

УДК 547.56:628.349.087.7.001.5

## Исследование деструкции фенола окислительным способом

Т. Н. ВОЛГИНА, О. С. КУКУРИНА, В. Т. НОВИКОВ

*Томский политехнический университет,  
проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)**E-mail: olskuk@mail.ru*

(Поступила 23.04.04; после доработки 19.07.04)

### Аннотация

Исследован процесс глубокого окисления фенола в электрохимически активированной среде для разработки метода обезвреживания отходов сильнодействующих ядовитых веществ. Подтверждена известная схема деструкции фенола через образование *n*-бензохинона, карбоновых кислот до диоксида углерода и воды. Проведен сравнительный анализ констант скоростей окисления фенола различными окислителями, в том числе кислородом, пероксидом водорода в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$ , озоном, а также электрохимическим окислением.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не ослабевает интерес к процессам глубокого окисления токсичных веществ, в том числе фенола [1–3]. В качестве окислителей применяются хлорсодержащие соединения, соединения марганца, озон, пероксид водорода, реактив Фентона [2]. Наиболее эффективными окислителями признаны пероксид водорода и озон [3].

Цель данной работы – исследование глубокого окисления фенола ранее предложенным в [6] методом для обезвреживания пестицидов на основе производных феноксиуксусных кислот.

Суть предлагаемого метода заключается в генерировании комплекса окислителей при пропускании электрического тока через растворы серной кислоты с одновременным взаимодействием образующихся соединений пероксидной природы [4] с органическим веществом в одном реакционном объеме.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глубокое окисление фенола проводили на лабораторной установке, основной аппарат

которой – электролизер [6]. Условия проведения процесса: исходное содержание фенола 0.1–10 г/л, объемная доля серной кислоты 40 %, плотность тока 0.06–0.83 А/см<sup>2</sup>; требуемая температура поддерживалась с помощью термостата, давление атмосферное. При окислении пероксидом водорода его начальная концентрация составляла 6 моль/л; при окислении кислородом воздуха его расход был равен 4.2 л/ч.

Спектрофотометрические измерения проводили на приборах СФ-18, СФ-26, КФК-3, в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Концентрацию фенола в ходе окисления определяли по калибровочному графику, построенному для  $\lambda = 270$  нм. Концентрацию некоторых промежуточных и конечных продуктов окисления фенола (карбоновые кислоты, диоксид углерода) определяли известными титриметрическими методами [8]. Общее содержание органических соединений определяли методом химического потребления кислорода (ХПК) с применением рН-метра-ионмера “ЭКОТЕСТ-120” в качестве автоматизированного измерителя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При пропускании электрического тока через сернокислотные растворы образуются частицы с высоким окислительным потенциалом  $O^*$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2S_2O_8$ ,  $H_2SO_5$ . Следовательно, деструкция фенола может протекать как в реакционном объеме (за счет химического взаимодействия с вышеуказанными частицами), так и частично за счет электрохимических процессов.

Общей стадией для процессов глубокого окисления фенола является стадия образования *o*-, *n*-дифенолов (пирокатехина и гидрохинона) и далее *o*-, *n*-хинонов. Затем происходит разрушение ароматического кольца с образованием ди- и монокарбоновых кислот. В зависимости от окислителя состав продуктов деструкции фенола различен. Так, при окислении озоном обнаружены лишь следы щавелевой кислоты [9], при окислении пероксидом водорода – муконовая кислота [10], а при действии реактива Фентона – муконовая, малеиновая и щавелевая кислоты [11]. Основные продукты электроокисления фенола на Ta/PbO<sub>2</sub>-аноде: гидрохинон, катехол, 1,4-бензохинон, малеиновая и фумаровая кислоты, CO<sub>2</sub> [13].

Образование первого стабильного промежуточного продукта при окислении фенола активированной серной кислотой – *n*-бензохинона – подтверждается появлением нового максимума поглощения в области 245 нм (рис. 1) [7].

Содержание *n*-бензохинона в первые минуты процесса растет и, достигнув максиму-

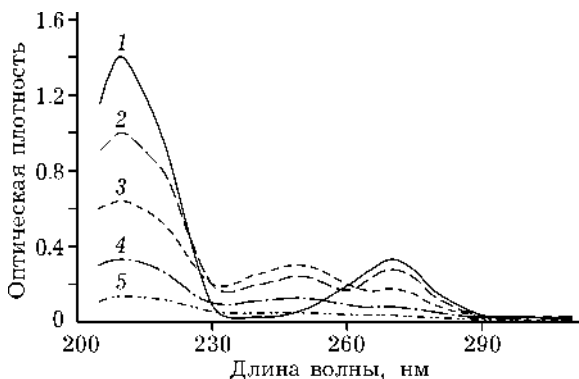


Рис. 1. Спектры поглощения раствора фенола. Время окисления, мин: 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5).

ТАБЛИЦА 1

Изменение концентрации карбоновых кислот в растворе в процессе окисления фенола,  $10^{-3}$  моль/л

Время, мин	$C(C_4H_4O_4)$	$C(C_2H_2O_4)$
0	25.0	120.0
15	7.6	8.9
30	5.3	4.4
60	1.8	2.0

ма, уменьшается в результате дальнейшего окисления с образованием органических кислот (табл. 1). С повышением плотности тока *n*-бензохинон образуется раньше и в меньших концентрациях (рис. 2).

Исследование процесса окисления карбоновых кислот как промежуточных продуктов процесса деструкции фенола в реакционной смеси связано с рядом трудностей, таких как низкая концентрация образующихся кислот, большие потери при экстракции из растворов с низким значением pH, а также высокая скорость их окисления. Поэтому в качестве объекта исследования выбраны процессы окисления модельных дикарбоновых кислот (малеиновой и щавелевой) с высокой исходной концентрацией раствора – (см. табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, при продолжительности процесса 60 мин степень деструкции малеиновой и щавелевой кислот составляет 92.8 и 98.3 % соответственно. Следовательно, можно говорить о том, что деструкция карбоновых кислот не лимитирует процесс окисления фенола.

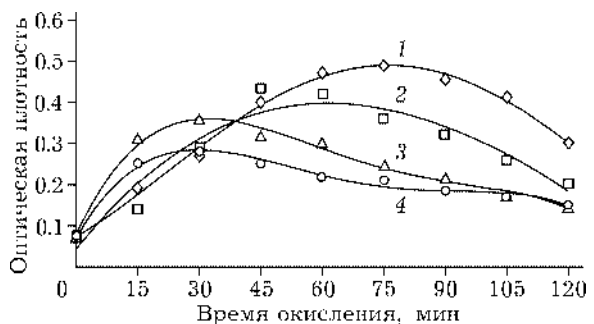


Рис. 2. Спектры поглощения проб фенола с проведением окисления. Плотность тока, А/см<sup>2</sup>: 0.06 (1), 0.12 (2), 0.18 (3), 0.3 (4).

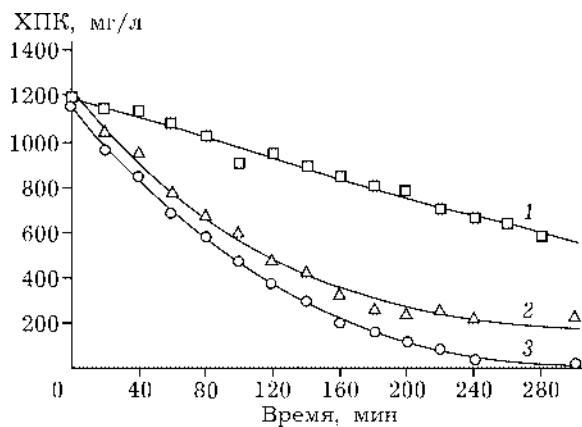


Рис. 3. Влияние плотности тока и температуры процесса на окисление фенола. Плотность тока, А/см<sup>2</sup>: 0.17 (1), 0.5 (2), 0.83 (3); температура, К: 313 (1), 343(2, 3).

Влияние некоторых технологических параметров на скорость процесса окисления фенола предложено контролировать методом ХПК. Поскольку данный метод отражает общее содержание органических веществ, как исходного фенола, так и продуктов окисления, то его можно считать универсальным методом контроля за процессом обезвреживания, как индивидуальных веществ (рис. 3), так и смесей органических соединений.

Кроме того, отработанный электролит можно использовать многократно. Так, фенол окисляется с достаточной скоростью и в течение 10 циклов повторного использования электролита.

Также представляет интерес сравнить скорости окисления фенола различными окислителями (кислород и пероксид водорода) и в среде электрохимически активированной серной кислоты при одинаковых условиях (температура, концентрация фенола). Результаты

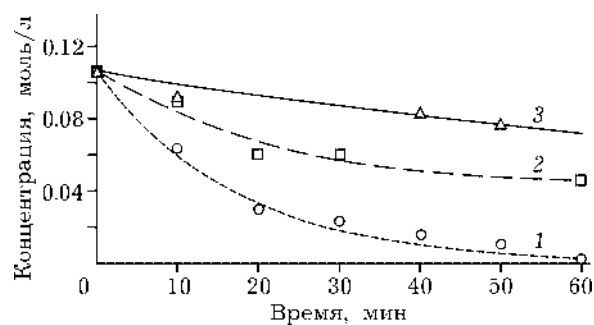


Рис. 4. Кинетические кривые расходования фенола: 1 – активированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – кислород, 3 – H<sub>2</sub>O.

ТАБЛИЦА 2

Рассчитанные константы скорости  $k$  деструкции фенола различными окислителями

Окислитель	$k$ , 10 <sup>-3</sup> дм <sup>3</sup> /(моль · с) ссылка	Литературная
Активированная серная кислота	0.94	Данная работа
Пероксид водорода	0.278	« «
Кислород воздуха	0.11	« «
Озонирование	0.9	[12]
Электрохимическое окисление	0.0045	[13]

экспериментальных измерений (с начальным содержанием фенола 10 г/л) приведены на рис. 4.

Из полулогарифмических анаморфоз аналитическим методом были вычислены соответствующие константы скорости реакции окисления фенола (табл. 2).

Сравнение взятых из литературы значений констант скоростей окисления с рассчитанными позволяет сделать вывод о том, что при окислении фенола в электрохимически активированной серной кислоте в реакционном объеме жидкофазная химическая деструкция преобладает над электрохимическим окислением фенола.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения предлагаемого окислительного метода для окисления такого распространенного экотоксиканта, как фенол. В одном реакционном объеме совмещаются два процесса – электрохимический синтез окислителя и химическая деструкция органической молекулы.

Под воздействием комплекса окислителей, синтезируемых электрохимическим путем, фенол окисляется аналогично известной схеме, образуя последовательно следующие продукты окисления: *n*-бензохинон, дикарбоновые кислоты, диоксид углерода и воду.

В качестве аналитического контроля над процессом глубокого окисления органических веществ может использоваться универсаль-

ный метод определения химического потребления кислорода, применимый при деструкции как индивидуальных веществ, так и смесей неизвестного состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Л. Ивасенко, А. М. Адам, Н. А. Цехановская и др., *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 45, 3 (2002) 59.
- 2 М. А. Шевченко, П. В. Марченко, П. Н. Таран, В. В. Лизунов, *Окислители в технологии водоподготовки*, Наук. думка, Киев, 1979.
- 3 С. В. Холодкевич, Г. Г. Юшина, Е. С. Апостолова, *Эколог. химия*, 5, 2 (1996) 75.
- 4 Пат. 2163158 РФ, 2001.
- 5 *Химия и технология перекиси водорода*: Под ред. Г. А. Серышева, Химия, Ленинград, 1984.
- 6 В. Л. Ивасенко, О. С. Кукурина, *Инж. экология*, 2 (2000) 17.
- 7 Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, *Спектрометрическая идентификация органических соединений*, Мир, Москва, 1977.
- 8 Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова, *Химический анализ производственных сточных вод*, Химия, Москва, 1966.
- 9 Н. Б. Сократова, Н. С. Фунтикова, Д. С. Стародубцев, *Кокс и химия*, 4 (1982) 37.
- 10 И. Ю. Литвинцев, Ю. В. Митник, А. И. Михайлюк и др., *Кинетика и катализ*, 34, 1 (1993) 68.
- 11 M. Sudoh, T. Kodera, K. Sakai *et al.*, *J. Chem. Eng. Jap.*, 19, 6 (1986) 513.
- 12 В. Ф. Горчев, А. Н. Сова, В. В. Гончарук, *Химия и технология воды*, 11, 6 (1989) 506.
- 13 T. N. Belhadj, A. Savall, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 10 (1998) 3427.