

УДК: 66.087.4

ГРНТИ 87.35.

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДЕСТРУКЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т.А.Харламова\*, А.Ф.Алафердов\*, О.В.Маслова\*\*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» \*  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д.4, e-mail: harlamova\_tanya@list.ru;  
alaferdov@delfin-aqua.com.*

*Российский экономический университет им. Г.В.Плеханова\*\*  
117997 Москва, Стремянный переулок, дом 36, e-mail: mas.olga2012@yandex.ru.*

*Обобщены литературные данные по интенсификации окислительных процессов для удаления органических соединений из сточных вод. Основное внимание уделено активным формам кислорода, образующимся при воздействии электрического тока и их участию в деструкции ароматических и алифатических соединений. Обобщен фактический материал по использованию реактива Фентона, электролиза под давлением, анолита, разрядов электричества, перспективным электродным материалам. Проанализировано применение современных подходов для решения вопросов, стоящих перед разработкой экологических проблем.*

**Ключевые слова:** *сточные воды, органические вещества, деструкция, радикалы, электролиз, реактив Фентона, анолит, разрядные процессы, электродные материалы.*

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким промышленным использованием органических соединений (фенолов, красителей, альдегидов, органических кислот и пр.) остро стоит проблема удаления их из сточных и подземных вод. Это связано с их высокой токсичностью и трудностью разрушения обычными химическими средствами. Постоянно растущие объемы техногенных сточных вод, увеличение количества и содержания в них экотоксикантов, отрицательное влияние их на окружающую среду за счет сброса в поверхностные водотоки, рост дефицита водных ресурсов, в целом ставят очистку техногенных и сточных вод в один ряд с актуальнейшими вопросами современного общества [1].

Для очистки сточных вод, содержащих трудноокисляемые и бионеразлагаемые органические вещества, оказались достаточно эффективны безреагентные методы с применением электрических процессов. Активные исследования по повышению эффективности электрохимического метода проводились с середины прошлого

столетия, о чем свидетельствуют обзорные статьи, опубликованные за период с 1970 по 2000г. [2-4]. За этот период был достигнут существенный прогресс в технологии электрохимической очистки, а именно показана целесообразность использования бездиафрагменных электролизеров, снабженных биполярными электродами, прямой электролиз дополнен использованием медиаторов. В 90-е годы начались исследования по полезному использованию как анодного, так и катодного процессов, а с 2000г. появились работы по использованию электролиза под давлением [5,6].

Из анализа литературы последних лет следует, что общая тенденция развития состоит не в создании принципиально новых электрохимических методов, а в интенсификации имеющихся. Для повышения скорости процесса предлагается применять модифицированные аноды, использовать прием наложения модулированного синусоидального



напряжения на постоянную составляющую, совмещать электроокисление с коагуляцией, озонированием, УФ- и фотооблучением и другими приемами [7-14]. В настоящее время доказана возможность существенной интенсификации окислительных процессов, протекающих под действием активных частиц, возникающих при катодном восстановлении кислорода (*непрямое окисление*). Развиваются эффективные деструктивные технологии, сущность которых заключается в электрохимическом генерировании на катоде промежуточных продуктов

восстановления кислорода и последующего окисления ими органических соединений [15,16]. Интенсивно развиваются технологии, основанные на применении разрядов электричества, являющиеся источником генерации сильных окислителей [17-19].

Целью настоящего обзора является обобщение накопленного материала за последние годы по применению электрохимического воздействия для деструкции токсичных органических соединений в сточных водах.

### Активные формы кислорода и их идентификация

Активные формы кислорода (*АФК*) (атомарный кислород ( $O\bullet$ ), гидроксил-радикал ( $HO\bullet$ ), гидропероксид-радикал ( $HO_2\bullet$ ), озон ( $O_3$ ), пероксид водорода и т.д.) генерируются на катоде в виде интермедиатов восстановления кислорода или на аноде при окислении воды, а также при разрядах плазмы [20-22]. Из работ по восстановлению кислорода известно, что промежуточными продуктами являются супероксидный ион  $O_2^-$ , пероксид водорода, а также радикалы, обладающие различной реакционной

активностью (наиболее реакционными являются гидроксильные радикалы  $HO\bullet$ ), которые могут выступать в качестве окислителей органических веществ. Гидроксильные радикалы являются чрезвычайно сильными окислителями, обладают высокой скоростью взаимодействия с органическими веществами (табл. 1) и имеют малые величины энергии активации их реакций, причем их окислительный потенциал в кислой среде (+2.85 В отн.н.к.з.) выше, чем в щелочной (+2.02 В) [1, 23, 24].

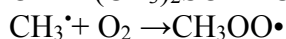
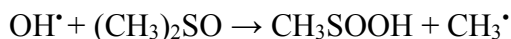
Табл. 1. Константы скоростей реакций с участием ОН-радикалов

Соединение	ОН, м <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
Ацетилен	10 <sup>8</sup> ...10 <sup>9</sup>
Спирты	10 <sup>8</sup> ...10 <sup>9</sup>
Альдегиды	10 <sup>9</sup>
Насыщенные УВ	10 <sup>8</sup> ...10 <sup>9</sup>
Ароматические УВ	10 <sup>8</sup> ...10 <sup>10</sup>
Карбоновые кислоты	10 <sup>7</sup> ...10 <sup>9</sup>
Непредельные хлоруглеводороды	10 <sup>9</sup> ...10 <sup>11</sup>
Кетоны	10 <sup>8</sup> ...10 <sup>10</sup>
Фенолы	10 <sup>8</sup> ...10 <sup>10</sup>

Изучено влияние *гидродинамического режима* на генерацию радикалов. Показано, что гидродинамический режим коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора с существенно отличающимися по площади электродами  $S_{внутр.} \ll S_{внешн.}$  способствует обогащению объема обрабатываемого раствора продуктами катодного процесса

( $HO_2\bullet, HO_2^-, HO^-$ ), что позволяет осуществлять конверсию органических веществ на 90-96% за счет непрямого окисления органических ингредиентов метастабильными продуктами электролиза [25]. Следует отметить, что прямая аналитическая идентификация свободных радикалов, анион- и катион-радикалов отсутствует из-за чрезвычайно малого

времени их жизни (менее  $10^{-4}$  с), поэтому используются косвенные методы [26]. Концентрация  $\text{OH}^\bullet$  радикалов может быть определена путем их захвата молекулой диметилсульфоксида (ДМСО) благодаря высокой скорости между  $\text{OH}^\bullet$  и ДМСО ( $k = (4.5-7.1) \cdot 10^9 \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ ) в потенциостатических условиях с последующим хроматографическим анализом продуктов, согласно следующей схеме [23]:



При захвате  $\text{OH}^\bullet$  радикала молекулой 5,5-диметилпирролин-N-оксида (DMPO) образуется более стабильный радикал (рис.1), который может быть зафиксирован методом магнитного резонанса при напряженности магнитного поля до 352 мТ [27].

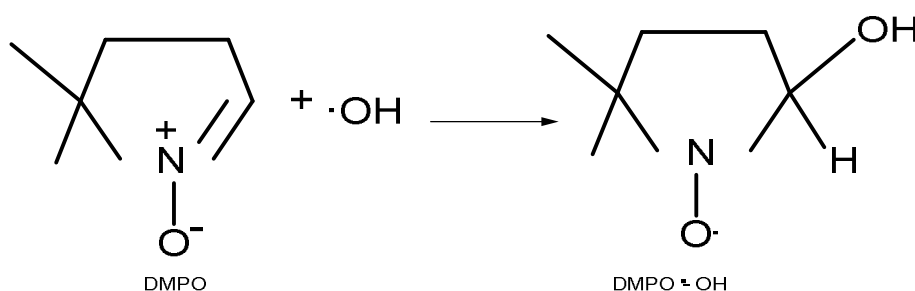


Рис. 1. Схема захвата  $\text{OH}^\bullet$  радикала.

Для определения гидроксильных радикалов  $\text{OH}^\bullet$ , образующихся при проведении высокоэффективных окислительных процессов (Advanced Oxidation Process (AOP)) предложен достаточно простой и дешевый метод, основанный на УФ-Vis спектрофотометрическом анализе продуктов захвата  $\text{OH}^\bullet$  радикалов

салициловой кислотой (рис. 2). В том случае, когда электролиз проводится при очень низких токовых нагрузках (0.2 А) в течение <15 минут концентрация  $\text{OH}^\bullet$  радикалов равна сумме образующихся кислых продуктов – 2,3-дигидроксибензойной и 2,5-дигидроксибензойной кислот [28].

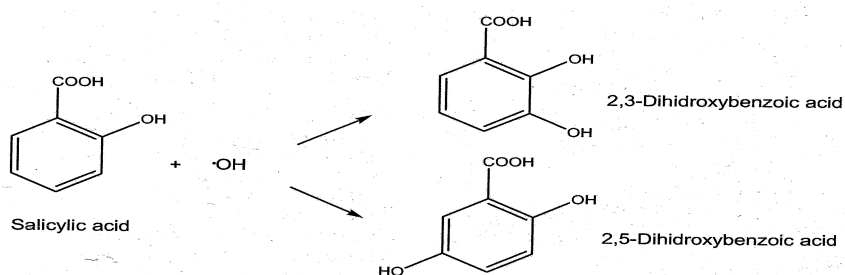


Рис.2. Взаимодействие салициловой кислоты с гидроксильным радикалом.

Ведутся исследования по определению окислительно-восстановительных и кинетических характеристик интермедиатов - свободных радикалов в жидких средах. Для увеличения времени жизни компонентов редокс-пары используют различные

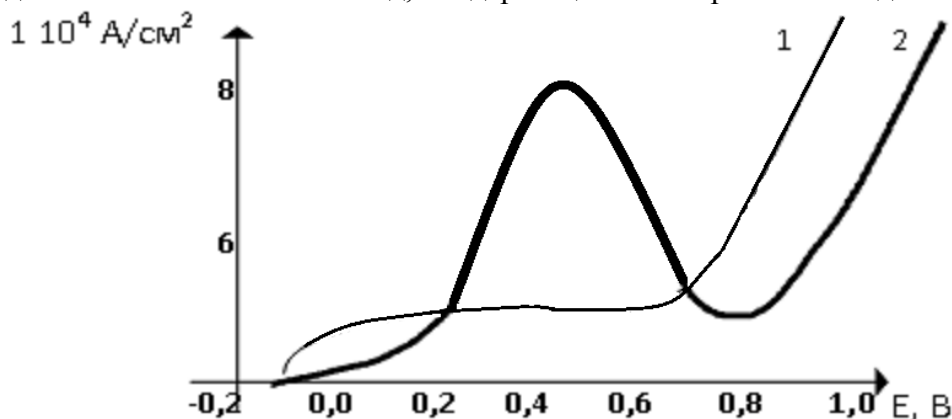
неводные растворители высокой степени очистки – диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АН), тетрагидрофуран (ТГФ), хлористый метилен и др. [29].

### Деструкция органических соединений с участием активных форм кислорода

подавляющее большинство работ в данном направлении проведено с использованием ароматических органических соединений, которые находят применение в химической (бензол, фенол, анилин), текстильной (синтетические ПАВ, красители), фармацевтической (лекарственные препараты) и ряде других отраслях промышленности. В частности, в недавних работах [20,30] исследованы процессы непрямого электрохимического окисления органических соединений класса фенолов и красителей антрахинонового ряда в бездиафрагменных электролизерах; перспективные окислительные процессы для очистки сточных вод, содержащих

фармацевтические препараты, а также электрохимическая деструкция органических веществ рассмотрены в отечественных обзорах [31, 32].

Однако из работ по электроокислению типичного ароматического экотоксиканта - фенола известно [33], что на вольтамперных кривых наблюдается спад тока, вызванный торможением процесса электроокисления (рис.3). За время снятия потенциодинамической зависимости на аноде можно наблюдать желто-коричневый полимерный продукт. Именно прочной адсорбцией продуктов реакции и блокировкой ("отравлением") ими поверхности анода и объясняется спад тока.



**Рис. 3.** Потенциодинамическая кривая фенола ( $C_{\text{ф}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М) в насыщенном растворе буре на платиновом аноде: 1- фон; 2 – фон + фенол. Потенциалы даны отн.нас.х.с.э.

Исследования электрокаталитического окисления фенола в 1 М NaOH на оксидно-рутениево-титановом аноде (ОРТА) с участием АФК и введением дополнительных окислителей – пероксида водорода и молекулярного кислорода, продемонстрировали значительное снижение количества образующего полимерного продукта, а также повышение степени деструкции фенола: в обработанной воде судя по УФ-спектрам поглощения отсутствуют карбоновые кислоты, что свидетельствует о полной минерализации

исходного вещества [20]. Предполагаемая схема по электроокислению фенола на ОРТА с участием АФК, приведенная на рис.4., существенно отличается от ранее известной схемы прямого анодного окисления фенола [34]: образуется ряд промежуточных карбоновых кислот (щавелевая, янтарная, малоновая) с последующей их полной минерализацией до углекислого газа и воды. Данная схема требует дальнейшего аналитического подтверждения.

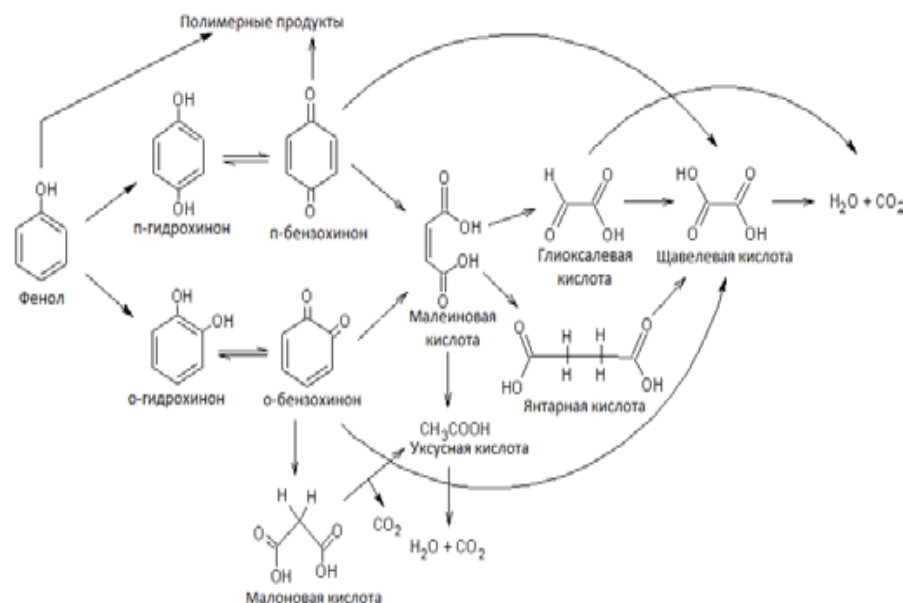
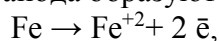
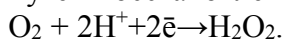


Рис. 4. Предполагаемая схема окисления фенола на ОРТА

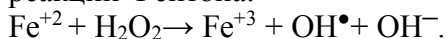
**Система Фентона.** Одним из наиболее эффективных и перспективных методов деструкции органических соединений (алифатических, ароматических и гетероциклических) в сточных водах является окислительный метод, основанный на каталитическом распаде пероксида водорода в водной среде под действием ионов  $Fe^{+2}$  (система Фентона) [16,35,36]. Каталитическую систему  $H_2O_2 - Fe^{+2}(Fe^{+3})$  возможно получить электрохимически [37]: при окислении железного анода образуются катионы  $Fe^{+2}$ :



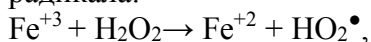
а на катоде образуется пероксид водорода путем восстановления кислорода:



В объеме электролита катионы  $Fe^{+2}$  взаимодействуют с электрогенерируемым  $H_2O_2$  с образованием реакционноспособных гидроксильных радикалов  $OH^\bullet$  согласно реакции Фентона:



Ионы  $Fe^{+3}$  восстанавливаются  $H_2O_2$  до  $Fe^{+2}$  с образованием гидропероксидного радикала:



а также подвергаются прямому восстановлению на катоде.

Избыток ионов  $Fe^{+3}$  выпадает в осадок в виде гидроксида железа (III) при  $pH > 3$ . Таким образом, удаление органических

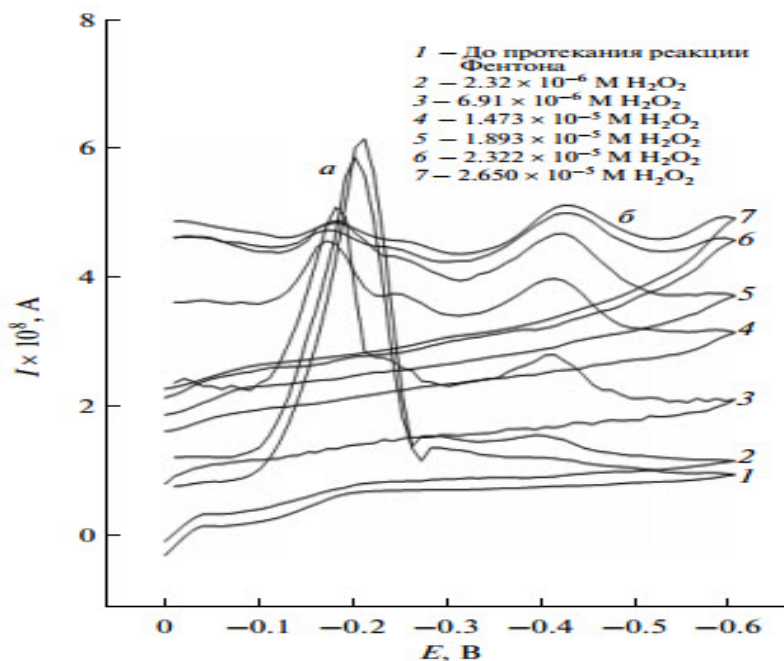
соединений осуществляется как за счет их деструкции окислителями-радикалами ( $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ), так и за счет коагуляции  $Fe(OH)_3$ .

Большинство органических соединений, присутствующих в сточных водах, окисляются реагентом Фентона при мольном стехиометрическом соотношении  $[H_2O_2]/[RH]$  (концентрация субстрата), равном 2-10, однако увеличение дозы  $H_2O_2$  способствует более полной их минерализации [36]. В связи с этим необходимо либо вводить в воду недостающее количество  $H_2O_2$ , либо вести процесс с катодными материалами, обеспечивающими его высокие выходы по току. Ранее сообщалось [38], что с выходом по току  $\sim 40-70\%$ ,  $H_2O_2$  может быть получен путем восстановления  $O_2$  на графитовой сетке в кислой среде, содержащей хлорид- или сульфат-ионы. Наибольший выход по току  $H_2O_2$  (до 90%) получен на сажевых электродах [39]. Соотношение  $[H_2O_2]/[Fe^{+n}]$  для легкоокисляемых веществ может находиться в диапазоне 30:1 – 3:1, в то время как для трудноокисляемых – 3:1 и менее [36].

Методом циклической вольтамперометрии исследовано обесцвечивание диазокрасителя Эванса Голубого (Evans Blue, Direct Blue 53) в процессе Фентона в анаэробных условиях [40]. Экспери-

ментальные результаты показали, что при оптимальных условиях ([Эванс Голубой] :  $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 1.9 : 4.7$  и  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 2.5$ , pH 2) Эванс Голубой обесцвечивается на 98.9% за 403с. С ростом концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\sim 3$  раза эффективность

обесцвечивания (%) возрастает с 8.0 до 98.9% (рис. 5), что по мнению авторов связано с количественным ростом радикалов  $\text{OH}\cdot$ , образующихся при разложении пероксида водорода.



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы раствора Эванса Голубого в присутствии различных концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (Экспериментальные условия: начальная концентрация красителя  $4.761 \times 10^{-6}$  М, концентрация  $\text{Fe}^{2+}$   $2.17 \times 10^{-5}$  М, pH 2, время реакции 403с). (а) - Пик тока восстановления Эванса Голубого, (б) - пик тока восстановления иона  $\text{Fe}^{2+}$ , образовавшегося в ходе реакции Фентона. (Другие условия: 0.04 М буферный раствор Бриттона–Робинсона (pH 2), скорость развертки потенциала =  $50 \text{ мВ с}^{-1}$ .) Потенциалы даны отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  (3 М).

Использование системы Фентона позволяет очищать стоки с высокими значениями ХПК. Имеется сообщение [41], что при электролизе сточных вод производства искусственных волокон с исходным ХПК 2400 мг/л с использованием реагента Фентона за 50 мин ХПК снизилось на 88% при плотности тока  $0.9 \text{ А/см}^2$ . Затраты электроэнергии составили  $1.7 \text{ кВт.ч/кг}$  ХПК.

Сравнительный анализ деструктивного окисления фенола на пластинчатых анодах с помощью реагента Фентона в насыпном электролизере (анод 3D-активированный уголь) и в насыпном электролизере с использованием реагента Фентона показал, что максимальная эффективность окислительного процесса

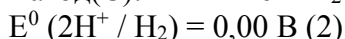
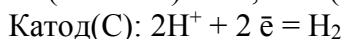
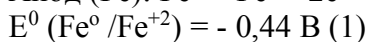
наблюдается при совмещении электролиза в насыпном электролизере с электро-Фентон процессом, далее по эффективности - электролиз с насыпным анодом и электро-Фентон процесс, наименьшая эффективность достигается при анодном окислении [42].

Из более ранних работ известно, что совмещение воздействия реагента Фентона с другими физико-химическими воздействиями (УФ, УЗ и др.) и приемами позволяет повысить степень деструкции органических соединений [43, 44]. Отмечается [45], что при УФ облучении протекают реакции фотодекарбоксилирования окисляемых комплексов, образующихся между  $\text{Fe(III)}$  и некоторыми конечными продуктами разложения,

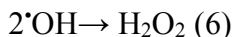
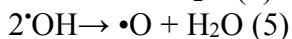
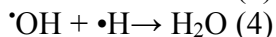
такими как карбоновые кислоты, в частности щавелевая.

Для повышения степени деструкции азокрасителей предлагается метод совместного фотоэлектрокаталитического воздействия с Pt/TiO<sub>2</sub> фотоанодом с электро-Фентон процессом [46].

Эффективность обесцвечивания и деструкции азокрасителя (кислотного красного 14) реагентом Фентона с одновременной низкочастотной ультразвуковой (УЗ) обработкой раствор органического красителя исследованы в работе [47]. В очищаемую воду (рН <7) помещают гранулированный чугун (0.2 – 0.9 мм), составные элементы которого (Fe и C) в растворе образуют гальванопару, при работе которой протекают следующие электрохимические реакции:



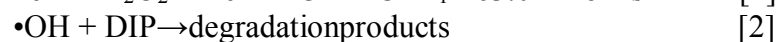
Отмечается, что УЗ-обработка воды сопровождается протеканием ряда радикальных реакций:



Реакции (1) и (6) есть не что иное, как реактив Фентона, участие которого в

процессе резко повышает эффективность деструкции азокрасителя (кислотного красного 14): степень деструкции красителя после 10 минут обработки в системе “чугун – УЗ” достигает 90.5%, в то время как при обработке раствора красителя отдельно чугуном и УЗ всего 49.9 и 4.7%, соответственно, причем с ростом времени обработки эффективность процесса в системе “чугун – УЗ” существенно преобладает над монопроцессами.

Процесс более эффективен, когда электрогенерация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> протекает в присутствии 1 ммоль FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, поскольку окисление через H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/·OH протекает совместно с анодным окислением [48]. При потенциале (-0.9В отн.нас.к.э) разрушается 96% аналгина (диперона - DIP) и на 54.4% снижается общий органический углерод (при затратах электроэнергии 270 кВт на 1 кг ΔООУ). Механизм деструктивного окисления по электро-Фентон процессу протекает по уравнениям (1) и (2), в которых молекула аналгина реагирует с образующимся OH·. при разрушении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии Fe<sup>+2</sup>. Однако могут иметь место и другие реакции (уравнения 3-5), приводящие к образованию OH<sub>ads</sub>, рекомбинации OH· до H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и получению гидропероксильных радикалов (·O<sub>2</sub>H). Последние могут окислять Fe<sup>+2</sup> (уравнение 6), приводя к дефициту получения OH·:



В двухкамерном электролизере без разделения катодного и анодного пространств могут быть реализованы высокоэффективный вариант реактива Фентона – электро-Фентон (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Fe(II)) и система Раффа (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe(III)), если в качестве анода использовать железо, а пероксид водорода генерировать в газодиффузионном катоде [49].

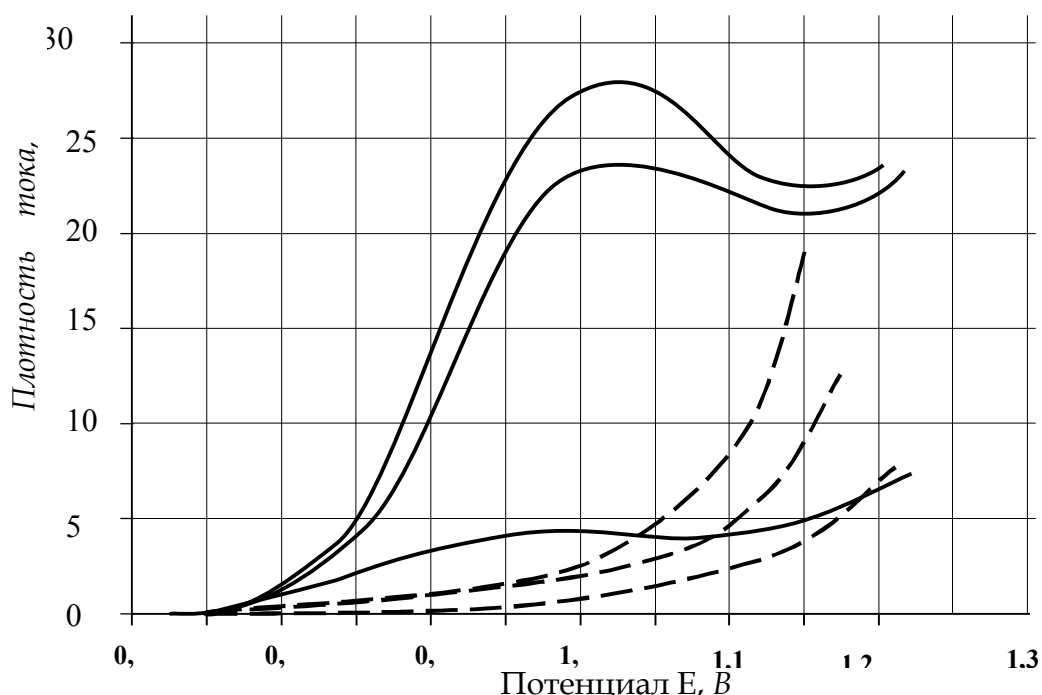
**Электролиз под давлением.** В последние годы удалось интенсифицировать очистку сточной воды, содержащей органические соединения, в электролизере без диафрагмы под давлением. При использовании повышенного давления деструктивное окисление органических соединений происходит не только на аноде, но и на катоде продуктами восстановления



кислорода, причем процесс восстановления кислорода существенно ускоряется [50-54]. В отличие от давления, создаваемого инертным газом – аргоном, избыточное давление, создаваемое кислородом, в большей степени влияет на кинетику окисления фенола, что следует из вольт-амперных кривых на платине в  $1.7 \times 10^{-2}$  М растворе NaCl: с повышением давления на порядок максимальный ток окисления фенола на платине возрастает более чем в 6 раз. (рис.6). При повышении давления, создаваемого инертным газом – аргоном и электрохимически активным газом – кислородом, наблюдается отчетливое смещение потенциала начала окисления фенола и потенциала максимума в область менее положительных потенциалов. Установлено, что повышение давления кислорода на порядок увеличивает скорость анодного процесса в 2–6 раз,

катодного – в 5–8 раз (в зависимости от материала анода, давления, концентрации раствора). Введение фенола и азокрасителей в фоновый электролит приводит к снижению величины предельного тока восстановления кислорода, причем абсолютная величина его снижения при одном и том же давлении тем выше, чем больше концентрация токсиканта (табл. 2). Выявленная закономерность объяснена увеличением степени заполнения поверхности электрода адсорбирующимся веществом [51,52].

Затраты электроэнергии для деструкции органических соединений ароматического ряда электролизом под давлением кислорода снижаются в среднем на 0.05 – 0.10 кВт.ч на 1 г вещества за счет полезного использования как катодного, так и анодного электродных пространств.



**Рис. 6.** Влияние давления кислорода на вольтамперные кривые окисления фенола на платине в  $1.7 \cdot 10^{-2}$  М растворе NaCl ( $C_{\text{ф}}=0.1$  г/л;  $V=10$  мВ/с;  $t=25^{\circ}\text{C}$ ). Давление, МПа: 1, 1' – 0.1; 2, 2' – 0.5; 3, 3' – 1.0. (1, 2, 3 – фон + 0.1 г/л фенол; 1', 2', 3' – фон)

**Табл. 2.** Влияние концентрация красителя прямого черного 2С на процент снижения предельного тока его восстановления при различных давлениях кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ).

$P_{\text{O}_2}$ , МПа	Снижение предельного тока, %		
	Концентрация красителя, г/л		
	0.1	0.2	0.5

0.1	40.8	44.6	73.2
0.2	16.2	26.5	49.0
0.5	7.5	14.2	23.0
0.9	6.9	13.8	22.7
1.1	7.3	14.3	25.0

**Совмещение электрохимического воздействия и озонирования** подробно изложено в работе [12]. Показано, что при комбинированном воздействии эффективность составляет 80 и 90 % соответственно. Установлено, что основными продуктами разложения рассматриваемых органических соединений являются альдегиды, карбоновые кислоты и  $(\text{HCO}_3)^-$  (Табл.3). Из данных таблицы видно, что при деструкции

исследуемых соединений больше всего образуется альдегидов и  $(\text{HCO}_3)^-$  из лаурилсульфата натрия, а карбоновых кислот - из фенола. Отмечается, что при увеличении концентрации органических веществ в растворе более, чем в 10 раз, эффективность разложения снижается: для фенола и лаурилсульфат натрия (с 99 до 18%), а для сульфонола (с 99 до 30%).

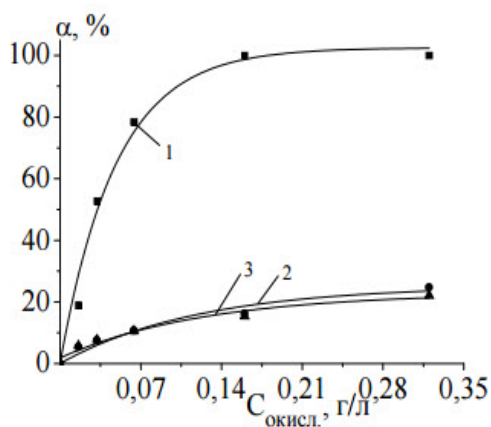
**Табл. 3.** Максимальные выходы промежуточных и конечных продуктов разложения фенола и СПАВ при совместной электрохимической деструкции и озонлизе

Соединение	Максимальный выход в % от массы начального содержания углерода		
	Альдегиды	Карбоновые кислоты	$\text{HCO}_3^-$
Фенол	-	5	6
Лаурилсульфат натрия	15	5	20
Сульфонол	9	16	0.1

**Использование анолита.** При проведении электролиза в диафрагменном электролизере в анодном пространстве образуется анолит, состав и свойства которого зависят от состава обрабатываемого раствора и условий электролиза. Анолиты как правило имеют высокий ОВП и содержат продукты электролиза, обладающие высокой окислительной способностью (смесь окислителей). Продолжаются исследования процессов деструкции индивидуальных растворов веществ органической природы анолитами.

Экспериментально доказан факт, что наибольшей окислительной способностью обладает нейтральный анолит, полученный

на основе хлорида натрия (75 – 100 г/л,  $i = 0.63 \text{ mA/m}^2$ ), по сравнению с аналогичным, но полученным из раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [55]. Результатами окисления исследованного ряда красителей (активные, кислотные, кубовые, дисперсные) в широком диапазоне начальных концентраций (от 30 до 150 мг/л) хлорсодержащим анолитом показано, что практически полное обесцвечивание модельных растворов возможно только для красителей кислотного и активного классов. Анолит обеспечивает практически полное до 99% их обесцвечивание, причем увеличение суммарной концентрации окислителей в нейтральном анолите приводит к росту степени обесцвечивания (рис. 7).



**Рис. 7.** Зависимость степени обесцвечивания красителей ( $C_{\text{н}}=100$  мг/л) от суммарной концентрации окислителя. 1 – Synozol Blue, 2 – Mikidren Brilliant Green, 3 – Terasil Orange

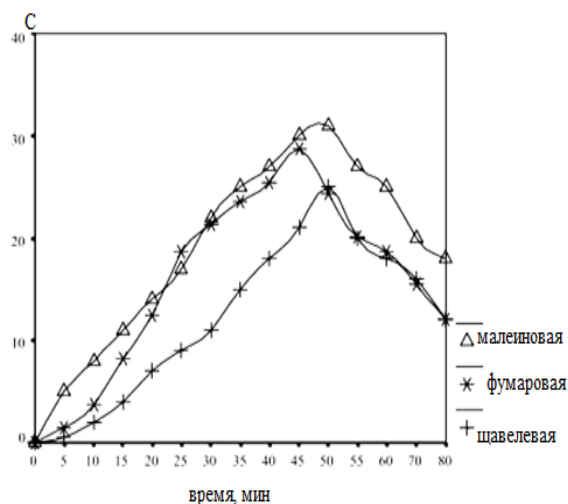
Кубовые (Mikidren Brilliant Green и Bidantlon Pink) и дисперсный (Terasil Orange) красители анолитом обесцвечиваются недостаточно полно.

Хорошо известно, что отсутствие окраски раствора не может служить доказательством глубокой деструкции вещества, а только свидетельствует о разрушении хромофорных групп. Исследователи отмечают возможность образования не менее токсичных органических соединений, как исходные, не обладающих цветностью, а также трудность достижения ПДК красителей в сточных водах.

Учитывая вышесказанное, рекомендуется использовать окисление органических экотоксикантов анолитом как предварительную стадию с последующей доочисткой вод на городских или локальных станциях водоподготовки [56].

Сравнение окислительной активности анолита, гипохлорита натрия, озона, пероксида водорода и реактива Фентона показало, что нейтральный анолит на основе NaCl является перспективным реагентом в процессах очистки сточных вод от органических красителей [56], однако не понятен критерий сравнительной оценки проведенных опытов.

Реакции электроокисления органических соединений в большинстве случаев недостаточно селективны, часто образуется значительное количество продуктов деструктивного окисления в результате разрушения основной углерод-углеродной цепи; полное окисление сопровождается образованием углекислого газа и воды. Подробно проведена аналитическая идентификация продуктов деструкции фенола в сточных водах при обработке их кислым анолитом (pH 2-3) [57]. При введении в них 20%-ной концентрации анолита, в течение 60 минут происходит 98%-ная деструкция фенола при исходной концентрации 100 мг/л. Среди продуктов неполного окисления было отмечено наличие как конденсированных олигомеров, так и ряда низкомолекулярных продуктов (производные гидрохинона и пирокатехина, бензохиноны, гидрохинон, фумаровая, щавелевая, малеиновая и винная кислоты и т.д.). Хроматографическим анализом показано, что концентрация продуктов неполного окисления возрастает в первые 45 минут, затем их концентрация уменьшается, что видно на примере малеиновой, фумаровой и щавелевой кислот (рис. 8).



**Рисунок 8.** Зависимость концентрации (мг/л) алифатических карбоновых кислот (малеиновой, фумаровой, щавелевой) от времени окисления фенола ( $C=100$  мг/л) при использовании анолита.

**Применение разрядов атмосферного давления.** В последние годы возрос интерес ученых к проблеме деструктивной очистке воды от органических соединений электроразрядными технологиями, для осуществления которых разрабатывается конструктивно новая аппаратура. Метод электроразрядной плазмы, генерируемой в диапазоне низкого атмосферного давления, имеет широкие перспективы в решении ряда экологических вопросов, поскольку позволяет создавать высокие концентрации АФК, а также озон ( $O_3$ ) и пероксид водорода при низкой температуре среды и в отсутствие введения химических реагентов, способствующих дополнительному загрязнению окружающей среды [58-61]. Характеристики электроразрядной плазмы могут сильно различаться в зависимости от применяемого источника тока и его характеристик, а также от способа ее

генерации. Среди наиболее часто используемых электроразрядов выделяют: электролитный разряд; тлеющий электролитный разряд; коронный разряд; СВЧ-разряд с частотой возбуждения 2,54 ГГц; диэлектрический барьерный разряд.

Во многих российских и зарубежных работах исследовалась возможность интенсификации деструкции органических соединений в обрабатываемой воде электроразрядами. Так, например, в работах [62,63] на основании анализа промежуточных продуктов деструктивного окисления фенола при обработке раствора *тлеющим разрядом* показано, что первичным процессом является атака ароматического кольца  $OH\cdot$ радикалами. Приведена общая схема деструкции катехина при обработке раствора тлеющим разрядом в воздушной и инертной (аргон) средах (рис.9) [62,64].

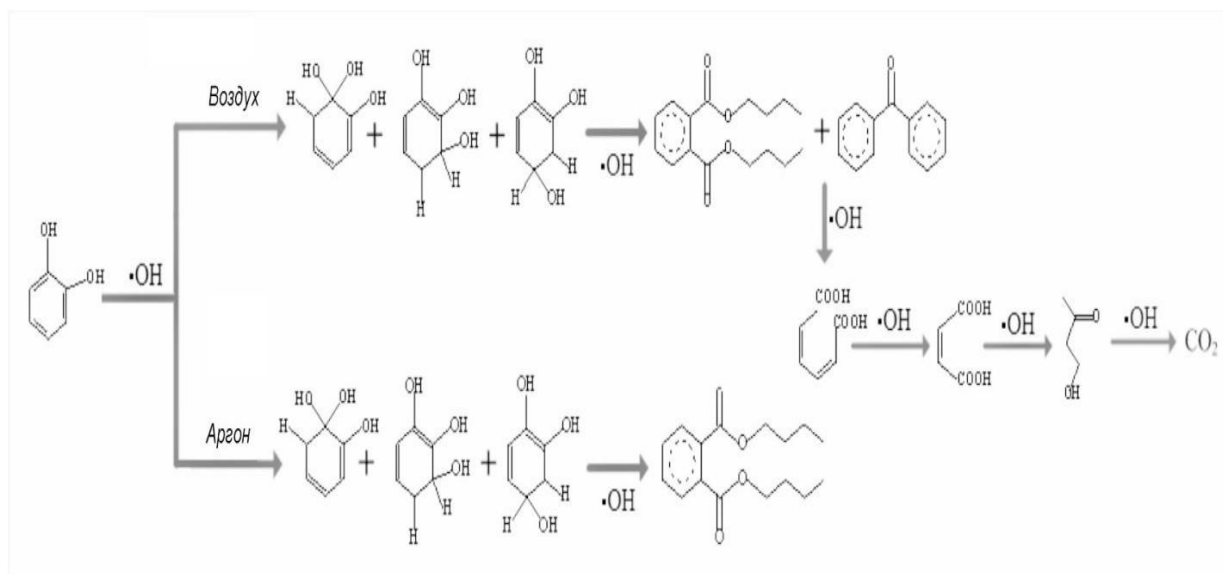


Рис.9.Предполагаемая схема окисления катехина в тлеющем разряде.

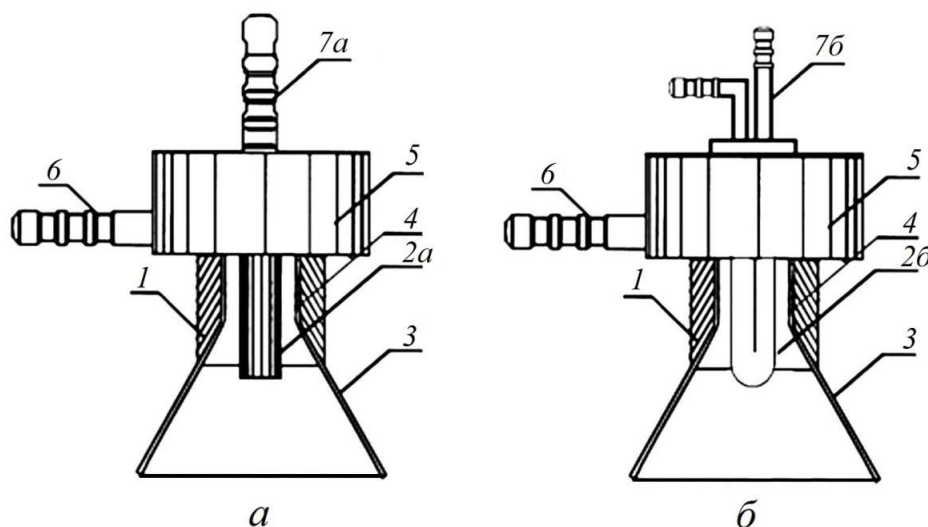
Очевидно, что инертная атмосфера не способствуют интенсификации окислительных процессов. Было установлено, что добавление в стоки катионов  $Fe^{2+}$  способствует деструкции органических веществ за счет образования каталитической системы  $H_2O_2 - Fe^{2+}(Fe^{+3})$ . В работах [65,66] водные растворы, содержащие ароматические и

алифатические органические соединения, подвергали обработке *искровым и диэлектрическим барьерным* разрядами. В первом случае разряд развивается между двумя проводящими электродами, разделенными межэлектродным пространством, во втором - разряд возникает в межэлектродном пространстве между проводящим электродом и диэлектри-

ческим барьером, расположенным между электродами.

Организация *искрового разряда* осуществлялась посредством использо-

вания реактора электроразрядной плазмы, обеспечивающего тангенциальную подачу среды и течение тонкого слоя жидкости по внутренней стенке корпуса (рис.10 а).



**Рис.10.** Схема плазмохимического реактора электроразрядной обработки воды: 1 – электрод внешний; 2а – электрод внутренний металлический; 2б – электрод внутренний стеклянный, заполненный электролитом; 3 – пленка жидкости; 4 – газоразрядная камера; 5 – формирователь пленочного потока жидкости; 6 – штуцер ввода жидкости; 7а – штуцер ввода газа; 7б – штуцера ввода и вывода электродного электролита

Обработка жидкости *барьерным разрядом* осуществлялась в реакторе аналогичной конструкции, отличающимся наличием изолированного диэлектрического кварцевого барьера, имеющего водяное охлаждение в виде проточного электролита центрального электрода (рис.10 б).

Проведенные исследования процессов деструкции промежуточных продуктов деструктивного окисления фенола воздействием искрового и барьерного разрядов показали, что в первом случае скорость окисления гидрохинона выше, чем фенола и дифенилкетона.

Проведена интенсификация процессов деструкции алифатических кислородсодержащих органических веществ воздействием искрового и барьерного разрядов: одноатомных спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, причем деструктивное окисление последних представляет наибольший интерес, как наиболее трудноокисляемых соединений. Снижение ХПК растворов уксусной и муравьиной кислот за 10 циклов обработки показано в табл.4, из которой следует большая эффективность воздействия именно искрового разряда.

**Табл. 4.** Изменение ХПК модельных растворов карбоновых кислот при электроразрядной обработке (амплитуда 2.5-6 кВ; частота 45 кГц; скорость протока 0.6 м<sup>3</sup>/ч).

Цикл обработки	ХПК, мг О/л			
	Искровой разряд		Барьерный разряд	
	Уксусная кислота	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Муравьиная кислота
0	580	200	580	2
1	460	135	410	1
3	345	65	350	1
5	240	55	290	1
10	35	5	215	2

Оценка эффективности образования пероксида водорода при выбранных типах разрядов показала, что искровой разряд позволяет получить концентрацию пероксида водорода в 1 г/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворе выше, чем барьерный (в ~2 раза за одно и то же время обработки). К сожалению, в цитированных работах образованию других активных окислителей практически не уделено внимания.

Авторами работы [67] при разложении фенола в вертикальном проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении зафиксировано образование ОН•радикалов и озона. Экспериментально подтверждено, что разложение фенола протекает с их участием, причем при коротком времени контакта раствора с зоной разряда преобладают радикальные процессы, а при более длительном – с участием озона.

Впервые [68] разработана технологическая схема очистки природных вод от гуминовых веществ (ГВ) с использованием *искровых* электрических разрядов в проточном электроразрядном реакторе со слоем гранул Fe. Основу структуры ГВ составляют ароматические кольца типа бензола, нафталина или гетероциклы – типа фурана, пиридина и др. Благодаря наличию в их структуре различных функциональных групп (-COOH, -OH, =C=O, -NH<sub>2</sub> и др.), ГВ проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Исследованы

физико-химические процессы, протекающие в растворах при воздействии искровых разрядов с использованием модельных веществ (гумат натрия, метиленовый голубой, фурацилин, эозин) и природных вод. Установлены две основные стадии процесса удаления растворенных ГВ из природных вод при обработке воды искровыми электрическими разрядами в слое гранул (3–5 мм) Fe: при воздействии разряда (10–20 с) происходит окислительная деструкция 30–40 % мас. Органических примесей от содержащегося в воде количества; после прекращения действия разряда в присутствии продуктов электроэрозии железа происходит совместная коагуляция и осаждение ГВ и оксигидроксидов железа. Остаточное содержание ГВ и железа в воде не превышает ПДК (5 и 0,3 мг/л, соответственно).

Продолжаются работы по изучению влияния *лавинностримерных разрядов* при атмосферном давлении на деструктивную очистку воды от органических соединений, причем разряд создается над поверхностью воды [58]. Аналитически подтверждено, что в результате воздействия жесткого УФ-излучения ( $\lambda=0,24-0,28$  мкм) и СВЧ-излучения частотой в несколько ГГц, создаваемых лавинностримерным разрядом, в массе воды образуется H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, который участвует в окислительном процессе. Излучения приводят к появлению высоких концентраций озона и радикалов ОН• в газовом промежутке и массе воды,

отмечено появление синглетного кислорода. Имеется указание, что повышенная влажность газа в разрядном промежутке затрудняет образование озона и ускоряет образование  $\text{OH}^\bullet$  радикалов, что требует дополнительного подтверждения.

#### **Электродные материалы.**

Рациональный подбор электродных материалов является необходимым условием осуществления селективных электрохимических процессов, поэтому в следующей части обзора коснемся рассмотрения предложенных в последнее время некоторых перспективных электродных материалов.

Учитывая преобладающую роль в деструктивных процессах АФК и в первую очередь  $\text{OH}^\bullet$  радикалов, установлено [69], что анодные материалы различаются по своей способности к их адсорбции, что приводит к различным продуктам: окисление органических соединений на центрах, на которых осуществляется физическая адсорбция  $\text{OH}^\bullet$  радикалов, происходит преимущественно с полной их минерализацией до диоксида углерода и воды, а хемосорбированный “активный кислород” участвует в образовании частично окисленных продуктов [70].

Непрямое электрохимическое окисление достаточно эффективно при использовании пористых *гидрофобизированных электродов (ГФЭ)*. В этом случае такие проблемы как коррозионная стойкость электродных материалов, термодинамическая устойчивость водных растворов электролитов и “отравления” поверхности электродов полимерными продуктами неполного окисления не возникают, так как процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции протекают в гомогенной среде. Применение пористых ГФЭ позволяет решить многие вопросы, стоящие перед решением экологических проблем. Изучено непрямое окисление формальдегида, муравьиной кислоты, малеиновой кислоты, фенола на сажевом ГФЭ. Во всех случаях отмечается высокая степень деструкции органического вещества вплоть до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [71].

Исследованы механизм и кинетика процесса деструкции ароматических углеводородов на *супергидрофобном  $\text{PbO}_2$  электроде*. Была достигнута полная минерализация ароматических углеводородов, продемонстрирована высокая эффективность и скорость окисления, а также низкие затраты электроэнергии. Эффективность окислительной деструкции зависит от числа метильных заместителей бензольного цикла. Результаты физических экспериментов и квантовых расчетов показали, что плотность заряда атомов углерода увеличивается с ростом метильных групп, что стимулирует их электрофильную атаку  $\text{OH}^\bullet$  радикалами [72].

Высокую каталитическую активность демонстрируют ГФЭ, модифицированные фталоцианином кобальта (II) [48]. Активно продолжаются работы в направлении окисления органических примесей сточных вод на электроде из *допированного бором алмаза (ДБА)*, обладающем способностью селективно генерировать  $\text{OH}^\bullet$  радикалы. Аноды из ДБА имеют высокое перенапряжение выделения кислорода, низкий ток фона в индифферентных электролитах, являются высококоррозионно устойчивым, имеют хорошую воспроизводимость и весьма широкую область идеальной поляризации. По своим электродным характеристикам они аналогичны традиционным тонкопленочным алмазным электродам [73].

Отмечается [74], что анодное окисление на алмазном электроде – эффективный способ очистки природных и промышленных стоков от органических соединений.

Кроме вышеперечисленных преимуществ, для данного вида электродов отмечается отсутствие “отравления” его поверхности полимерными продуктами неполного окисления. Опираясь на предыдущие исследования, авторами [75] было подтверждено, что ДБА электроды могут быть использованы для окисления фенола до  $\text{CO}_2$ . Фенол был выбран в качестве модельного электрохимически трудно окисляемого вещества, образующего полимерную пленку на аноде в результате полимеризации феноксильных

радикалов. Методом циклической вольтамперометрии и препаративными электролизами в проточной ячейке продемонстрировано, что “отравления” поверхности ДБА электрода полимерными продуктами не наблюдалось, скорость процесса на протяжении 75 ч электролиза не снижалась и вся масса фенола полностью подвергалась окислительной деструкции до  $\text{CO}_2$ . Присутствие в щелочных стоках хлорид-ионов в концентрации ~3 г/л способствует успешному снижению ХПК фенолсодержащего раствора [76], однако спектральный анализ продуктов деструкции фенола спустя 3 ч электролиза при  $i=50 \text{ mA/cm}^2$  в щелочной среде показал наличие ароматических составляющих - бензохинона, гидрохинона и катехина.

В присутствии большого избытка окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) процесс окисления фенола резко ускоряется также без “отравления” поверхности, однако появляются малоактивные промежуточные продукты – карбоновые кислоты. Сравнительный анализ констант скоростей окисления фенола на ДБА с участием АФК, пероксида водорода и прямого анодного окисления показал, что наибольшее значение константа скорости имеет при дробном добавлении пероксида водорода ( $k = 1,1 \text{ M}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) [39]. Повышение степени минерализации органических веществ путем поэтапного введения в систему пероксида водорода отмечалось и в более ранних работах [77].

Учитывая, что ароматические органические вещества, в частности бензол и его производные – типичные промышленные токсиканты, авторами [74] подробно изучен механизм окисления бензола в условиях его конкурирующей адсорбции с кислородом в 0.5 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на аноде из ДБА. Сочетанием поляризационного метода и импеданса с анализом спектрометрии импеданса в частотном диапазоне 0.05-10 Гц показало, что при потенциалах начала окисления бензола процесс контролируется стадией адсорбции его продукта. В области потенциала максимальной адсорбции органики (~2.15 В) процесс окисления

бензола контролируется стадией его десорбции, а конкурирующий процесс выделения кислорода - стадией адсорбции  $\text{OH}\cdot$  радикала. При потенциале > 2.22 В кинетика сопряженного процесса контролируется исключительно десорбцией  $\text{OH}\cdot$  радикала и выделением кислорода.

Электрохимическая деструкция биопестицида абаментина была исследована на ДБА аноде при плотности тока от 15 до 80  $\text{mA cm}^{-2}$  в различных по составу и концентрации фоновых электролитах ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) [11]. Результаты экспериментов показали, что за 2.5 часа электролиза степень снижения ХПК в оптимальных условиях достигает 98%.

Однако следует отметить, что при использовании в качестве фона хлорида натрия возможно образование токсичных хлорорганических соединений, что отмечается, в частности в работе [78] при исследовании влияния добавок хлоридов на образование продуктов неполной деструкции органических соединений на ДБА анодах в сточных водах с низким соотношением БПК/ХПК. Зафиксировано образование хлорорганических соединений (тригалометанов, галоацетонитрилов, галокетонов, 1,2-дихлорэтана) достаточно высокой концентрации (до 750 мкг/л при) различных режимах обработки.

Успешно проведена полная дезактивация электролизом с ДБА-анодом лекарственного препарата – тетрациклина [79].

Учитывая, что ДБА электроды обладают технологически важными особенностями, в частности обладают инертной поверхностью с низкими адсорбционными свойствами, высокой коррозионной устойчивостью, высоким перенапряжением выделения  $\text{O}_2$ , это позволило их использовать для разрушения в сточных водах 2,4 дихлорфеноксиуксусной кислоты (коммерческий препарат 2,4-D), которая широко применяется во всем мире в качестве гербицида широкого действия. Отмечается образование минимального количества промежуточных карбоновых кислот [80].



Уксусная кислота является одним из устойчивых к окислению промежуточных продуктов, образующихся в процессе минерализации сточных вод, содержащих ароматические соединения. При изучении электрохимического поведения уксусной кислоты на аноде из ДБА зафиксировано, что потенциал окисления ее смещается в область более высоких значений за счет прочной адсорбции молекул на поверхности анода [81]. Причем уксусная кислота оказалась ингибитором не только для собственного окисления, но и других органических соединений, окисляющихся при высоких анодных потенциалах, т. е. в непосредственной близости к потенциалу выделения кислорода.

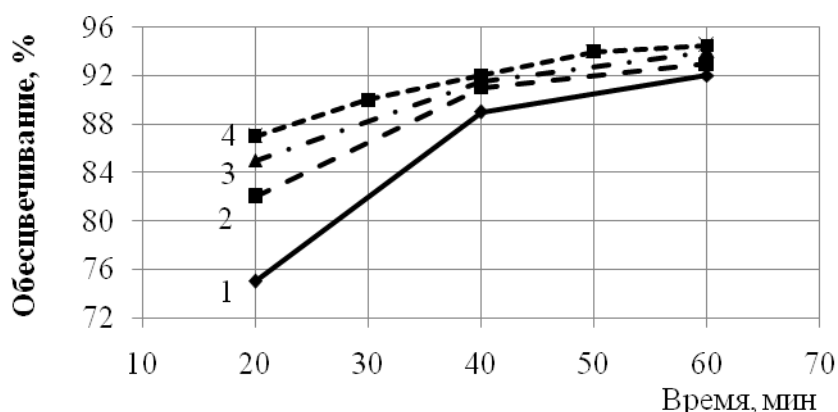
Прошла опытно-промышленную проверку установка с ДБА анодами ( $S = 2.904 \text{ м}^2$ ), которая продемонстрировала эффективность применения указанных анодов для электрохимического окисления фенола в проточном режиме и результаты ее работы полностью подтвердили данные лабораторных испытаний [82].

Применение объемных электродов из гранулированного активированного угля (ГАУ) и активированного угольного волокна (АУВ) (3-D электроды) в ранних работах ограничивалось использованием их для извлечения ионов металлов из

сточных вод. Однако позже была показана эффективность 3-D электродов для окисления органических соединений благодаря существенно более развитой поверхности и высокой скорости массопереноса по сравнению с пластинчатыми (2D) электродами [83].

Сконструирован [84] электрохимический трехмерный реактор, в котором анодом служил *гранулированный активированный уголь (ГАУ)*. Результаты показали, что он эффективно разрушает анилин, и его эффективность сильно зависит от pH раствора, плотности тока и времени электролиза, причем деструкция анилина протекает намного эффективнее в присутствии катионов  $\text{Fe}^{+2}$ .

Недавно созданный тип материала – *активированное угольное волокно (АУВ)* демонстрирует высокие характеристики, в частности при использовании их в окислительно-восстановительных процессах в качестве электродов [85]. На рис.11 показана зависимость степени деструкции красителя (ализаринового красного S) при увеличении плотности тока. Определяющее значение имеет истинная поверхность электродов: увеличение истинной поверхности АУВ с 894 до 1682  $\text{м}^2/\text{г}$  приводит к росту степени обесцвечивания красителя с 54.2 до 83.9%.



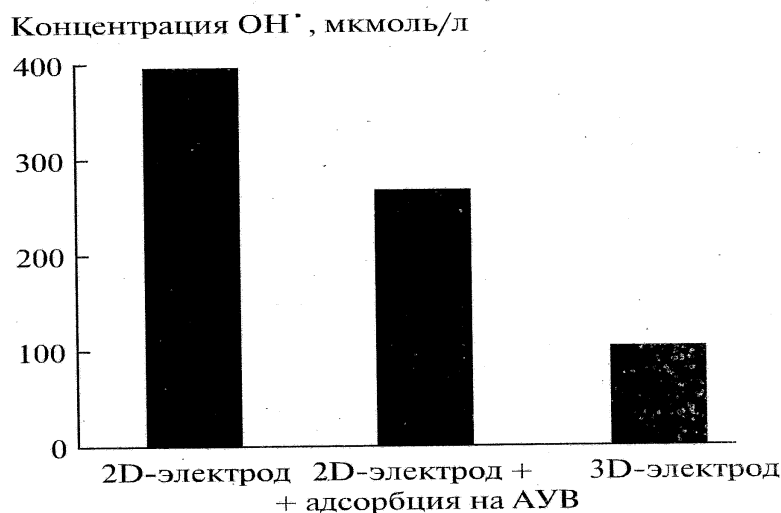
**Рис. 11.** Влияние плотности тока на обесцвечивание раствора ( $C_0$  - начальная концентрация красителя 700 мг/л,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.10 М, pH 7): 1 – 15 мА/см<sup>2</sup>, 2 – 25 мА/см<sup>2</sup>, 3 – 35 мА/см<sup>2</sup>, 4 – 40 мА/см<sup>2</sup>

Впервые в работе [86] исследована целесообразность применения АУВ в качестве дисперсного материала для нового

типа трехмерных (3D) электродов, предназначенных для электрохимического разложения фенола в сточных водах.

Показано, что по сравнению с ГАУ электроды на основе частиц АУВ проявляют лучшие электрохимические характеристики в отношении деструк-

тивного окисления фенола, однако аналитические данные показали минимальную в этом случае концентрацию  $\text{OH}\cdot$  радикалов (рис.12).



**Рис. 12.** Концентрация гидроксил-радикалов в различных системах (концентрация субстрата – 0, концентрация ДМСО – 250 ммоль.л<sup>-1</sup>, плотность тока: 0.6667 А (г АУ)<sup>-1</sup>, рН 2.0, время реакции – 30 мин).

Эти данные свидетельствуют о том, что высокая эффективность деструктивного разложения фенола не связана с более высокой концентрацией образующихся  $\text{OH}\cdot$  радикалов, а зависит от того в свободном или адсорбированном состоянии они находятся. Опираясь на опубликованные предшествующие результаты о том, что  $\text{OH}\cdot$  радикалы на электродах из ГАУ находятся преимущественно в адсорбированном состоянии, авторы объясняют наблюдаемое явление их низкой окислительной способностью.

Результаты исследований АУВ-электродов в кислой среде продемонстрировали относительно высокую способность их к электроокислению фенола и длительный срок службы.

Исследована возможность применения углеродного волокна (УВ) как альтернативной замены керамической основы для окисно-никелевого электрода (ОНЭ) [87]. Анод из УВ, на поверхность которого предварительно нанесли Ni-покрытие с целью придания необходимой жесткости конструкции электрода успешно апробирован в процессах электро-

химического окисления спиртов (бутанола и изобутанола). Применение в качестве ОНЭ на основе УВ позволило существенно увеличить плотность тока, что значительно сокращает время электролиза. Высокие выходы по току целевых продуктов электрохимического окисления спиртов (76-95%) подтверждают эффективность применения УВ в качестве основы для ОНЭ.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое окисление фенола на электроде из графитового войлока с показателями: толщина 3.5 мм, вес 1 м<sup>2</sup> 220 г, удельная проводимость 0.35 ом.см, диаметр волокна 9 мкм [88]. На циклической вольтамперограмме, снятой на электроде из графитового войлока в 0.5М растворе серной кислоты и концентрации 0,0125 М фенола появляется характерный максимум до области потенциалов выделения кислорода. Линейная зависимость тока максимума от корня квадратного из скорости развертки потенциала свидетельствует о диффузионном контроле процесса.

Модифицированные катоды из смеси угля и политетрафторэтилена (1:5) позволяют получить максимально до 472.9 мг/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  при  $i=50 \text{ A/m}^2$  без аэрации при pH 7. На примере раствора метилоранжа (50 мг/л) продемонстрировано, что содержание общего органического углерода в Фентон-процессе с модифицированным катодом снижается в 4 раза быстрее (до 95.7%), чем на немодифицированном (23.3%) [89].

Возможности по непрямоу деструктивному электрохимическому окислению с использованием газодиффузионного электрода (ГДЭ) показаны на примерах минерализации до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  бензола с эффективностью 94.8%, фенола – 98%, N-метил-p-аминофенола (метола) – 99% [49].

Синтезируется достаточно большое многообразие композитных материалов для анодного окисления органических соединений, обладающих высокой каталитической активностью. Из них заслуживают внимание твердые сплавы на основе  $\text{PW}_{11}\text{Fe}$ /хитозан/C для окисления нитробензола [90], PtAu/C – для окисления муравьиной кислоты [91], Ti/SnO<sub>2</sub>-Sn-Y для деструкции азокрасителя с концентрацией 0.5–2.0 г/л [92], PbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> со взаимопроникающей структурой для электрохимической деструкции фенола [93],

композитный PbO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> электрод для деструкции 4-хлорфенола [94], электрод из оксида олова, легированного сурьмой, на титановой подложке (Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb) [95,96]. Ti/TiO<sub>2</sub>-нанотрубки/SnO<sub>2</sub>:Sb-электрод демонстрирует высокую активность по отношению к разрушению высоких концентраций органических загрязнителей в сточных водах [97]. На примере метилового оранжевого показано, что скорость удаления ООУ непропорциональна начальной его концентрации: с ростом начальной концентрации метилового оранжевого от  $1 \times 10^{-5}$  до  $2 \times 10^{-4}$  М эффективность удаления ООУ уменьшается при постоянном времени электролиза (рис. 13). Из поляризационных кривых в 0.5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на Ti/TiO<sub>2</sub>-нанотрубки/SnO<sub>2</sub>:Sb-электроде следует, что выделение кислорода начинается при потенциале около 1.9 В (нас. к. э.), что на 100 мВ выше, чем на Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb-электроде. Из-за высокого потенциала выделения кислорода, эффективное окисление загрязнителей на Ti/TiO<sub>2</sub>-нанотрубки/SnO<sub>2</sub>:Sb-электроде происходит при высоких плотностях тока при минимальном вкладе побочной реакции выделения кислорода. Однако данное исследование выполнено только в кислой области pH<3.

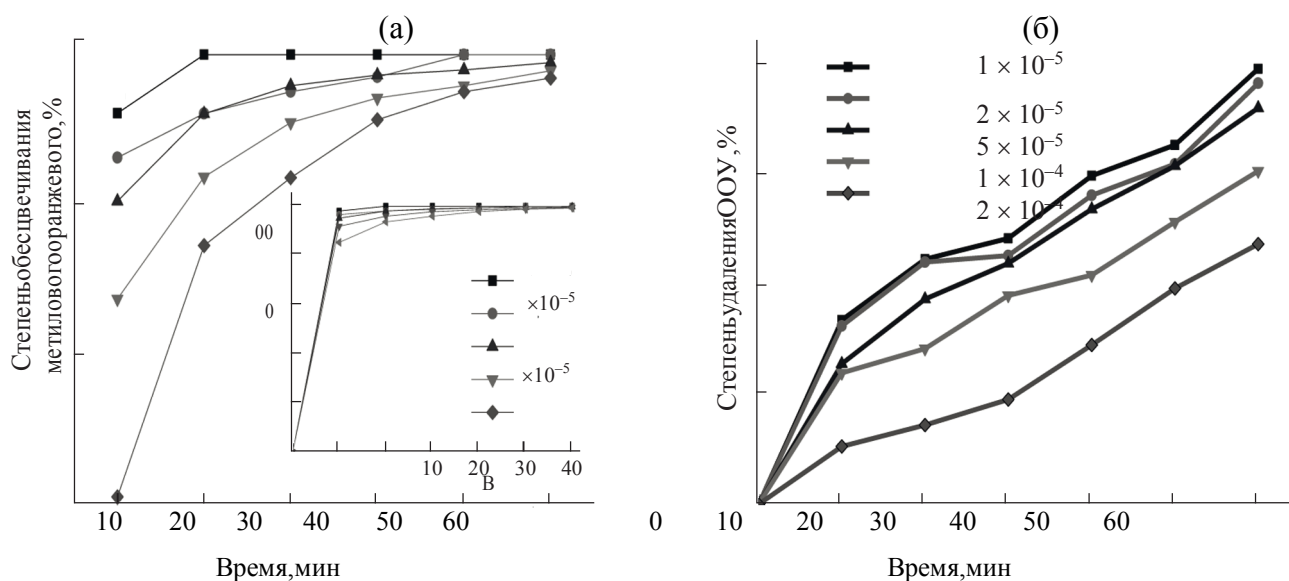
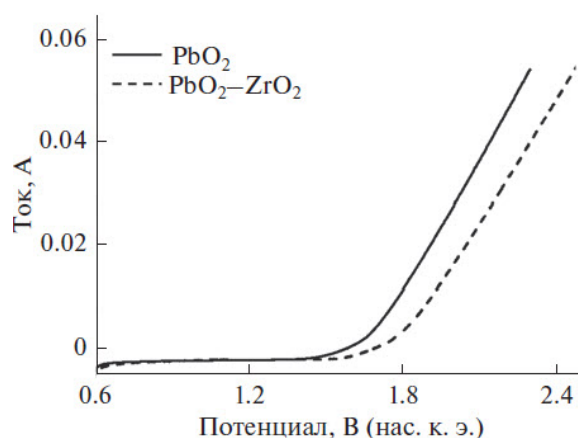


Рис. 13. Степень обесцвечивания и (б) степень удаления ТОО во времени для растворов метилового оранжевого на Ti/TiO<sub>2</sub>-нанотрубки/SnO<sub>2</sub>:Sb-электроде при различных концентрациях метилового оранжевого: от  $1 \times 10^{-5}$  до  $2 \times 10^{-4}$  М. Врезка к (а): степень обесцвечивания (увеличено) в интервале 85–100%.

Согласно [94], композитный  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$  электрод является эффективным материалом для электроокисления 4-хлорфенола в растворах индифферентного электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.025, 0.05, 0.075, 0.1 и 0.125 М). На рис. 14 приведены стационарные поляризационные кривые  $\text{PbO}_2$ -электродов и композитных  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ -электродов в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , полученные при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Видно, что перенапряжение выделения кислорода при

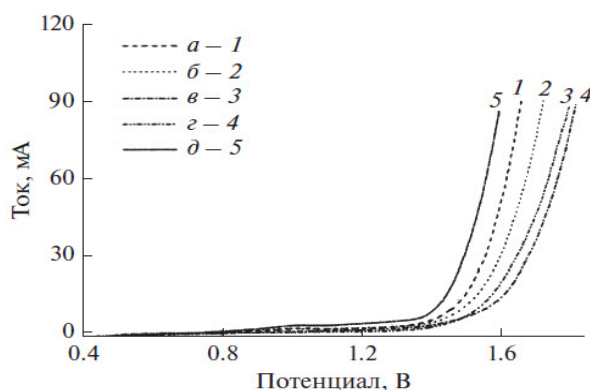
плотности тока  $200 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  на композитных  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ -электродах на 131 мВ больше, чем на  $\text{PbO}_2$ -электродах. Плотность тока обмена на  $\text{PbO}_2$ -электродах ( $2.952 \times 10^{-6} \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ) выше, чем на композитных  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ -электродах ( $0.353 \times 10^{-6} \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Это показывает, что образование молекулярного кислорода на композитных  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ -электродах в ходе реакции радикалов затруднено, что создает благоприятные условия для окисления органических соединений гидроксильными радикалами.



**Рис. 14.** Стационарные поляризационные кривые  $\text{PbO}_2$ -электродов и композитных  $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ -электродов в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , полученные при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Электроды  $\text{Ti/PbO}_2$  могут успешно применяться для электрокаталитического окисления органических веществ в сточных водах [97]. При получении диоксида свинца импульсным электроокислением получается покрытие, перенапряжение выделения кислорода на котором возрастает до 1,71 В (нас.к.э.), что создает благоприятные условия для окисления органических соединений [98]. Стабильность электродов из диоксида свинца повышается с ростом плотности импульсного тока вплоть до  $15 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ , а затем она снижается. Анодные поляризационные кривые электродов [99],

снятые на электроде из диоксида свинца, приготовленных при различной плотности импульсного тока, в 0.2 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала  $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  свидетельствуют о том, что с ростом плотности импульсного тока перенапряжение выделения кислорода на диоксиде свинца увеличивается (рис. 15). Электролиз раствора родамина Б показал, что эффективность его удаления из раствора с помощью электродов из диоксида свинца растет с ростом плотности импульсного тока, что можно объяснить ростом перенапряжения выделения кислорода.



**Рис.15.** Поляризационные кривые электродов из диоксида свинца: 1 –  $\text{PbO}_2(5)$ ; 2 –  $\text{PbO}_2(10)$ ; 3 –  $\text{PbO}_2(15)$ ; 4 –  $\text{PbO}_2(20)$ ; 5 –  $\text{PbO}_2(D)$ . Потенциалы даны отн.нас.к.э.

Для повышения эффективности деструктивного окисления поверхность электродов из  $\text{Ti/Sb-SnO}_2$ , допированных  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$  или  $\text{Ag}$  покрывали кристаллами  $\text{PbO}_2[100]$ . Электрод, допированный  $\text{Ni}$ ,

имел более высокий потенциал выделения  $\text{O}_2$  и лучшие характеристики при электролизе раствора фенола, вероятно, за счет большей мелкозернистости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из обзора литературы следует, что интерес к методам окислительной обработки сточных вод, содержащих токсичные и бионеразлагаемые органические загрязнители, и основанные на электрохимическом воздействии, постоянно возрастает. Основная тенденция - использование обоих электродных пространств – катодного и анодного. Создание высокоразвитой поверхности электродов, получение композиционных анодных материалов с высоким перенапряжением выделения кислорода, генерация АКФ с использованием электролиза атмосферного и повышенного давлений, электроразрядных методов – далеко не полный перечень перспективных путей деструкции органических токсикантов в сточных водах.

Одним из существенных недостатков электролиза хлоридсодержащих растворов пока остается опасность образования токсичных хлорорганических соединений, в связи с чем в существующих схемах рекомендуется использование совмещенных методов, например, методов химического (электрохимического) окисления с биологической очисткой, фотохимическими процессами, электрокоагуляции с последующей флотацией и

т.д. [7,31,101,102]. Имеется опыт дехлорирования органических соединений радиационным облучением [103]. Измерены выходы ионов  $\text{Cl}^-$ , образующихся при действии  $\gamma$ -излучения на водные, водно-спиртовые и спиртовые растворы трихлорэтилена, гексахлорциклогексана, 2,4-дихлорфеноксиацетата, пентахлорфенола, гексахлорбензола и совтола-10 (полихлорбифенил). В водной среде дехлорирование идет под действием  $e_{aq}^-$  и  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов, а также за счет гидролиза радикалов, образующихся из этих соединений. В спирте со щелочью развиваются цепные процессы дегалогенирования посредством переноса электрона с анион-радикала спирта на молекулу хлорсодержащего соединения. Установлено практически полное (99.7%) дехлорирование совтола-10 в 1% растворе при дозе 20 кГр.

Аналитический контроль АКФ преимущественно находит отражение в зарубежных публикациях, в отечественных публикациях он практически не проводится; то же замечание можно отнести и к разрядным технологиям.

Важное значение имеют работы по определению путей деструктивного окисления органических веществ. Однако

ввиду низкой селективности процесса и его зависимости от многих технологических и конструктивных факторов, анализ предлагаемых схем деструкции представляет большую сложность. Дискуссионным остается вопрос, является ли отсутствие “отравления” поверхности электрода положительным моментом. Поскольку, судя по виду потенциодинамических кривых, имеющих глубокий минимум (см. рис.4), по мере роста полимерной пленки процесс в пассивационной области должен был бы прекратиться. Однако хорошо известно, что путем препаративного окисления, в частности фенола, можно с удовлетворительным выходом получить бензохинон. В ранних работах [104] предполагается, что окисление фенола в области пассивации требует преодоления барьера, которым является адсорбированная полимерная пленка. Такое явление переноса заряда через адсорбированную пленку хорошо известно в полярографии (эффект Лошкарева) и заключается в том, что электрохимическому превращению подвергается вещество, продифундировавшее к аноду через адсорбированный слой, тормозящий процесс. В случае фенола остается в качестве альтернативы еще одно объяснение протекания процесса в условиях полного покрытия поверхности полимерной пленкой: бензохинон образуется при окислении полимерного вещества, а молекулы фенола служат для возобновления этой полимерной пленки. Исследования по использованию анолитов в качестве окислителей органических экотоксикантов находятся на стадии разработки и в настоящее время далеки от завершения. До настоящего времени нет опубликованных достоверных данных об идентификации каких-либо окислителей помимо хлора в электрохимически полученных растворах “смеси оксидантов” [105].

Разрядные технологии получили всестороннее развитие и демонстрируют высокую эффективность деструкции трудноокисляемых как низкомолекулярных органических соединений (карбоновые кислоты, альдегиды), так и высокомолекулярных, например, гуминовых веществ, значения молекулярных масс которых могут изменяться в интервале от 20 тыс. до 150 тыс. а.е.м. Однако к аппаратуре и рабочим электродам предъявляются повышенные требования из-за жестких условий, создаваемых при разрядах (кавитационные явления, излучения и пр.).

Повышение давления облегчает процесс анодного окисления органических соединений и катодного восстановления  $O_2$ , за счет чего возрастает эффективность деструктивного процесса в целом. Следует подчеркнуть, что электролиз под давлением технически решен, промышленные электролизеры под давлением до 30 атм успешно эксплуатируются в течение многих лет для электролиза воды. Такие электролизеры с небольшими конструктивными изменениями могут быть использованы для проведения деструктивных окислительных процессов.

Поиск электродных материалов как для анодного, так и для катодного процессов дает положительные результаты. Синтезированы анодные материалы, позволяющие повысить перенапряжение выделения кислорода свыше 130 мВ. С помощью модифицированных катодных материалов можно получить растворы  $H_2O_2$  с концентрацией до 472.9 мг/л, что значительно повышает вклад катодного процесса.

Анализ затрат электроэнергии технологий на основе электрохимического воздействия, в целом показал, что они не превышают  $2 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ , однако всецело зависят от исходной концентрации токсиканта и числа электронов, необходимых для их полной деструкции (в среднем от 20 до 150) [106].

## REFERENCES

1. Shulenina V.V., Bagrov V.V., Desjatov A.V. i dr. *Voda tehnogennaja: problemy, tehnologii, resursnaja cennost'* [Technogenic waters: problems, technologies, resource value]. Moscow: MGTU im.N.Je.Baumana Publ., 2015, p.242.
2. Tomilov A.P., Osadchenko I.M., Fuks N.Sh. Electrochemical purification of industrial sewage. *Himicheskaja promyshlennost' - Chemical Industry*. 1972, no.4, p.27(267).
3. Harlamova T.A., Tedoradze G.A. Use of electrolysis for purification of sewage from cyanides, phenols and oils. *Himicheskaja promyshlennost' - Chemical Industry*. 1981, no.2, p.21.
4. Bockris J.O.M., Bhardwaj R.C., Tennakoon C.L.K. The electrochemistry of waste removal. *J.Serb.Chem.Soc.* 1992, vol.57 (12), p. 799.
5. Serikava R.M., Isaka M., Su Q., Usui T., Nishimura T., Sato H., Hamada S. Wet electrolytic oxidation of organic pollutants in wastewater treatment. *J. of Appl. Electrochem.* 2000, vol. 30, p. 875.
6. Harlamova T.A., Aliev Z.M. Use of electrolysis under pressure for destructive oxidation of phenol and azodyes. *Elektrokhimiya - Russian Journal of Electrochemistry*. 2016, vol. 52, no. 3. pp.291-300.
7. Kofman V.Ya. New oxidizing technologies of water and sewage purification (Part 2) (experience of foreign editions). *Vodosnabzhenie i sanit.tehnika - Water supply and sanitary engineering*. 2013, no.11, p.70. (In Russian).
8. Mook W.T., Chakrabarti M.H., Aroua M.K. et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology. *Desalination*. 2012, vol. 285, p.1.
9. Orudzhev F.F., Gasanova F.G., Isaev A.B. Photoelectrocatalytic deactivation of phenol-containing waters. *Ecology and industry of Russia - Ekologija i promyshlennost' Rossii*. 2013, no.2, p.36-37. (In Russian).
10. Sires I., Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies. *Environment International*. 2012, vol. 40, p. 212.
11. Erremi M., Salghi R., Ebenso Eno. E. et al. Anodic Destruction of Abamectin Acaricide Solution By BDD-Anodic Oxidation. *Int.J.Electrochem.Sci*. 2014, vol.9, p.5467.
12. Grinevich V.I., Gushhin A.A., Plastinina N.A. Destruction of phenol and synthetic surface-active water-dissolved substances in terms of electrochemical impact in combination with ozonization. *Izvestija Vuzov. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 2009, vol.52, no.2, p.130. (In Russian).
13. Sires I., Brillas E., Oturan M.A., Podrigo M.A., Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. *A review. Envir. Science and Pol.Research*. 2014, vol.21, no.14, p.8336.
14. Juretic D., Kusic H., Bozic A.L, Dionysiou D.D. Environmental aspects of photooxidative treatment of phenolic compounds. *J. Hazard. Mater.* 2013, vol.262, p.377.
15. Kosheleva A.M., Chaenko N.V., Kornienko G.V. i dr. Oxidation of nonanol-1 on oxide-nickel electrode with the use of active forms of oxygen. *Elektrokhimiya - Russian Journal of Electrochemistry*. 2013, vol. 49, p. 105.
16. Zhelovickaja A.V., Dresvjannikov A.F. Electrochemical destruction of aromatic compounds. *Vestnik Kazanskogo tehnol. un-ta - «Herald of Kazan Technological University»*. 2014, vol.17, no.9, p.262. (In Russian).
17. Bobkova E.S., Singurova A.V., Kobeleva N.A. Mechanism of phenol decomposition in water solutions at dielectric barrier discharge of atmospheric pressure in oxygen. *Izvestija Vuzov. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 2013, vol.56, no.11, p. 57. (In Russian).
18. Oda T., Kuramochi H., Ono R. Trichloroethylene decomposition by the nonthermal plasma Combined with manganese-dioxide supported alumina. *Int. Journal Plasma Environ. Sci. Technol.* 2008, vol. 2, p.50.
19. Lukes P., Locke B. R. Degradation of Substituted Phenols in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005, no. 44, p. 2921.
20. Kornienko G.V., Orlina E.A., Chaenko N.V. i dr. Electrochemical oxidation of phenol on oxide-ruthenium-titanium anode with addition of active forms of oxygen in situ generated from molecular oxygen, hydrogen peroxide and water. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Himiya - J.Siber. Feder. University. Chemistry*. 2014, vol. 2, no. 7, p.200. (In Russian).
21. Pivovarov A. A., Zaharov R.I., Kalashnikova A.N., Nikolenko N.V. Production of oxidizers by means of plasma treatment of water solutions of

- sodium chloride. *Uspehi v himii i himicheskoj Tehnologii - Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2014, no. 3, p.88. (In Russian).
22. Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A. i dr. Destruction of water-dissolved formaldehyde and acetone at dielectric barrier discharge of atmospheric pressure in oxygen. *Izvestija Vuzov. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 2011, vol.54, no.8, p. 55. (In Russian).
23. Hong Zou, Chao Tai, Xue- , Ruo-Hua Zhu. A new simple and rapid electrochemical method for the determination of hydroxyl radical generation by Fenton reaction and its application. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, vol. 373, p.111.
24. Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L., Rubio, F.J. Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2001, vol. 76, p.312.
25. Dresvjannikov A.F., Zhelovickaja A.V. Purification of industrial sewage by means of indirect electrochemical oxidation of carbocyclic compounds. *Voda: himija i jekologija - Water: Chemistry and Ecology*. 2011, no. 12, pp. 38-42. (In Russian).
26. Chen Y., Shi W., Xue H., Han W. Enhanced electrochemical degradation of dinitrotoluene wastewater by Sn-Sb-Ag modified ceramic particulates. *Electrochim. Acta*. 2011, vol. 58, p. 383.
27. He Chan, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. Performances of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline. *Chemical J. Internet*. 2002, vol. 4, no. 11. p.58.
28. Peralta E., Roa G. Hydroxyl radicals quantification by UV spectrophotometry. *Electrochimica Acta*. 2014, vol. 129, p. 137.
29. Kurmaz V.A., Kotkin A.S., Simbireva G.M. Research into electrochemical behavior of secondary products of oh-radicals entrapment with molecules of dimethyl- sulphoxyde by means of laser photoemission. *Vestnik. Mosk. Un-ta. Ser. Himija - Moscow University Chemistry Bulletin*. 2013, vol.54, no.6, p.321. (In Russian).
30. Kuznecov V.V., Miheeva E.N., Ljashenko S.E., Kolesnikov A.V. Electrochemical oxidation of aniline industry sewage in terms of removal of 2J direct orange dyestuff. *Voda: himija i jekologija - Water: Chemistry and Ecology*. 2013, no 3, p.33. (In Russian).
31. Zhelovickaja A.V., Dresvjannikov A.V., Chudakova O.G. Use of perspective oxidative processes for purification of sewage that contain pharmaceutical compounds (review). *Vestnik Kazanskogo tehnol. un-ta - Herald of Kazan Technological University*. 2015, vol.18, no.20, pp.73-79. (In Russian).
32. Harlamova T.A., Kolesnikov A.V., Alaferdov A.F. I dr. Perspective electro- chemical processes in sewage deactivation technologies. Electrochemical destruction of organic substances; use of electrolysis in purification technology. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti - Electroplating & Surface Treatment*. 2013, vol. 21, no 3, p. 55. (In Russian).
33. Harlamova T.A., Tedoradze G.A. Electrochemical behavior of phenols. *Uspehi himii - Russian Chem.Rev.* 1987, vol. LVI, no.I, p. 29.
34. Tomilov A.P., Majranovskij S.G., Fioshin M.Ja., Smirnov V.A. *Elektrohimiya organicheskikh soedinenij* [Electrochemistry of organic compounds]. Moscow: Himiya Publ. 1968, p.338. (In Russian).
35. Almeida L.C., Silva B.F., Zanoni M.V. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO<sub>2</sub>NTs photoanode for enhanced degradation of an azo dye: A mechanistic study. *J. Electroanal. Chem.* 2014, vol. 734, p. 43.
36. Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V. Application of catalytic system H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> when purifying water from organic compounds. *Himija i tehnologija vody - Journal of Water Chemistry and Technology*. 2004, vol.26, no. 3, p.219. (In Russian).
37. Brillas E., Saulea R., Casado J. Use of an Acidic Fe/O<sub>2</sub> Cell for Wastewater Treatment: Degradation of Anilin. *J. Electrochem. Soc.* 1999, vol. 146, no. 12, p. 4539.
38. Alvarez-Gallegos A., Pletcher D. The removal of level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 1: The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions. *Electrochim. Acta*. 1998, vol. 44, no 5, p. 853-861.
39. Kornienko G.V., Chaenko N.V., Maksimov N.G. i dr. Indirect electrochemical oxidation of phenol on a boron-doped diamond electrode // News of electrochemistry of organic compounds 2010. The XVII-th All-Russian conference on electrochemistry of organic compounds with international participation: Tambov, 2010, p.153. (In Russian).
40. Arat K., Bicher E. Electrochemical monitoring of the process of discoloration of diazo-dyestuff Evans Blue according to the reaction of Fenton in anaerobic conditions: kinetics and optimization. *Elektrokhimiya - Russian Journal of Electrochemistry*. 2015, vol. 51, no.8, p.826.
41. Prabir G., Armar Nath S., Ray Subhabrata. Reduction of COD and removal of Zn<sup>+2</sup> from



- rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*. 2011, vol.266, no.1-3, p. 213.
42. Xiao-ru Y., Jian-zhong W., Zhang Ping, XiJin-e, Wei Z. Comparison of electrochemical methods of phenol-containing sewage purification. *Water and WasteWater*. 2010, vol. 41, no. 6, p. 41.
43. Jeong J., Lee J. Electrochemical oxidation of industrial wastewater with the tube type electrolysis module system. *Separation and Purification Techn.* 2012, vol.84, p. 35.
44. Brillas E., Sauleda R., Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and Peroxi-Coagulation Process. *J. Electrochem. Soc.* 1998, vol. 145, p. 759.
45. Brillas E., Sire's I., Mehmet A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 2009, vol. 109, p. 6570.
46. Orudzhev F.F., Aliev Z.M., Isaev A.B., Shabanov N.S. Photo-electrical oxidation of phenol on massif of nanopipes TiO<sub>2</sub> in terms of heightened oxygen pressures. *Elektrokhimiya - Russian Journal of Electrochemistry*. 2015, vol. 51, no. 12, p. 1247.
47. Jun-jie Lin, Xiao-song Zhao, Dan Liu, Zhi-guo, Ying Zhang, Hui Xu The decoloration and mineralization of azo dye C.I.acid red 14 by sonochemical process: rate improvement via fentons reactions. *J. Hazard.Mater.* 2008, vol. 157, p. 541.
48. Willyam R.P.Baros, Poliana C.Franco, Juliana R.Stefer, Robson S. Rocha, Marcos R.V.Landa. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt(II) phthalocyanine. *J. of Electroanal.Chemistry*. 2014, vol. 722-723, p. 46.
49. Корниенко Г.В., Колягин Г.А. Use of water solutions of hydrogen peroxide obtained by means of cathode restoration for indirect oxidation of organic substances in situ. Achievements and prospects. News of electrochemistry of organic compounds (ЭХОС-2014). Tambov, 2014, p.52. (In Russian).
50. Tarasevich M.R., Shepelev V.Ja., Burshtejn R.H. Effect of influence on ionization of oxygen on platinum electrode. *Elektrokhimiya - Russian Journal of Electrochemistry*. 1973, vol.9, no.11, p.1693.
51. Aliev Z.M., Tomilov A.P., Harlamova T.A. Scientific principles and prospects of electrolysis use at high pressures. Proceedings of higher educational institutions/ North Caucasian region. Technological sciences. 2004, no.1, p.44. (In Russian).
52. Harlamova T.A. Use of electrolysis for destruction of hard-to-oxidize substances.// Topical problems of electrochemistry of organic compounds (ЭХОС-2012). Theses of reports to the VII-All-Russian school for electrical chemistry of organic compounds. Tambov, 2012, p.58. (In Russian).
53. Gasanova F.G., Aliev Z.M. Purification of sewage from phenol by means of electrochemical oxidation. *Ekologija i promyshlennost' - Ecology and Industry*. 2009, no.12, p.6. (In Russian).
54. Harlamova T.A., Isaev A.B., Aliev Z.M., Alaferdov A.F. Inhibition of cathode isolation of oxygen by means of organic compounds at normal and increased pressure. // News of electrochemistry of organic compounds-2010. The XVII-th All Russian conference on electrochemistry of organic compounds with international participation. Tambov, 2010, p.38. (In Russian).
55. Kruchinina N.E., Shalbak A., Ivancova N.A., Timasheva N.A., Gablenko M.V. Oxidative destruction of organic dyestuffs by means of Fenton reactive and anolyte. Water, chemistry and ecology. *Voda. Himija i jekologija - Water: Chemistry and Ecology*. 2011, no. 9, p.32. (In Russian).
56. Gablenko M.V. Anolyte in the processes of oxidative destruction of organic pollutants: thesis for candidate of chemical sciences. *PhD thesis*. Moscow, 2012, 184 p.
57. Azni I., Katayon S. Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. *Global Nest: the Int. J.* 2002, vol.4, no. 2-3, p.139.
58. Makal'skij L.M., Cehanovich O.M. Purification of water by means of avalanche-stream discharges. Theses of reports to the international conference. Moscow, 2014, p.18.
59. Bobkova E.S., Shishkina A.I., Borzova A.A., Rybkin V.V. Influence of parameters of dielectric barrier discharge of atmospheric pressure on kinetics of sulphano decomposition in water. *Izvestija Vuzov. Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 2015, vol.49, no.5, c. 419. (In Russian).
60. Belinskij V.V., Bozhko I.V., Charnyj D.V. Pulse corona discharge on the surface of electrically conducting liquid and its use for water treatment. *Tehnicheskaja elektrodinamika - Tekhnichna Elektrodynamika*. 2010, no.3, p. 21. (In Ukraine).
61. Shutov D.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V. Comparative characteristics of plasma-chemical

- destruction of anion surface-active substances of sulphane and sodium lauryl-sulphate under the effect of contact glow discharge in the air. *Izvestija Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 2014, vol. 57, no.6, p. 49. (In Russian).
62. Wang H., Chen X. Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system. *J. Hazard. Mater.* 2011, vol. 186, no. 2, p.1888.
63. Rajzer Ju. P. *Fizika gazovogo razrjada* [Physics of gas discharge]. Moscow: Nauka Publ. 1992, p. 8.
64. Cheng H., Chen S., Wu Y., Ho D. Non-thermal plasma technology for degradation of organic compounds in wastewater control a critical review. *Journal Environ. Eng. Manage.* 2007, vol. 17, no. 6, p. 427.
65. Jakushin R.V., Kolesnikov V.A., Brodskij V.A. i dr. Research into destruction of organic substances in water solutions under the effect of pulse high-voltage discharges. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 2015, vol. 88, no. 8, pp. 1221-1226.
66. Yakushin R.V. Intensification of oxidative-reduction processes in water solutions by means of electrical discharge plasma: thesis for candidate of technical sciences. *PhD thesis*. Moscow, 2015, 160 p.
67. Chumadova E.S., Isakina A.A., Rybkin V.V. Modeling of kinetics of phenol decomposition processes in vertical flow reactor of dielectric barrier discharge. *Izvestija Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya - Chemistry and Chemical Technology*. 2009, vol.52, no.9, pp. 43-50. (In Russian).
68. Voyno D.A. Process of natural waters purification from humin substances with the use of electric discharge reactor: thesis for candidate of technical sciences. *PhD thesis*. Tomsk. 2016, 126 p. (In Russian).
69. Kosheleva A.M. Influence of the nature of electrode material on effectiveness of alcohol oxidation process with the use in situ active forms of oxygen. *Topical problems of electrochemistry of organic compounds (ЭХОС-2012)*. Theses of reports. Tambov, 2012, p.102. (In Russian).
70. Navarrete E., Heyser C., Henríquez R., Schrebler R., Ricardo Cyrdova R., Mucoz E. Changes in the surface activity of n-Si after interaction with hydroxyl radicals. *J.Electroanalyt. Chem.* 2014, vol.727, p. 39.
71. Kornienko V.L., Koljagin G.A. A new shortcut method of impregnation of carbon-black gas-diffuse electrodes to explore their structural and electrochemical characteristics. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry*. 2011, vol.47, no.11, p.1355.
72. Yanzhu L., Cuohua Z., Yonggang Z. Highly Efficient and Mild Electrochemical Incineration: Mechanism and Kinetic Process of Refractory Aromatic Hydrocarbon Pollutants on Superhydrophobic PbO<sub>2</sub> Anode. *Environ. Sci. and Technol.* 2010, vol.44, no.20, p. 7921.
73. Pleskov Ju.V., Krotova M.D., Jolkin V.V., Ekimov E.A. Electrochemical behavior of a new electrode material – compact of boron-doped synthetic diamond. Low-frequency electrochemical impedance of benzene oxidation on anode of boron-doped diamond. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry*. 2016, vol. 52, №1, p.3.
74. Elkin V.V., Krotova M.D. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry*. 2013, vol. 49, no. 11, p.1138.
75. Hagans P.L., Natishan P.M., Stoner D.R., Gradly W.E. Electrochemical Oxidation of Phenol Using Boron-Doped Diamand Electrodes. *J.Electrochem. Soc.* 2001, vol.148(7), p.298.
76. Britto-Costa P.H., Ruotolo L.A.M. Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and Ti/Ti<sub>0.7</sub>Ru<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> electrodes. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2012, vol. 29, no. 4, p. 76.
77. Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V. Use of catalytic system H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>) for purification of water from organic compounds. *Himija i tehnologija vody - Journal of Water Chemistry and Technology*. 2004, vol.26, no. 3, pp.219-241. (In Russian).
78. Anglada A., Urriaga A., Ortiz I., Mantzavinos D., Diamadopoulos E. Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-product. *Water Res.* 2011, vol. 45, no. 2, p. 828.
79. Borisova D.A., Vedenjapina M.D., Krylova I.V. i dr. Electrochemical oxidation of tetracycline on diamond, boron-doped electrode in terms of water stability potentials. *Izv. AN RF. Ser. Him - Russian Chemical Bulletin*. 2013, no.12, p.2590.
80. Garcha O., Isarain-Chavez E., El-Ghenymy A., Brillas E., Peralta-Hernandez J.M. Degradation of 2,4-D herbicide in a recirculation flow plant with a Pt/air-diffusion and a BDD/BDD cell by electrochemical oxidation and electro-Fenton process. *J. Electroanalyt. Chem.* 2014, vol.728, p. 1.
81. Kapałka A., Fóti G., Comninellis C. Investigation of the Anodic Oxidation of Acetic Acid on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J.Electrochem.Soc.* 2008, vol.155, P.27.
82. Zhu X., Ni J., Wei J., Xing X., Li H., Jiang Y. Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in

- continuous mode. *J. Hazard.Mater.* 2010, vol. 184, no. 1-3, p. 493.
83. Zhu X., Jiang Y., Ni J., Li H. Synergies between electrochemical oxidation and activated carbon adsorption in three-dimensional boron-doped diamond anode system. *Electrochim.Acta.* 2011, vol. 56, p.1270.
84. He Chan, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. Performances of three-phase threedimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline. *Chemical J.Internet.* 2002,vol. 4, no.11, p.58.
85. Yi F., Chen S., Yuan Ch. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. *J. Hazard. Mater.*2008,vol.157, p.79.
86. Lej M., Sen'lin S., Czjan Ren, Hafn'zhao Vej, Pejczjuan' Lju. Effective electrochemical combustion of phenol on activated fibrous carbon as a new type of disperse material. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry.* 2014, vol.50, no 6, p.635.
87. Morozova A.P., Kashparova V.P. *Effektivnost' jelektrohimicheskogo sinteza na oksidnonikelevom jelektrode s uglevolokonnoj osnovoju* [Effectiveness of electrochemical synthesis on oxide-nickel electrode with fibrous carbon basis]. Novocherkask. 2010, p.163. (In Russian).
88. Wang A., Qu J., Liu H., Ru J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Appl. Catal. B: Environ.* 2008, vol. 84, p. 393.
89. Fangke Yu, Minghua Zhou, Xinmin Yu. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation without external aeration. *Electrochim. Acta.* 2015, vol.163, p.182.
90. Hua Y., Wang C., Duan H., Xu Q., Peng Q., Xu D., Xu X., Liu X. Fabrication, characterization and electrocatalytic properties of a solid electrode based on PW<sub>11</sub>O<sub>30</sub>Fe(III)(H<sub>2</sub>O) and chitosan. *Electrochim.Acta.* 2011, vol. 58, p.99.
91. Min Y., Yunjie H., Qing L., Lian L., Jianhui L., Changpeng L., Wei X. Improved direct electrooxidation of formic acid by increasing Au fraction on the surface of PtAu alloy catalyst with heat treatment. *Electrochim.Acta.* 2011, vol.58, p.6.
92. Li Xu, Zhi Gio, Lishun Du, Jing He. Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration. *Electrochim.Acta.* 2013,vol. 58, p.150.
93. Vej L., Mao Sh., Lin A., Gan F. Anode of PbO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub> composite with interpenetrative structure for electrochemical combustion of phenol. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry.* 2011,vol.47, no.12, p.1493.
94. J Jao, Cziao L, Cz.ZhuN. Ju. Chen S Electro-catalytic destruction of 4-chlorine phenol on composite PbO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> electrode and its electrochemical properties. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry.* 2016, vol.52, no. 4, p.398.
95. Lee K.H., Song S.W. One-Step Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Microsphere and Interfacial Control for Enhanced Lithium Storage Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011, vol. 3, p. 3697.
96. Lin H., Niu J., Xu J. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids ( C9-C10) by Ti/SnO<sub>2</sub> – Sb-Ce, Ti/SnO<sub>2</sub> – Sb/Ce – PbO<sub>2</sub>, and Ti/BDD electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 2013, vol. 47, p. 13039.
97. Ch. Hu, B. Hu, Ju. Vang, K. Zhan, S. Zhou. Wear-free anode based on TiO<sub>2</sub> ensemble – nanopipe and its application for purification of sewage polluted with dyestuff. *Elektrohimija - Russian Journal of Electrochemistry.* 2016, vol.52, no. 5, p.475. (In Russian).
98. Chen Xia, Li Yanhong, Song Xiaosan, Wang Sanfan, Zhou Jian. Study on the treatment of organic wastewater by Ti-based PbO<sub>2</sub> electrodes. *Industrial Water Treatment* , 1005-829X, 2013, Issue 12, p.11.
99. J.Jao, Zhiao N.Ju.L. Preparation and electro-catalytic properties of lead dioxide obtained by impulse electrodeposition at varied density of pulse current. *Elektrohimija.* 2016, vol.52, no. 2, p.188.
100. Xu Hao, Li Jingjing, Yan Wei, Chu W. Preparation and characterization of titanium based PbO<sub>2</sub> electrodes doped by some common elements. *Rare Metal Mater. and Eng.*, 2013, vol.42, no.5, p. 885.
101. Gablenko M.V., Kruchinina N.E., Kuznecov A.E., Ivancova N.A. Biological purification of model sewage of brewing production in the presence of electrochemically synthesized oxydant. *Voda. Himija i jekologija - Water: Chemistry and Ecology.* 2012, no. 2, p.34. (In Russian).
102. Aronov R.S. Electrochemical methods of water purification. *Sovrem.Naukoemkie tehnologii -Modern science intensive technologies.* 2014, no.5 (2), p.98. (In Russian).
103. Kosobuckij V.S. Dehalogenation of 2,4-dichlorophenoxyacetate in water-alcohol solution in the presence of oxygen. *Himija Vysokih Energij - High Energy Chemistry.* 2008, vol. 42, no.2, p.107. (In Russian).
104. Fleszar B., Ploszynka J. An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism. *Electrochimica Acta*, 1985, vol. 30, p.31.

105. Fesenko L.I., Denisov V.V., Skrjabin A.Ju. Water disinfectant – sodium hypo-chloride: production, application. Economics and ecology. Rostov, 2012, 146 p. (In Russian).  
substances in situ: achievements and prospects. *Zhurnal Prikladnoi Khimii -The Russian Journal*

106. Kornienko V.L., Koljagin G.A., Kornienko G.V. i dr. Use of water solution of hydrogen peroxide obtained by means of cathode restoration of oxygen for indirect oxidation of chemical *Of Applied Chemistry*. 2014, vol.87, no.1, p.3.

### INFLUENCE OF ELECTROCHEMICAL IMPACT ON DESTRUCTION OF ORGANIC COMPOUNDS

*\*T.A.Harlamova, \*A.F.Alaferdov, \*\*O.V.Maslova*

*National University of Science and Technology «MISIS»  
Lenin Ave., apt.4, 119991, Moscow; e-mail: harlamova\_tanya@list.ru  
alaferdov@delfin-aqua.com.*

*G.V. Plekhanov Russian Economic University  
Stremyanniy per.36, 117997 Moscow, e-mail: mas.olga2012@yandex.ru*

*Literary data on intensification of oxidizing processes for removal of organic compounds from sewage have been summed up. The paper focused on active forms of oxygen which are formed under the effect of electric current and their participation in the destruction of aromatic and aliphatic compounds. Actual material on the use of Fenton reagent, electrolysis under pressure, anolyte, electric discharge, perspective electrode materials have been generalized. Application of up-to-date approaches for the solution of issues facing the development of environmental problems examined.*

**Keywords:** *sewage, organic substances, destruction, radicals, electrolysis, Fenton reactive, anolyte, discharge processes, electrode materials.*

### ÜZVİ MADDƏLƏRİN DESTRUKSIYASINA ELEKTROKİMYƏVİ TƏSİRİN TƏDQIQI

*\*T.A.Xarlamova, \*A.F.Alaferdov, \*\*O.V.Maslova*

*«MISIS» Milli texnoloji tədqiqat universiteti  
119991, Moskva, Lenin pr., ev.4, e-mail: harlamova\_tanya@list.ru  
alaferdov@delfin-aqua.com*

*Q.V.Plexanov ad. Rusiya iqtisad universiteti  
117997 Moskva, Stremyanniy döngəsi, ev 36; e-mail: mas.olga2012@yandex.ru.*

*İcmalda tullantı suların üzvi maddələrdən təmizlənməsi üçün istifadə olunan oksidləşmə proseslərinin intensivləşdirməsinə aid ədəbiyyat materialları ümumiləşdirilib. Əsas diqqət elektrik cərəyanının təsiri zamanı əmələ gələn oksigenin aktiv formalarına və onların aromatik və alifatik birləşmələrinin destruksiyasında iştirakına yönəlib. Fenton reaktivin, təzyiç altında elektrolizin, anolit, elektrodlar üçün perspektiv materiallardan istifadəyə aid faktiki material toplanıb.*

**Açar sözlər:** *tullantı suları, üzvi maddələr, destruksiya, elektroliz, Fenton reaktiv, aniolit, elektrod materialları*

*Поступила в редакцию 11.06.2016.*