

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

*Е. Д. Першина, кандидат химических наук, доцент, С. В. Костык,
Н. А. Грошенко, кандидат химических наук, профессор*

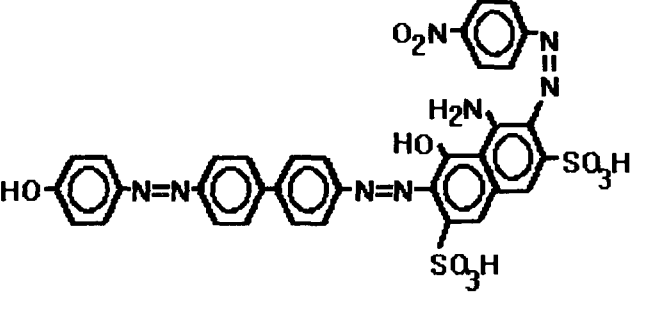
В настоящее время большое внимание уделяется вопросам устранения токсичных загрязнений питьевых и промышленных сточных вод, с проведением технологического процесса и разработкой стадий очистки в возможно более мягких условиях, селективно, при меньших энергетических затратах и достаточно быстро. В решении подобных задач перспективным является использование электрокаталитических процессов, в частности, связанных с окислительной деструкцией красителей в сточных водах анилинокрасочного производства. Очевидно, что одним из основополагающих моментов в данном случае является выход продуктов, обладающих минимальным токсическим действием. Поэтому значительный практический и теоретический интерес представляют процессы, протекающие в исследуемых системах.

Достаточно сложное строение молекул азокрасителей (табл.1) затрудняет выявление механизмов их электрокаталитической деструкции в водных растворах. При этом возможны различные варианты схем, приближающих к механизму, некоторые из которых приведены ниже.

Таблица 1

Исследуемые азокрасители

№	Структурная формула	Техническое название	Молекулярная масса
1		прямой черный 2С (ПЧ)	1185
2		прямой голубой (ПГ)	828

3		<p>прямой зеленый (ПЗ)</p>	768
---	---	------------------------------------	-----

Целью работы являлось выяснение поведения азокрасителей при их электрокаталитической деструкции в щелочных водных растворах в присутствии хлорид-ионов, а также добавок пероксида водорода в систему, состоящую из платинированного графита (Pt/C) и красителя в условиях протекания электрохимической реакции (Pt/C — ток — краситель).

В качестве основного был использован метод дифференциальных кривых заряжения в потенциодинамическом режиме с использованием трехэлектродной импульсной ячейки с применением потенциостата ПИ-50-1, а также последующая ЯМР-спектроскопия продуктов реакции на приборе VARIAN-400.

Деструктивное окисление азокрасителей проводилось в области потенциалов 1,6-3,0 В по н.в.э. с использованием в качестве рабочего электрода платинированной платины (Pt/Pt) и графитов трех марок [АРВ, В₂Л₁₂ (модифицированный тефлоном), СУ-800] в щелочной среде (рН 8,6-10,0). В систему вводился хлорид натрия и пероксид водорода.

Пробы на ЯМР-спектроскопию отбирались из системы зондом, концентрировались при длительном накоплении продуктов электролиза, после чего анализировались с использованием компьютерных систем.

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что в области потенциала, предшествующей выделению молекулярного кислорода ($E < 1,6$ В по н.в.э.), анодное обесцвечивание растворов красителей выражено чрезвычайно слабо. Это подтверждается, в частности, дифференциальными кривыми заряжения, снятыми на платине в кислородной зоне потенциала, показавшими, что в присутствии всех использованных в работе модельных растворов красителей площадь под анодными участками кривых отличается от фоновых на относительно небольшую величину [1]. В то же время, в области потенциала, отвечающей кислородному перенапряжению ($E > 1,6$ В), отмечается резкое возрастание степени обесцвечивания. Как следует из табл.2, эффект электрохимического обесцвечивания щелочных растворов красителей велик и достигает 97-99 %. Из табл.2 видно также, что аналогичные эффекты могут быть достигнуты и на графитовых анодах. При этом степень осветления мало зависит от марки используемого графита и индивидуальных особенностей красителя.

Таблица 2

Электрохимическое обесцвечивание водных растворов азокрасителей

pH 10.0, [NaCl] = 1 г/л, I = 0.03 А/см²

(C₀ - цветность по бихроматной шкале, α - степень обесцвечивания)

Краситель	C ₀ исх.	Pt/Pt		APB		B ₂ L ₁₂		СУ-800	
		C ₀ кон. α,%	α,%	C ₀ кон. α,%	α,%	C ₀ кон. α,%	α,%	C ₀ кон. α,%	α,%
ПЧ	60	0,6	99	0,9	98	1,9	97	4,7	92
ПГ	40	0,2	99	2,6	94	0,5	99	3,5	91
ПЗ	40	1,1	97	2,6	94	2,4	94	4,2	90
ПГ, ПЧ, ПЗ (смесь)	70	1,4	98	1,8	97	3,5	95	8,0	89

Обращает на себя внимание тот факт, что степень электрохимического обесцвечивания растворов в большинстве случаев близка к степени обесцвечивания, достигаемой при гетерогенно-каталитическом распаде H₂O₂ в модельной системе [2]. В этом плане представляют интерес варианты комбинированного электрокаталитического обесцвечивания. Надо отметить, что факт обесцвечивания растворов не указывает на деструктивные процессы, протекающие в растворах красителей, а может быть лишь вызван нарушением цепей конъюгации или разрушением хромофорных и ауксохромных группировок [3].

Было доказано, что обесцвечивание растворов сопровождается глубокой деструкцией молекул азокрасителей. Большая часть (более 96 %) молекул подвергается полной минерализации. В растворе также обнаруживаются незначительные количества низкомолекулярных органических соединений. В соответствии с данными ЯМР (табл.3), в результате деструктивного окисления красителя ПЧ в системе с хлорид-ионом хлорорганические соединения не образуются. Из таблицы видно, что процесс деструкции красителя на Pt/Pt в присутствии Cl⁻-ионов протекает значительно глубже, чем в присутствии лишь H₂O₂. Кроме того, замена Pt/Pt-электрода на графитовый приводит к изменению состава продуктов и снижению глубины деструкции красителя, что свидетельствует о принципиальной роли электрода-катализатора в данном процессе.

Приводимые ниже варианты схем к механизму электрокаталитической деструкции азокрасителей в водных растворах базируются в первую очередь на данных по их адсорбции [1,4] и на данных ЯМР по определению продуктов окисления (табл.3). Как известно, для азокрасителей характерна слабо выраженная адсорбция без хемосорбционного взаимодействия [4]. Отсутствие его признаков дает основание полагать, что окислительные процессы протекают, главным образом, в приэлектродном слое. При этом электрод-катализатор, в основном, необходим для каталитической и электрохимической генерации активных частиц, осуществляющих окислительный процесс.

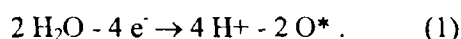
Таблица 3

Продукты деструктивного окисления азокрасителя ПЧ
в водных растворах. pH 9.0, [NaCl] = 1 г/л, [H₂O₂] = 0.5 г/л

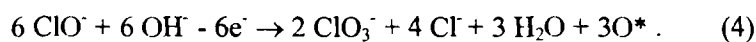
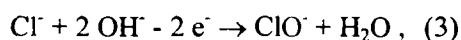
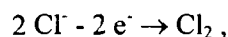
Групповая принадлежность	Система		
	Pt/Cl ⁻ /ток, мг/л	Pt/H ₂ O ₂ /ток, мг/л	C/Cl ⁻ /ток, мг/л
формиат	1 - 10	1 - 10	1 - 10
ацетонитрил	1 - 10	> 10	> 10
ацетат	<< 1	> 10	> 10
ацетон	<< 1	1 - 10	1 - 10
хинон	—	1 - 10	1 - 10
эфиры	—	1 - 10	1 - 10
гликоли	—	1 - 10	1 - 10

В системе Pt — H₂O₂ — краситель при гетерогенно-каталитическом распаде пероксида водорода образуются радикалы OH[•] (в кислой среде) или HO₂[•] (в щелочной) [5], окисляющие молекулы красителя в приэлектродном пространстве.

В системе Pt — ток — краситель в отсутствии Cl⁻ -ионов окисление идет за счет активных форм кислорода (АК), возникающих при анодных процессах с участием адсорбированных молекул воды [6], например, по схеме:



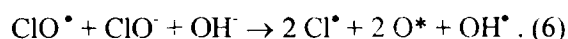
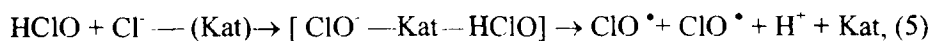
В системах Pt — ток — Cl⁻ — краситель в окислительном процессе дополнительно участвует активный хлор (АХ), возникающий в ряде анодных реакций, протекающих с участием адсорбированных на электроде хлорид-ионов:



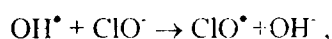
Интенсификация анодного окисления азокрасителей в присутствии Cl⁻ -ионов, равно как и процессов окисления вообще, связана с участием в них АХ. Однако имеются различные точки зрения относительно механизмов окислительного действия АХ. Согласно одной из них [3], решающую активность проявляет кислород. Предварительно переведенный в возбужденное состояние рекомбинацией АХ. Видимо, с этих позиций наиболее целесообразно рассматривать

схемы электрокаталитического окисления азокрасителей, поскольку в продуктах систем Pt — ток — Cl⁻ — краситель не удалось обнаружить хлорсодержащих фрагментов, наличие которых могло бы свидетельствовать о непосредственном участии хлора или его кислородных соединений в окислительном акте.

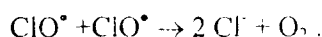
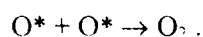
Имеются данные о том [7], что окислительная способность АХ проявляется сильнее всего в тех случаях, когда в растворе одновременно присутствуют HClO и ClO⁻. Известно также, что в зоне pH 7-9 обеспечивается их оптимальное соотношение для того, чтобы на катализаторе образовался активный комплекс, распад которого инициирует возникновение возбужденного АК:



При этом надо отметить, что интервал pH, обеспечивающий нужное соотношение HClO и ClO⁻ поддерживается за счет подкисления анодного пространства в соответствии с реакциями (1-5). Реакция (6) примечательна не только генерацией АК, но и возможностью многократного возвращения хлорид-ионов в цикл. Развитию же цепи способствует процесс формирования радикалов ClO⁻ по схеме:



а медленному обрыву цепи — рекомбинационные процессы:



Факторы, способствующие накоплению АХ в системе, вызывают уменьшение концентрации хлорид-ионов, а следовательно, снижение образования АК [8]. Так, при высоких плотностях анодного тока, возможен побочный процесс — образование хлоратов, которые в обычных условиях в окислительном отношении мало активны (см. (4)). Обращает на себя внимание специфичность по каталитической активности материала анода. Результаты анализа свидетельствуют (табл.2,3), что в одинаковых условиях платина оказывает более глубокое деструктивное воздействие в процессе окисления по сравнению с графитом. При этом глубина деструкции в системах с хлорид-ионом намного выше, чем в системах с H₂O₂, что по-видимому, говорит в пользу образования АК, который по своей реакционной способности намного превосходит HO₂[•]-радикалы, образующиеся в процессе гетерогенно-каталитического распада H₂O₂.

В этой связи представляет интерес изучение системы Pt — ток — Cl⁻ — H₂O₂ — краситель. Как отмечалось выше, в такой комбинированной системе обесцвечивание красителя происходит наиболее интенсивно, причем H₂O₂ здесь выполняет не только дополнительные окислительные функции, но и функции восстановителя по отношению ClO₃⁻. Последнее, однако, в силу ряда причин трудно поддается учету и доказательству.

Итак, в основе схем, отражающих механизм электрокаталитического окисления азокрасителей, лежит экспериментально доказанное представление об отсутствии хемосорбционного взаимодействия красителя с поверхностью платины. В условиях реализации окислительного акта в приэлектродном слое, когда непосредственный контакт окисляемого вещества с поверхностью платины не обязателен, генерация активным хлором возбужденного кислорода, вероятно, предопределяет отсутствие хлорорганических структур в продуктах окисления. При хемосорбции органического компонента, когда окисление происходит непосредственно на поверхности катализатора, по крайней мере, на промежуточных стадиях не исключается возможность образования хлорорганических продуктов, что подтверждается данными по электрокаталитическому окислению фенолов в присутствии хлорид-ионов [9,10]. Анодное окисление фенолов, прочно хемосорбирующихся на поверхности Pt/Pt, согласно данным хроматографического анализа сопровождается появлением в системе моно-, ди-, и трихлорфенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Першина Е. Д., Видович Г. Л., Богдановский Г. А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. - 1992. - Т.33. № 6. - С. 555.
2. Kitao Takane, Jahashi Ryosuke // Water Purif.a.Liquid Wastes Treat. - 1976. - V.17, № 8. - P.735.
3. Фрумкин А. Н., Тедорадзе Г.А. // Докл. АН СССР. - 1958. - Т.118, № 3. - С. 530.
4. Першина Е. Д. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. - М., 1993. - 21 с.
5. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Горбачев Л. К. // Сб. тр. Белгород. технол. ин-т строит. материалов. - 1974. - Вып.7. - С. 163.
6. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. - М.: Химия, 1977. - 264 с.
7. Краснобородько И. Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. - Л. Химия, 1988. - 192 с.
8. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. - М.: Наука, 1986. - 104 с.
9. Семенова А. Д., Штыркова С. Ю., Богдановский Г. А., Камкин А. Н., Кириллов Е. А. // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. - 1992 - Т.33, № 6. - С.558.
10. Штыркова С. Ю., Семенова А. Д., Богдановский Г. А. // там же. - С. 560.