УДК 504.064:66.094.3.001.63

# РАЗРАБОТКА ЖИДКОФАЗНОГО МЕТОДА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

О.С. Кукурина, В.Т. Новиков, А.В. Штыкина

Томский политехнический университет
E-mail: kukurina@tpu.ru

*Исследована реакция глубокого окисления токсичных органических соединений – фенола и его нитро- и хлорпроизводных в окислительной среде, генерированной электрохимически in situ. Определены кинетические параметры процесса и конечные продукты окисления. В качестве аналитического метода контроля разложения фенолов предложен стандартный метод определения химического потребления кислорода в пробе.*

Загрязнение окружающей среды фенолами происходит при производстве и использовании удобрений, пестицидов, красок, фармацевтических препаратов [1]. Поэтому деструкция фенола и его производных различными окислительными агентами до сих пор привлекает внимание исследователей. В качестве окислительных агентов обычно используют реактив Фентона [2, 3], пероксид водорода [4], УФ-облучение [5], озон [6], электрохимическое окисление [7], а также их различные сочетания [8].

В качестве наиболее эффективных и технологичных окислителей признаны озон и пероксид водорода. Ограничения применения этих окислителей связаны, прежде всего, с их пожаро- и взрывоопасностью.

В последнее время проявляется интерес к процессам непрямого окисления органических веществ. Предлагаемый способ позволяет совместить в один процесс несколько реакций. А именно, электросинтез комплекса пероксидных соединений и окисление фенолов в растворе и, частично, на электродах, минуя стадию выделения окислителя в чистом виде. Синтез окислителя осуществляется при пропускании электрического тока через сернокислотные растворы. Образуются комплекс окислителей: пероксид водорода, озон, мононадсерная и надсерная кислоты, а также частицы их распада (гидроксид-ион, пероксимоносульфат-ион, пероксидисульфат-ион и радикал кислорода), которые и разлагают растворенное органическое вещество. При этом эффективность окисления увеличивается в несколько раз по сравнению с чисто электрохимическим или химическим окислением.

### Экспериментальная часть

Глубокое окисление фенолов проводили на лабораторной установке, основным аппаратом которой являлся электролизер (объем реакционной зоны 100 мл) со свинцовыми электродами (рабочая поверхность электродов 7,23 см$^2$) [9]. Условия проведения процесса: концентрация серной кислоты – 40 об. %; напряжение – 6 В; плотность тока – 0,83 А/см$^2$; температура электролита – 40 °С; давление атмосферное.

Для исследований использовали фенол «х.ч.», орто-, мета-, пара- и динитрофенолы «х.ч.», 2,4,6-трихлорфенол «х.ч.», серную кислоту «х.ч.», реактив Грисса, реактив Несслера.

Спектральные исследования проб, отобранных в ходе процесса окисления модельных соединений, проводили в УФ-области ($\lambda$=200...300 нм) с использованием спектрофотометра СФ-26 и в видимой области ($\lambda$=300...500 нм) с использованием фотоколориметра – КФК-3.

Спектрофотометрический анализ высушенных твердых продуктов окисления, отфильтрованных на фильтре Шотта, проводили на приборе «Specord M80» (ИК-область, $\nu$=500...4000 см$^{-1}$) в таблетке KBr (1:300).

Анализ газообразных продуктов осуществлялся титрометрическим методом.

Химическое потребление кислорода проб в ходе окисления фенолов проводили с помощью pH-метра-иономера «ЭКОТЕСТ-120», в основу которого положено проведение прямых потенциометрических измерений в кипящем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительных систем $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, $Ce^{4+}/Ce^{3+}$, $Mn^{3+}/Mn^{2+}$, $Ag^{2+}/Ag^{+}$.

### Результаты и их обсуждение

При окислении фенола в среде электрохимически генерированных окислителей происходит увеличение оптической плотности ($D$) в области 245 нм, что указывает на образование первого стабильного промежуточного продукта (рис. 1) п-бензохинона [10–13], который далее по классической схеме окисляется до $CO_2$.

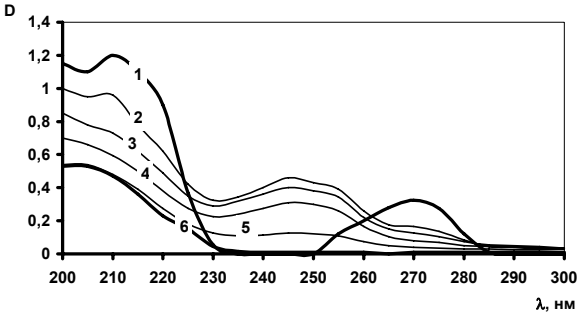


***Рис. 1.*** *Спектры поглощения раствора фенола с начальной концентрацией $C_0$=0,05 моль/л после окисления, мин: 1) 0; 2) 30; 3) 45; 4) 60; 5) 90; 6) 135*

Известная схема реакции окисления фенола усложняется образованием твердого осадка. Для ис-

следования твердого осадка после электролиза фенола на состав минеральной и органической природы полученный субстрат был подвергнут термической обработке при 500 °С до постоянной массы. Термообработка осадка показала, что 67,9 % – это минеральная составляющая, а остальные 32,1 % – органическая. ИК-спектры минеральной части осадков показывают, что они идентичны ИК-спектру $PbSO_4$, который образуется за счет разрушения электродов. Образование сульфата свинца обнаружено при окислении как самого фенола, так и его хлор- и нитропроизводных, а также их смеси.

Вольтамперометрическое исследование показало, что содержание ионов $Pb^{2+}$ в твердых продуктах реакции составляет 1...1,5 г/кг. Образовавшийся при электролизе сульфат свинца может быть выделен и утилизирован стандартными методами.

Интересно было проверить возможность многократного использования электролита. Так, фенол окисляется с достаточной скоростью и в течение 10-ти циклов повторного использования электролита. Вместе с этим увеличилось количество твердого осадка. Полученные ИК-спектры осадков совпадают с ИК-спектрами пленки, образованной электроокислением фенола в работе [10] (табл. 1). На основании полученных спектров можно делать вывод о наличии в органической составляющей осадка полиядерной структуры с присутствием гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей.

***Таблица 1.*** *Значения частот поглощения ИК-спектров полифенольных продуктов, $см^{-1}$*

| Значения частот ИК-спектров пленки, полученной при электроокислении фенола [10] | | Значения частот ИК-спектра осадка в данной работе | |
|---|---|---|---|
| 615 | сл. | 600 | ср. |
| – | | 700 | сл. |
| 754 | оч.с. | 760 | оч.с. |
| 830 | шир. | 820 | ср. |
| 830 | ср.шир. | 850 | ср.шир. |
| 971 | ср. | 980 | сл. |
| 1080 | сл. | 1070 | сл. |
| 1101 | ср. | 1090 | ср. |
| 1152 | ср.шир. | – | – |
| 1212 | оч.с. | 1190 | оч.с. |
| 1265 | ср. | 1235 | плечо |
| 1288 | ср. | 1300 | плечо |
| 1448 | ср.шир. | 1440 | ср.шир. |
| 1488 | с. | 1490 | с. |
| 1504 | – | 1520 | ср. |
| 1610 | ср. | 1620 | ср.шир. |
| 1648 | ср.шир. | 1648 | ср. |
| 3374 | ср. | 3350 | ср.шир. |

*Примечание: оч.с. – очень сильный; ср. – средний; сл. – слабый; шир. – широкий*

Количество образующегося осадка полимерной структуры при электролизе фенола составляет меньше 5 % (от загруженного фенола).

Кинетика реакции окисления фенола определялась только по исчезновению субстрата, т. к. рассматривать взаимодействие фенола с каждым окислителем ($H_2O_2$, $H_2S_2O_8$, $H_2SO_5$, $O_3$, а также электрохимические процессы) в отдельности не представлялось возможным. Вследствие избытка фенола над окислителем реакция имеет псевдопервый порядок, а определяемая константа скорости этой реакции $k$ является наблюдаемой (эффективной).

***Таблица 2.*** *Условия и характеристики реакции окисления фенола различными реагентами*

| Параметры сравнения | Озонирование [11] | Электрохимическое окисление [12] | Фотолиз ($h\nu$)+$H_2O_2$ [13] | Результаты данной работы |
|---|---|---|---|---|
| $[PhOH]_0$, моль/л | 0,0004 | 0,021 | $10^{-4}$ | 0,05 |
| $k\cdot10^3$, $с^{-1}$ | 0,9 | 0,67 | $h\nu$ 0,011±0,001<br>$h\nu$+$H_2O_2$ 0,93±0,08 | 0,436±0,014 |
| Температура, °С | 18 | 60 | – | 40 |

Сравнительный анализ кинетических параметров реакции окисления в среде электрохимически генерированного окислителя с озонолизом, фотолизом и электрохимическим окислением (в среде $H_2SO_4$ с pH=2,0) показал, что одинаковый порядок псевдомономолекулярных констант скоростей перечисленных выше процессов и исследуемого способа окисления может указывать на идентичность процессов, протекающих как в реакционном объеме, так и на электродах.

Были подвергнуты окислению наиболее токсичные нитропроизводные фенола, практически не разрушаемые микробиологическими методами.

Окисление п-нитрофенола контролировали по спектрам поглощения в УФ- и видимой области (рис. 2).

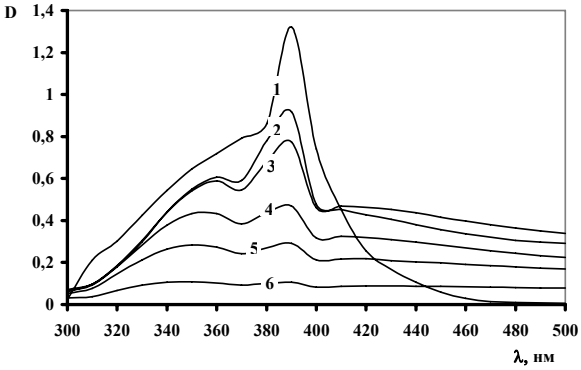


***Рис. 2.*** *Спектры проб п-нитрофенола ($C_0$=0,05 моль/л) после окисления, мин: 1) 0; 2) 30; 3) 60; 4) 90; 5) 120; 6) 180*

Под воздействием гидроксид-ионов в кислой среде [3], которые образуются в данных условиях, нитрофенолы окисляются с замещением нитрогруппы на гидроксидную с образованием гидрохинонов, затем соответствующих хинонов и далее идет разрушение ароматического кольца с образованием карбоновых кислот (щавелевой, малеино-

вой, муконовой). Известно, что под воздействием озона нитрофенолы [6, 8] разрушаются с образованием $CO_2$, $H_2O$ и нитрит-иона. Таким образом, можно предположить, что нитросоединения разрушаются исследуемым способом до полной минерализации. А нитрогруппа, которая легко поддается восстановлению, на катоде образует аминогруппу с дальнейшим ее отщеплением [14]. Так, в ходе окисления п-нитрофенола в растворе были определены ионы $NH_4^+$. А в газообразных продуктах ни оксиды азота (с реактивом Грисса), ни аммиак (с реактивом Несслера) не были обнаружены.

Проведение корректного сравнительного анализа кинетических данных окисления п-нитрофенола различными окислителями и при приведенных выше условиях не представляется возможным. Поскольку данные, приведенные в работе [8] для реакций окисления при ультразвуковом воздействии, найдены для растворов п-нитрофенола с начальной концентрацией $1\cdot10^{-4}$ моль/л и равны для кислорода $1{,}7\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$, озона $7{,}8\cdot10^{-2}$ мин$^{-1}$ и для простого озонирования $4{,}5\cdot10^{-2}$ мин$^{-1}$. Рассчитанная константа скорости окисления в исследуемых условиях составляет $1{,}3\cdot10^{-2}$ мин$^{-1}$, полученная при окислении суспензии п-нитрофенола с начальным содержанием вещества 6,9 г/л (0,05 моль/л). Из приведенных данных видно, что скорость разрушения токсичного соединения в суспензии исследуемым методом достаточно высока.

Представлял интерес исследовать возможность разложения предлагаемым способом и наиболее распространенных производных фенолов – хлорфенолов, на примере 2,4,6-трихлорфенола.

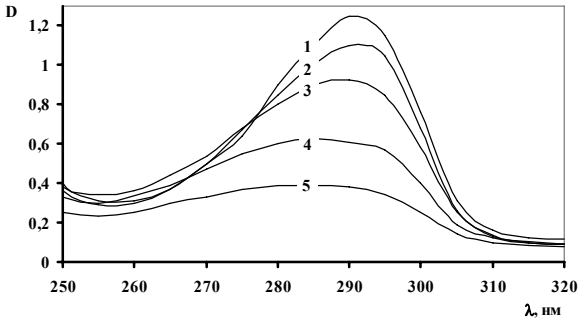


***Рис. 3.*** *Спектры поглощения раствора 2,4,6-трихлорфенола ($C_0$=0,01 моль/л) после окисления, мин: 1) 0; 2) 15; 3) 60; 4) 120; 5) 240*

Как видно из данных спектрофотометрического исследования (рис. 3) даже в таких жестких условиях раствор 2,4,6-трихлорфенола (с начальной концентрацией 0,01 моль/л) поддается окислению достаточно трудно. Константа скорости реакции псевдопервого порядка составляет $1{,}02\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$.

Однако применение только спектральных методов для анализа смесей неизвестного состава требует большого объема предварительной работы по описанию характеристик индивидуальных соединений, предполагаемых компонентов смеси и продуктов реакции. Поэтому целесообразнее оценивать степень деструкции исходной смеси органических соединений по содержанию общего органического углерода в пробе.

Нами предложен в качестве аналитического контроля над процессом обезвреживания органических соединений бихроматный метод определения химического потребления кислорода (ХПК), с использованием иономера ЭКОТЕСТ-120 в качестве автоматизированного измерителя ХПК. Метод был апробирован для контроля обезвреживания фенола и смеси его наиболее токсичных нитро- и хлорпроизводных (табл. 3).

***Таблица 3.*** *Значения ХПК проб в ходе окисления фенолов*

| Соединение фенола | Начальная концентрация, г/л | Время окисления органического соединения, мин | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 180 | 300 | 420 | 480 |
| | | Значения ХПК, мг$O_2$/дм$^3$ | | | | | | | | |
| о-$NO_2$ | 6,0 | 3435 | 2463 | 888 | 209 | 62 | <30 | – | – | – |
| м-$NO_2$ | 1,25 | 1471 | 576 | 129 | <30 | – | – | – | – | – |
| п-$NO_2$ | 6,0 | 3470 | 2350 | 1118 | 673 | <30 | – | – | – | – |
| 2,4-ди$NO_2$ | 9,2 | 9257 | 6498 | 5814 | 1606 | 287 | <30 | – | – | – |
| | 1,65 | 1010 | 609 | <30 | – | – | – | – | – | – |
| 2,4,6-триCl | 1,98 | 3297 | 1664 | 1284 | – | 492 | <30 | – | – | – |
| Смесь фенолов | 10,0 | 11384 | 11183 | 9467 | 7847 | 6644 | 5468 | 3660 | 795 | <30 |

При окислении смеси фенола, о-нитрофенола и 2,4,6-трихлорфенола (с начальной концентрацией 10 г/л) существенных отличий от окисления индивидуальных соединений не наблюдалось.

Основным преимуществом разрабатываемого способа является его применимость для большинства органических соединений, т. к. при электрохимическом синтезе генерируется комплекс окислителей, способный деструктировать органическое соединение практически любого строения до $CO_2$ и $H_2O$. Предлагаемый метод также позволяет снизить класс опасности отходов пестицидов, их количество снижается в 950...1000 раз.

**Выводы**

1. Показана возможность глубокого окисления фенола и его нитро- и хлорпроизводных комплексом окислителей, синтезируемых электрохимическим методом *in situ*. Определены кинетические параметры процесса.
2. При жидкофазном электрохимическом окислении фенола с использованием свинцовых электродов образуется осадок, состоящий из продуктов конденсации фенола и сульфата свинца.
3. В качестве основного аналитического метода контроля над процессом обезвреживания токсичных органических отходов предлагается использовать метод ХПК.

*Работа выполнялась в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № 02.120.11.5465 (от 20.04.06 г).*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kannan N., Sivadurai S.N., Berchmans L.J., Vijayavalli R. Removal of phenolic compounds by electrooxidation method // J. Environ. Sci. and Health. A. – 1995. – V. 30. – № 10. – P. 2185–2203.
2. Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J.Q., Koide K. Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent // J. Chem. Eng. Jap. – 1986. – V. 19. – № 6. – P. 513–517.
3. Oturan M.A., Peiroten J., Chartin P., Acher A.J. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method // Environ. Sci. Technol. – 2000. – V. 34. – № 16. – P. 3474–3479.
4. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 949–981.
5. Priya M.H., Madras G. Kinetics of photocatalytic degradation of chlorophenol, nitrophenol, and their mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – № 4. – P. 482–486.
6. Beltran F.J., Gomez-Serrano V., Duran A. Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in water // Water. Res. – 1992. – V. 26. – № 7. – P. 9–17.
7. Amjad M., Hoque I. Electro-oxidation of phenols at lead dioxide electrodes // Pakistan J. Sci. Res. – 1980. – V. 32. – № 3–4. – P. 219–225.
8. Weavers L.K., Ling F.H., Hoffmann M.R. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis // Environ. Sci. Technol. – 1998. – V. 32. – № 18. – P. 2727–2733.
9. Ивасенко В.Л., Кукурина О.С. Новый процесс жидкофазной деструкции некондиционных пестицидов феноксильного ряда // Инженерная экология. – 2000. – № 2. – С. 17–23.
10. Gattrell M., Kirk D.W. A fourier transform infrared spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electro-oxidation // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139. – № 10. – P. 2736–2744.
11. Горчев В.Ф., Сова А.Н., Гончарук В.В. Влияние УФ-облучения на окисление озоном водных растворов фенола // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 6. – С. 506–508.
12. Belhadj T.N., Savall A. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a $Ta/PbO_2$ anode // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – № 10. – P. 3427–3432.
13. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах в присутствии $H_2O_2$ // Химия высоких энергий. – 1981. – Т. 15. – № 6. – С. 501–503.
14. Canizares P., Saez C., Lobato J., Rodrigo M.A. Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – V. 43. – № 9. – P. 1944–1951.


*Поступила 19.12.2006 г.*

УДК 541.64:547.759.32

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ ТРИТИЛИЯ

А.А. Ляпков, В.М. Сутягин

Томский политехнический университет
E-mail: alex@chtd.tpu.ru

*Изучены кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием $Ph_3C^+Al(C_2H_5)_2Cl_2^-$ в растворе $CHCl_3$ при 20 °С. Кинетику процесса изучали с помощью установки метода остановленной струи с регистрацией в ИК области. Поведение изучаемой системы соответствует модели «квазиживой» полимеризации. Предполагается, что наиболее вероятным типом активных частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Рассчитано эффективное значение константы роста цепи.*

9-Винилкарбазол (ВК) обладает очень высокой реакционной способностью в катионной полимеризации под действием различных инициаторов. В работах [1, 2] показано, что эффективными инициаторами полимеризации ряда олефинов являются стабильные соли ионов карбения, среди них выделяются гексахлорантимонаты $SbCl_6^-$ и гексафторарсенаты $AsF_6^-$ тропилия $C_7H_7^+$ и тритилия $Ph_3C^+$. Из-за высокой стабильности таких солей возможно инициирование полимеризации только наиболее активных мономеров, что получило подтверждение при исследовании полимеризации 9-винилкарбазола и других мономеров [3–9]. Под действием стабильных органических катионов возможно создание инициирующих систем, действующих количественно и позволяющих проводить оценку абсолютных скоростей катионной полимеризации ВК.

Полагают [10], что при полимеризации ВК в присутствии $C_7H_7^+SbCl_6^-$ или $Ph_3C^+AsF_6^-$ инициирование идет практически мгновенно путем прямого присоединения карбкатиона к мономеру, поэтому, при исследовании такой полимеризации удается проследить только за процессом роста цепи. Однако даже рост цепи в этом случае происходит чрезвычайно быстро, что требует применения специальных методов исследования.

Известно, что влияние среды является одним из решающих факторов, от которого зависят константы скорости отдельных стадий ионной полимеризации [11–13]. Наиболее значительное влияние оказывает стабилизация образующихся ионизированных частиц и изменение реакционной способности активных центров. Большой дипольный момент ионных пар приводит к сильному их взаимо-