 2$ мВ/с. Раствор содержал следующие поверхностно-активные вещества: 1– АЛМ–10, 2– ПЭО–1500, 3 - фоновая кривая.

В этом случае потенциалы электрохимического выделения кислорода сместились в характерную для щелочных растворов область потенциалов. Окисление АЛМ-10 при $E = 0.74$ В происходит со значительной скоростью (отрезок bc на рис. 4.1.4). Окисление ПЭО–1500 происходит при менее положительных потенциалах, видно, что скорость этого процесса велика. Поскольку отмеченные токи окисления ПАВ выше по сравнению с $\text{pH} = 12.0$, можно сделать вывод о том, что нам удалось добиться интенсификации процесса за счет выделения кислорода. Действительно, с одной стороны,

дополнительное перемешивание раствора, вызванное выделением газа, улучшает условия массопереноса. С другой стороны, интенсивное выделение кислорода может «срывать» адсорбированные молекулы ПАВ с поверхности анода.

Суммируя результаты исследования электроокисления неионогенных ПАВ на ОРТА, можно сделать вывод, что этот процесс следует проводить в щелочных средах.

4.1.2. Окисление анионных ПАВ

Окисление сульфанола на ОРТА происходит как в кислых, так и в щелочных растворах, о чем свидетельствует сильное смещение анодных поляризационных кривых в сторону менее положительных потенциалов, зафиксированное как при $\text{pH} = 13.0$ (рис. 4.1.5), так и при $\text{pH} = 2.0$ (рис. 4.1.6). Однако окисление ПАВ происходит лишь совместно с электрохимическим выделением кислорода.

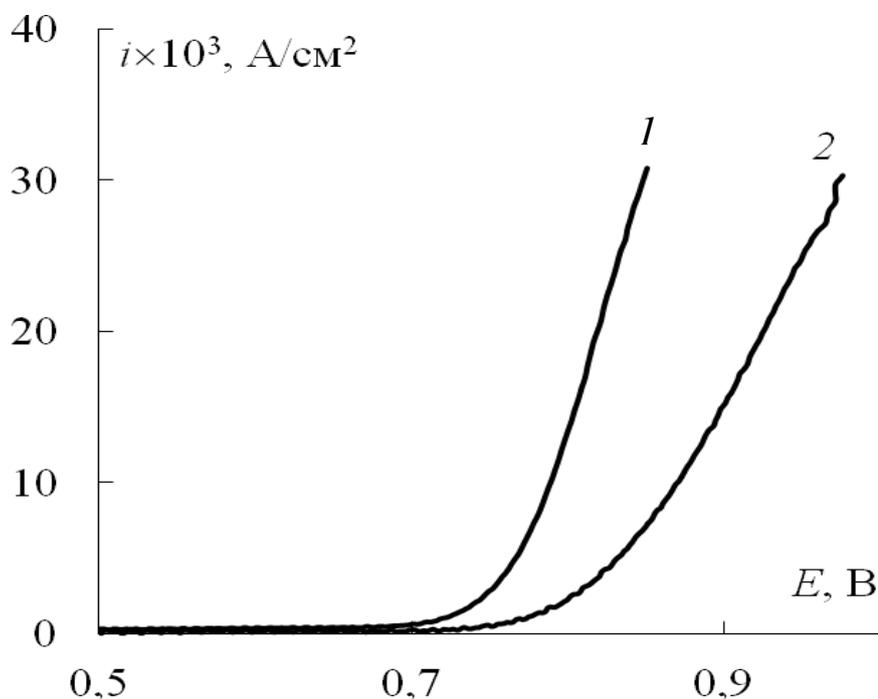


Рис. 4.1.5. Поляризационные кривые окисления сульфанола (0.01 г/л) при $\text{pH} = 13.0$ на ОРТА, $c_{\text{пав}} = 0.01$ г/л, $v = 2$ мВ/с: 1– раствор, содержащий сульфанола, 2– фоновою кривою.

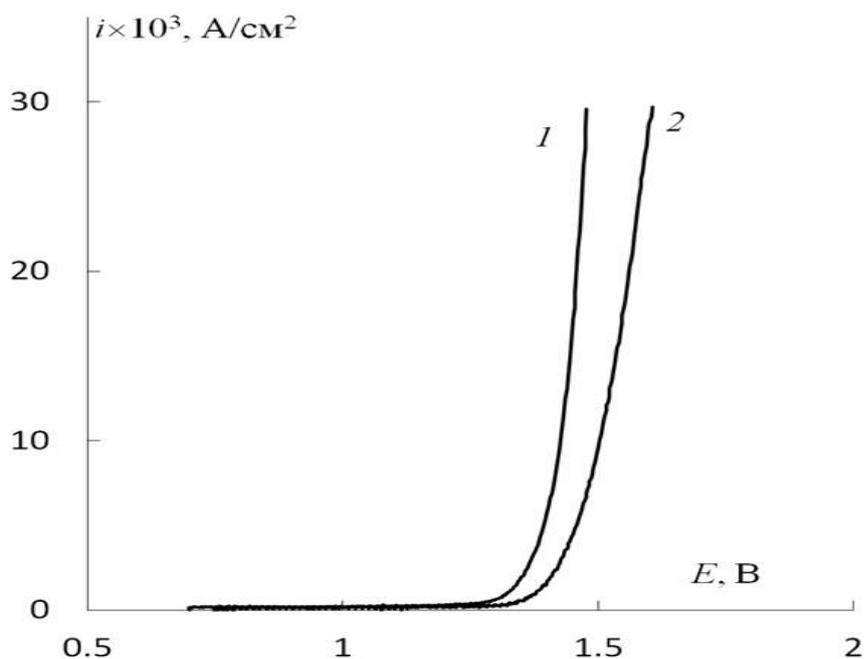


Рис. 4.1.6. Поляризационные кривые окисления сульфанола (0.01 г/л) при рН = 2.0 на ОРТА, $c_{\text{ПАВ}} = 0.01$ г/л, $v = 2$ мВ/с: 1– раствор, содержащий сульфанол, 2– фоновая кривая.

Высказано предположение, что в подобных системах электроокисление анионного ПАВ происходит активными формами кислорода, генерируемыми на аноде (например, OH^\bullet) [92]. Анализ растворов после электролиза показал уменьшение концентрации сульфанола в обоих исследованных случаях. Следовательно, электроокисление анионных ПАВ, подобных сульфанола, можно провести в широком интервале значений рН.

По-видимому [91], при электроокислении сульфанола происходит образование ароматических кислот или их солей в зависимости от среды раствора. Таким образом, электроокисление можно считать приемлемым методом для обработки жидкофазных отходов, содержащих анионные поверхностно-активные вещества. Вообще говоря, окислительная деструкция анионных ПАВ происходит достаточно легко, что согласуется с результатами работы [94,106] по окислительной обработке сточных вод, содержащих анионные ПАВ, кислородом и озоном.

4.1.3. Окисление катионных ПАВ

Анализ поляризационных кривых как в кислых (рис. 4.1.7), так и в щелочных (рис. 4.1.8) растворах показал, что введение катинола в раствор практически не влияет на ход поляризационных кривых.

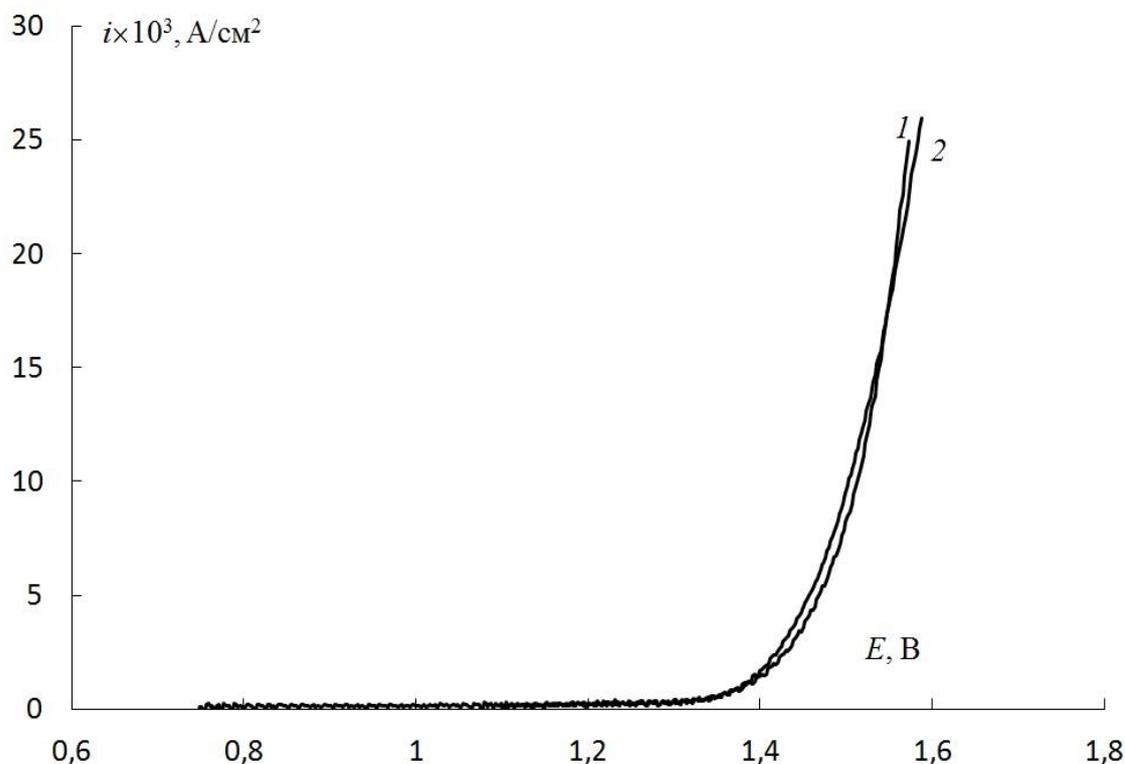


Рис. 4.1.7. Поляризационные кривые окисления катинола (0.1 г/л) при $\text{pH} = 2.0$ на ОРТА, $c_{\text{ПАВ}} = 0.1 \text{ г/л}$, $\nu = 2 \text{ мВ/с}$: 1– раствор, содержащий катинол, 2– фоновая кривая.

Электрохимического окисления поверхностно-активных веществ в этих условиях не происходит. Однако остается возможность окисления катинола активными формами кислорода, образующимися на аноде, по вторичной химической реакции. Однако количество активных форм кислорода, образующихся на ОРТА, невелико, что связано с относительно небольшим значением потенциала, устанавливающегося на ОРТА при электролизе. Химический анализ раствора показал, что концентрация катинола практически не меняется в процессе электролиза.

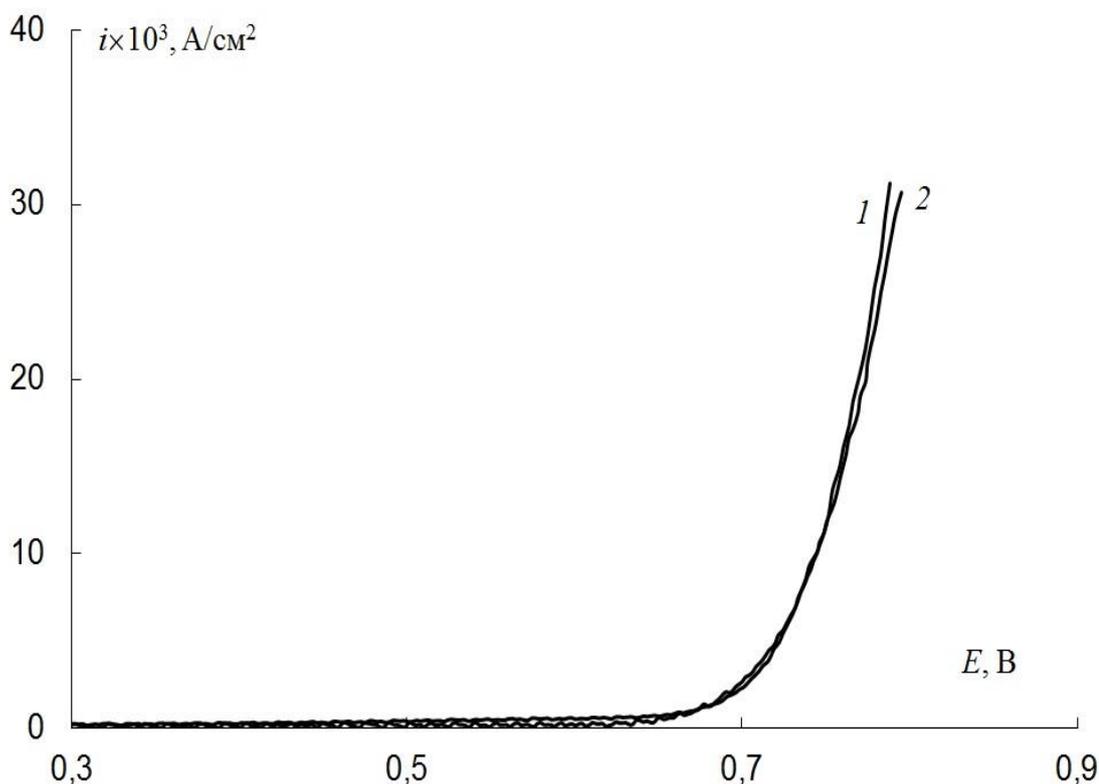


Рис. 4.1.8. Поляризационные кривые окисления катинола (0.1 г/л) при рН = 14.0 на ОРТА, $c_{\text{пав}} = 0.1$ г/л, $v = 2$ мВ/с: 1– раствор, содержащий катинол, 2– фоновая кривая.

Для того чтобы увеличить концентрацию активных форм кислорода в растворе была предпринята попытка заменить ОРТА на аноды из платинированного титана, выделение кислорода на которых происходит при более положительных потенциалах. Однако такая попытка не привела к положительному результату: наблюдалось сильное ингибирование анодной реакции выделения кислорода, по-видимому, вызванное адсорбцией катинола на поверхности платины, что приводило к резкому увеличению напряжения на электролизере (рис. 4.1.9).

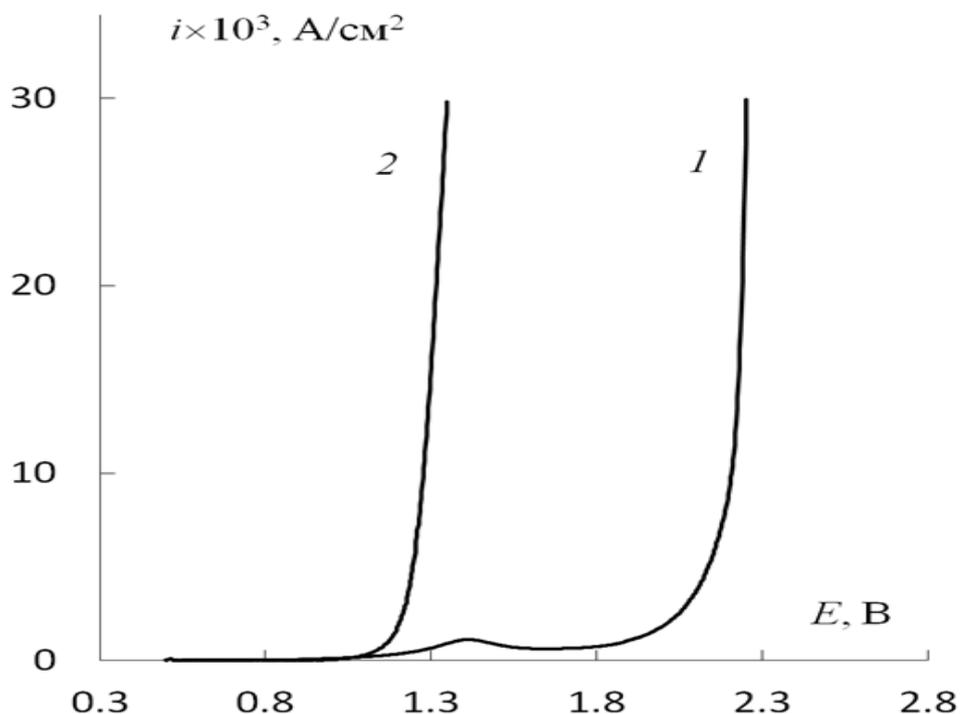


Рис. 4.1.9. Поляризационные кривые окисления катинола (0.1 г/л) при $\text{pH} = 13.0$ на Pt/Ti, $c_{\text{ПАВ}} = 0.01$ г/л, $\nu = 2$ мВ/с: 1– раствор, содержащий катинол, 2– фоновая кривая.

Такой результат нельзя признать удовлетворительным. Следовательно, на настоящий момент времени нельзя рекомендовать ОРТА для электродеструкции ПАВ катионной природы. Возможно, что на анодах из диоксида свинца при электрохимической обработке будет проходить электродеструкция ПАВ выделяющимся озоном. Однако напряжение на электролизере с PbO_2 -анодами будет велико, что вызовет большой расход электроэнергии на обработку жидкофазных отходов. Необходимы дополнительные исследования для того, чтобы оценить возможность окисления катионных ПАВ в таких условиях.

В этой связи необходимо отметить, что в недавно опубликованной работе [95] было проведена электродеструкция трудноокисляемого ПАВ катионной природы. Однако реализация процесса потребовала введения в раствор хлорида натрия для генерации активных форм хлора. При их

взаимодействии с органическими веществами могут образоваться весьма токсичные хлорорганические производные, что следует учесть при разработке технологии обезвреживания ПАВ. На наш взгляд, более целесообразно окисление трудноокисляемых органических загрязнителей активными формами кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Восстановление азобензола на электродах, адсорбирующих $N_{ад}$, происходит в «водородной» области потенциалов, и, по-видимому, с участием $N_{адс}$. В качестве продуктов восстановления образуются изомерные бензидины и протонированная форма дигироазобензола. Из-за токсичности продуктов электрохимического восстановления данный метод нельзя рекомендовать для обработки жидкофазных отходов, содержащих азобензол.

2. Экспериментально была установлена возможность электроокисления азобензола, сопровождающаяся разрывом связи азот-азот и разрушением бензольных колец. В процессе электроокисления происходит практически полная минерализация азобензола. В качестве промежуточных органических продуктов электроокисления азобензола были обнаружены относительно малотоксичные полифенольные соединения, а также «следовые» количества нитробензола.

3. Электроокисление ряда азокрасителей, (Метилового красного, Бриллиантового желтого, Оранжевого 2Ж) происходящее в результате их взаимодействия с активными формами кислорода, образующимися на аноде, возможно. Наиболее эффективно оно протекает в кислых растворах и часто приводит к большой степени минерализации органического загрязнителя. Среди органических продуктов электродеструкции преобладают относительно безвредные полифенольные соединения. Обнаружена корреляция между скоростью окисления трудноокисляемого азокрасителя оранжевого 2Ж и потенциалом анода при электролизе, показано, что для быстрого окисления оранжевого 2Ж целесообразно использовать PbO_2 -аноды.

4. Электрохимические методы могут быть применены для электроокисления анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ. Окисление неионогенных ПАВ, содержащих спиртовые гидроксильные группы, целесообразно проводить в слабощелочных растворах. Перемешивание раствора вызывает ускорение окисления

неионогенных ПАВ. Электроокисление сульфанола может быть проведено как в кислых, так и в щелочных растворах. Продуктами электроокисления АПАВ, по-видимому, являются ароматические кислоты и их соли, что приемлемо с точки зрения охраны окружающей среды.

5. Электродеструкция катиола во всем диапазоне рН протекает крайне медленно или не протекает вовсе, в связи с чем, на данном этапе нельзя рекомендовать метод электродеструкции, как способ очистки жидкофазных растворов, содержащих КПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electrochemistry for the Environment. / Ed. Ch. Comninellis. G. Chen. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 561 p.
2. Environmental Oriented Electrochemistry./ Ed. C.A.C. Sequeira. Elsevier Science B.V. 1994. 718 p.
3. C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro Electrochemical oxidation of organic pollutants for the waste - water treatment: direct and indirect processes. // Chem. Soc. Rev. 2006. V.35. P.1324–1340.
4. R.M. Serikawa, M. Isaka, Q.Su, T. Usui, T. Nashimura, H. Sato, X. Hamada Wet electrolytic oxidation of organic pollutants in wastewater treatment. // J. Appl. Electrochem. 2000. V.30. P.875–883.
5. Ch. Comninellis, A. Nerini Anodic oxidation of fenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. // J. Appl. Electrochem.1995. V.25. P.23–28.
6. Dioxins and Health. / Ed. A. Schecter. Springer Science+Business Media, LLC. 1994. 710 p.
7. Т.А. Харламова, З.М. Алиев, А.Б. Исаев Очистка сточных вод от красителей электролизом под давлением. // Изв.вузов. Химия и химич. технология. 2004. Т.47. С.56–58.
8. Д.С. Алиева Закономерности протекания электрохимических процессов в водных растворах толуола и ацетона под давлением кислорода. Автореферат дисс....канд. хим. наук. Махачкала. 2010.
9. Carlos Alberto Martínez-Huitle, Dayanne Chianca de Moura, Djalma Ribeiro da Silva Applicability of electrochemical oxidation process to the treatment of petrochemical effluents.// Chemical Engineering Transactions. 2014. V.47. P.373–378.
10. Rosa Alhel'ı Herrada, Alejandro Medel Federico, Manr'iquez Ignasi, Sir'es Erika Bustos Preparation of IrO₂-Ta₂O₅|Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of

hydrocarbons from water. // *Journal of Hazardous Materials*. 2016. V.319. P.102–110.

11. Lan-Huong Tran, Patrick Drogui, Guy Mercier, Jean-François Blais Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode.// *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V.164. P.1118–1129.

12. Г.В. Корниенко, Е.А. Орлина, Н.В. Чаенко, В.Л. Корниенко, Н.Г. Максимов 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*. 2014. Т.7. С.200–208.

13. T.N. Belhadj, A. Savall Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO₂ Anode. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P. 3427–3434.

14. Т.Н. Волгина, О.С. Кукурина, В.Т. Новиков Исследование деструкции фенола окислительным способом. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т.13. С.41–44.

15. Teodor Adrian Enache, Ana Maria Oliveira-Brett Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011. V.655. P.9–16.

16. J. L. N. Xavier, E.Ortega, J. Z. Ferreira, A. M. Bernardes, V. Pérez-Herranz An electrochemical Study of Phenol Oxidation in Acidic Medium. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V.6. P.622–636.

17. Sornambikai Sundaram, Senthil Kumar Annamalai Selective immobilization of hydroquinone on carbon nanotube modified electrode via phenol electro-oxidation method and its hydrazine electro-catalysis and *Escherichia coli* antibacterial activity. // *Electrochimica Acta*. 2012. V.62. P.207–2017.

18. D. Rajkumar, J. G. Kim, K. Palanivelu Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment. // Chem. Eng. Technol. 2005. V.28. P.98–105.
19. J.D. Rodgers, W. Jedral, N.J. Bunge Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols. // Environ. Sci. Technol. 1999. V.33. P.1453-1457.
20. Т.А. Харламова, Г.А. Тедорадзе Электрохимическое поведение фенолов. // Успехи химии. 1987. Т.56. С.29–49.
21. Ernst E. Ferg, Shawn Gouws, Basanda Pongom Electrochemical oxidation of phenol using a flow-through micro-porous lead dioxide/lead cell. // S. Afr. J. Chem. 2012. V.65. P.165–173.
22. Milica M. Gvozdrenović, Branimir Z. Jugović, Jasmina S. Stevanović, Tomislav Lj. Trišović, Branimir N. Grgur Electrochemical polymerization of aniline. in Electropolymerization / Ed. Dr. Ewa Schab-Balcerzak. 2011. Intech. Chapter 4. P.77–96.
23. А.Н. Рязанова, Т.Н. Волгина Исследование метода непрямого окисления анилина. // Ползуновский вестник. 2011. Т.4-1. С.95–97.
24. Chavalit Ratanatamskul¹, Nalinrut Masomboon, Ming-Chun Lu Application of fenton processes for degradation of aniline. in Pesticides in the modern world - pesticides use and management / Ed. Dr. Margarita Stoytcheva. 2011. Intech. Chapter 22. P.463–474.
25. Y.H. Chung, S.-M. Park Destruction of aniline by mediated electrochemical oxidation with Ce(IV) and Co(III) as mediators. // Journal of Applied Electrochemistry. 2000. V.30. P.685–691.
26. Milica Jović, Dalibor Stanković, Dragan Manojlović, Ivan Anđelković, Anđelija Milić, Biljana Dojčinović¹, Goran Roglić Study of the electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode. // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V.8. P.168–183.
27. Khalid Zakaria, Paul Andrew Christensen The Use of Ni/Sb–SnO₂-based membrane electrode assembly for electrochemical generation of ozone and

the decolourisation of reactive blue 50 dye solutions. // *Electrochimica Acta*. 2014. V.135. P.11–18.

28. M.M. Ahmed Electrochemical oxidation of acid yellow and acid violet dyes assisted by transition metal modified kaolin. // *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2008. V.26/6. P.547–557.

29. Mehmet A. Oturan, Ignasi Sires, Nihal Oturan, Stephanie Perocheau, Jean-Luc Laborde, Stephane Trevin Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008. V.624. P.329–332.

30. Zhihui Ai, Jinpo Li, Lizhi Zhang, Shuncheng Lee Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process. // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010. V.17. P.370–375.

31. Aimin Wang, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, Jiantuan Ge Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. // *Chemosphere*. 2004. V.55. P.1189–1196.

32. Lin Yue , Jianbo Guo , Jingliang Yang, Jing Lian, Xiao Luo, Xiangning Wang, Kaihong Wang, Li Wang Studies on the electrochemical degradation of Acid Orange II wastewater with cathodes modified by quinones.// *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. V.1391. P.1–7.

33. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина *Электрохимия. / Химия. Колос*. 2008. 672 с.

34. D. Stergiopoulos, K. Dermentzis, P. Giannakoudakis, S. Sotiropoulos Electrochemical decolorization and removal of indigo carmine textile dye from wastewater. // *Global NEST Journal*. 2014. V.16. P.499–506.

35. Joe L. Sadler, Allen J. Bard The Electrochemical reduction of aromatic azo compounds. // *Journal of the American Chemical Society*. 1968. V.90. P.1978–1989.

36. Pablo D. Astudillo Sanchez, Dennis H. Evans Effect of hydroxylic additives on the electrochemical reduction of some azobenzenes. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2010. V.638. P.84–90.
37. Gunter Grampp, Claudia Muresanu, Stephan Landgraf Solvent influence on the electrochemical reduction of photochemically generated *cis*-azobenzene. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005. V.582. P.171–178.
38. G. Klopman, N. Doddapaneni Electrochemical behavior of *Cis* and *Trans* azobenzenes.// The Journal of Physical Chemistry. 1974. V.78. P.1825–1828.
39. August Winkel, Heinz Siebert Die polarographische Untersuchung der *cis-trans*-Isomerie von Azoverbindungen. // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1941. V.74. P.670–675.
40. E. Laviron, Y. Mugnier A Study of the surface and volume electroreduction of *cis*- and *trans*-azobenzene in protic media. // J. Electroanal. Chem. 1980. V.111. P.337–344.
41. Charles R.Castor, John H. Saylor A Polarographic study of azobenzene. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V.75. P.1427–1429.
42. M. Fleischmann, I. N. Petrov, W. F. K. Wynne-Jones The Investigation of the kinetics of the electrode reactions of organic compounds by potentiostatic methods. // Proceedings of the first Australian conference of Electrochemistry. Pergamon press. 1965. P.500–518.
43. О.В. Лефёдова, М.В. Улитин, А.В. Барбов Научно-прикладные основы селективной гидрогенизации нитро- и азогрупп в соединениях ароматического ряда.// Журнал Российск. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. 2006. Т.3. С.123–131.
44. Zhang Yinxi, Mao Xinbiao, Ren Shuying, Ma Chunan Electrochemical reduction of nitrobenzene in ionic liquid BMImAc. // Chem. Res. Chin. Univ. 2014. V.30. P.293—296.
45. А.П. Томилов, С.Г. Майрановский, М. Я. Фиошин Электрохимия органических соединений. / Л.: Химия. 1968. 591 с.

46. T.M. Florence, F. J. Miller, H. E. Zittel Voltammetric determination of aluminum by oxidation of its Solochrome violet R. S. complex at the rotated pyrolytic graphite electrode. // *Analytical Chemistry*. 1966. V.38. P.1065–1067.
47. H.B. Shao, H.Z. Yu, G. J. Cheng, H. L. Zhang, Z.F. Liu Formation Kinetics and Electrochemical Behavior of an Azobenzene Self-Assembled Monolayer on a Gold Electrode.// *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. V.102. P.111–117
48. Elo Kibena, Uno Maeorg, Leonard Matisen, Priit Sulamagi, Kaido Tammeveski A study of glassy carbon electrodes modified with azobenzene derivatives. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012. V.686. P.46–53.
49. Wen-Wei Zhang, Xiao-Ming Ren, Hai-Fang Li, Jing-Li Xie, Chang-Sheng Lu, Yang Zou, Zhao-Ping Ni, and Qing-Jin Meng Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from different azobenzene self-assembled monolayers and sandwiches. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V.268. P.173–180.
50. Alf Eriksson Voltammetric properties of olsalazine sodium and some related compounds./ Fyris-Tryck AB. Uppsala. 2001. 38 p.
51. Andrea Burcinová, Karel Štulík, Věra Pacáková High-performance liquid chromatography of azobenzene derivatives with spectrophotometric and electrochemical detection.// *Journal of Chromatography*. 1987. V. 389. P. 397-407.
52. J. Dokić, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank Quantum Chemical Investigation of Thermal Cis to Trans Isomerization of Azobenzene Derivatives: Substituent Effects, Solvent Effects and Comparison to Experimental Data.// *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 6763–6773.
53. Zhongfan Liu, Chunxia Zhao, Ming Tang, and Shengmin Cai Electrochemistry of cis-Azobenzene Chromophore in Coulombically Linked Self-Assembled Monolayer–Langmuir–Blodgett Composite Monolayers.// *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100 . P. 17337–17344.
54. Prakash Kariyajjanavar, Narayana Jogttappa, Yanjerappa Arthoba Nayaka Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical Method.// *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V.190. P.952–961.

55. Milica Jović, Dalibor Stanković, Dragan Manojlović, Ivan Anđelković, Anđelija Milić, Biljana Dojčinović, Goran Roglić Study of the Electrochemical Oxidation of Reactive Textile Dyes Using Platinum Electrode.// Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V.8. P.168–183.
56. G.P. Gallios, I. Voinovschi, A. Voulgaropoulos Effect of electrolytes on the electrochemical oxidation of synthetic dyes.// Springer Science + Business Media B.V. 2010. P.169–176.
57. Hanaa S. El-Desoky, Mohamed M. Ghoneim, Raga El-Sheikh, Naglaa M. Zidan Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent.// Journal of Hazardous Materials. 2010. V.175. P.858–865.
58. M.S. Morsi, A.A. Al-Sarawy, W.A. Shehab El-Dein Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO₂ electrode.// Desalination and Water Treatment. 2011. V.26. P.301–308.
59. Marco Panizza, Giacomo Cerisola Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes.// Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V.75. P.95–101.
60. M.M. Ahmed Electrochemical Oxidation of Acid Yellow and Acid Violet Dyes Assisted by Transition Metal Modified Kaolin.// Portugaliae Electrochimica Acta. 2008. V.26/6. P.547–557
61. Babak A.A., Amadelli R., Battisti A.De, Fateev V.N. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/spe and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media.// Electrochimica Acta. 1994. V. 39. P. 1597–1602.
62. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М .Влияние поляризации и фторид-ионов на кинетику процесса озонирования в сильноокислых и нейтральных электролитах на электроде из диоксида свинца // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 284–288.
63. Wang Yu.-H., Chen Q.-Yu. Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation.// International Journal of Electrochemistry. 2013. P.1–7.
64. Tong Sh., Zhang T., Ma Ch. Oxygen Evolution Behavior of PTFE-F-

PbO₂ Electrode in H₂SO₄ Solution.// Chinese Journal of Chemical Engineering. 2008. V.16. P.885–889.

65. Cao J., Zhao H., Cao F., Zhang J. The influence of F⁻ doping on the activity of PbO₂ film electrodes in oxygen evolution reaction.// *Electrochimica Acta*. 2007. V.52. P.7870–7876.

66. Michal Holcápek, Katerína Volná, Dana Vaneřkova Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra.// *Dyes and Pigments*. 2007. V.75. P.156–165.

67. Andries P. Bruins, Lars O. G. Weidolf and Jack D. Henion Determination of Sulfonated Azo Dyes by Liquid Chromatography/Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry.// *Anal. Chem.* 1987. V.59. P.2647–2652.

68. María P. Elizalde-González, Uriel Arroyo-Abad, Esmeralda García-Díaz, Enric Brillas, Ignasi Sirés and Martín M. Dávila-Jiménez Formation of Sulfonyl Aromatic Alcohols by Electrolysis of a Bisazo Reactive Dye.// *Molecules* 2012. V.17. P.14377–14392.

69. P. Kariyajjanavar, J. Narayana, Y. A. Nayaka, M. Umanaik Electrochemical Degradation and Cyclic Voltammetric Studies of Textile Reactive Azo Dye Cibacron Navy WB.// *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2010, V.28(4). P.265–277.

70. Dayanne Chianca de Moura, Marco Antonio Quiroz, Djalma Ribeiro da Silva, Ricardo Salazar, Carlos Alberto Martínez-Huitle Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode.// *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2016. V.5. P.13–20.

71. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. / Москва: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2015. 401 [7] с.

72. В.А. Колесников, В.И. Ильин, Ю.И. Капустин, С.О. Вараксин, П.Н. Кисиленко, Г.А. Кокарев. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. / М.: Химия. 2007.

73. А.В. Колесников, В.В. Кузнецов, В.А. Колесников, Ю.И. Капустин Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля, цинка. // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т.49. С.3.

74. В.А. Колесников, Л.А. Крючкова, В.И. Ильин, А.В. Колесников Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т.23. С.55–62.

75. Т.А. Харламова, А.В. Колесников, О.В. Силос, А.Ф. Алафердов, Ю.В. Семенов, В.Ю. Жуков Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. // Ч.III. Электрокоагуляция. Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т.23. С.47–58.

76. H.G. Leu, Sh.H. Lin, T.M. Lin Enhanced electrochemical oxidation of anionic surfactants. // J. Env. Sci. and Health. 1998. V.33. P.681–699.

77. Ю.Ю. Лурье Аналитическая химия промышленных сточных вод. / М.: Химия. 1984. 448 с.

78. Н.А. Иванцова, О.Н. Шепелева Окислительная деструкция поверхностно-активных веществ. // Водоочистка. 2013. №2. С.27–31.

79. Н.С. Жмур Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России. / М.: Международный Дом Сотрудничества. 1997. 114 с.

80. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. / Под ред. проф. Исаева Л.К. Санкт-Петербург, Крисмас+. 1998. 896 с.

81. M. Panizza, D. Clematis, G. Cerisola Electrochemical Treatment of Poorly Biodegradable DPC Cationic Surfactant. // J. Environment. Chem. Ing. 2016. V.4. P.2692–2697.

82. G. Lissens, J. Pieters, M. Verhaege, L. Pinoy, W. Verstraete Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes // *Electrochimica Acta*. 2003. V.48. P.1655–1663.
83. В.А. Проскураков, Л.И. Шмидт Очистка сточных вод в химической промышленности./ Л.: Химия. 1977. 464 с.
84. А.А. Абрамзон, Г.М. Гаевой Поверхностно-активные вещества. / Л.: Химия. 1979. 376 с.
85. К.Р. Ланге Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение./ СПб.: Профессия. 2007. 240 с.
86. А.Б. Таубман, З.Н. Маркина Коллоидные поверхностно-активные вещества. / Москва. 1966. 199 с.
87. Isabelle Berlot, Pierre Labbe', and Jean-Claude Moutet Adsorption and electrochemical oxidation on carbon of micelle-forming cationic surfactants derived from pyrrole. // *Langmuir*. 2000. V.16. P.5814–5819.
88. Zhongni Wang, Feng Liu, Quanxuan Zhang, Xilian Wei, Dezhi Sun, Ganzuo Li, Gaoyong Zhang Adsorption kinetics of Brij 35 at air/solution interface. // *Indian Journal of Chemistry*. 2005. V.44A. P.2051–2054.
89. Thomas c Franklin, Stephen Gipson The Effect of cationic surfactant films on the electrochemical oxidation of inorganic anions. // *Surface Technology*. 1982. V.15. P.345–355.
90. Raymond A. Mackay Electrochemistry in association colloids. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1994. V.82. P.1–28.
91. James F. Rusling Controlling Electrochemical Catalysis with Surfactant Microstructures. // *Acc. Chem. Res*. 1991. V.24. P.75–81.
92. Fabiana M. M. Paschoal, Marc A. Anderson, M. Valnice B. Zanoni Photoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO₂ eletrodes. // *J. Braz. Chem. Soc*. 2008. V.19. P.803–810.

93. Gao Baohong, Zhu Yadong, Liu Yuling, Wang Shengli, Zhou Qiang, Liu Xiaoyan A new cleaning process combining non-ionic surfactant with diamond film. // Journal of Semiconductors. 2010. V.31. P.076002-1–076002-4.
94. B. Louhichi, M.F. Ahmadi, N. Bensalah, A. Gadri Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes. // Journal of Hazardous Materials. 2008. V.158. P.430–437.
95. M. Panizza, D. Clematis, G. Cerisola Electrochemical treatment of poorly biodegradable DPC cationic surfactant.// Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. V.4. P.2692–2697.
96. R.A. Kiper Physico-chemical properties of substances. / Handbook of Chemistry. Khabarovsk. 2013. 1016 p.
97. M. Holcapek, K. Volna, D. Vanerkova Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra. // Dyes and Pigments. 2007. V.75. N.1. P.156–165.
98. V.V. Kuznetsov, S.Yu. Kladiti, E.A. Filatova, A.V. Kolesnikov Electrochemical behaviour of manganese and molybdenum mixed-oxide anodes in chloride- and sulfate-containing solutions // Mendeleev Communications. 2014. V.24. P.365–367.
99. V.V. Kuznetsov, S.Yu. Kladiti, E.S. Kapustin, V.A. Kolesnikov Anodic electrocrystallization of molybdenum(vi) doped thallium and lead oxides// Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V.49. P.239–245.
100. В.В. Кузнецов, Е.Н. Михеева, С.Е. Ляшенко, А.В. Колесников Электрохимическое окисление сточных вод анилинокрасочной промышленности на примере удаления из них красителя оранжевого 2Ж // Вода. Химия и экология. 2013. Вып. 3. С. 33–36.
101. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. А.Б. Никольского. М.: Издательский центр АКАДЕМИЯ. 2006. 448 с.
102. Ю. Кирхнер. Тонкослойная хроматография. / 2-е изд. — М.: Мир, 1981. 523 с.

103. Физические методы исследования неорганических веществ./ под ред. А.Б. Никольского. - М.: Издательский центр "Академия". 2006. 448 с.

104. H. S. El-Desokya, M. M. Ghoneima, R. El-Sheikhb, R., & Zidana, N. M Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 175. P. 858–865.

105. Е.Ф. Лозинская, Л. В. Атрепьева, А. Ю. Григорян, Н. А. Наумова, В. А. Гапеева Определение констант депротонизации бисазокрасителей на основе стильбендисульфокислоты, имеющих в составе структурные фрагменты фенола и резорцина.// Auditorium. Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2016. № 2 (10).

106. В.В. Кузнецов, Е.Н. Ефремова, А.В. Колесников, М.Г. Ачкасов Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. С.48–55.

107. В.В. Кузнецов, Е.Н. Ефремова, Е.А. Филатова, А.В. Пирогов Электрохимическая очистка сточных вод, содержащих азобензол // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 12. С.118–126.

108. В.В. Кузнецов, Е.Н. Ефремова, Е.А. Филатова, К.А. Курдин, А.В. Колесников, А.В. Пирогов Электроокисление азобензола и ряда его производных в водных растворах // Вода. Химия и экология. 2016. Вып. 12. С.75–81.