

УДК 541.136+621.352

С. В. Іванов, д.х.н., проф.
Г.В. Сокольський, к.х.н., доц.
М.В. Демченко, асп.
Г.М. Руденко, студ.

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ФЕНОЛУ НА ОКСИДІ МАНГАНУ (IV), ДОПОВАНОМУ ІОНАМИ Fe²⁺

Національний авіаційний університет
E-mail: gvsokol@rambler.ru

Показано, що електрохімічний метод поєднує можливості безпосереднього анодного електрохімічного окиснення та хімічної деструкції за рахунок генерованих анодно пероксид-іонів. Проаналізовано можливість електрохімічного очищення водних розчинів від фенолу з застосуванням діоксидманганового електроду, допованого іонами Fe²⁺. Проведено анодне окиснення водних розчинів C₆H₅OH із використанням електродів із нержавіючої сталі марки 1X18H10T, платинових електродів, а також допованого іонами Fe²⁺ діоксидманганового електроду. Виявлено, що діоксидмангановий електрод є найбільш активним електрокаталізатором.

Ключові слова: електрокаталізатор, електрохімічна деструкція, діоксид мангану, електроосадження, електроліт, фенол.

Постановка проблеми

Фенол і його гомологи є сполуками з низькою здатністю до деструкції, інгібіторами біосинтезу мікроорганізмів, що значно ускладнює самоочищення водних об'єктів.

Мінімальні токсичні дози для фенолу і його похідних гідрохінону і катехіну становлять 22,1, 0,08, 31,8 мг/л відповідно.

Феноли мають високу токсичність для людини і відносяться до високо небезпечних речовин 2-го класу небезпеки. Вміст фенолу в питній воді не має перевищувати граничнодопустимую концентрацію 0,001 мг/л [1].

Застосування сучасних каталітичних систем дозволяє досягти глибокої конверсії фенольних сполук до CO₂ і води [2–4].

Проте процес окиснення характеризується утворенням значної кількості проміжних сполук, причому деякі з них мають високу стабільність. Залежно від умов проведення процесу варіантами конверсії можуть бути:

- повна мінералізація фенольних сполук з утворенням CO₂ і H₂O;
- утворення полімерів, які можна відокремити від водного середовища за допомогою фільтрування, коагуляції або флоатації.

Застосування діоксиду мангану як каталізатору окиснення органічних сполук висвітлено [5].

Мета роботи – проаналізувати можливість електрокаталітичного анодного окиснення фенолу у водному середовищі на діоксидмангановому аноді, електроосащеному з фторвмісних електролітів у присутності іону-допанту Fe (II).

Присутність редокс-пари Fe²⁺/Fe³⁺ у оксидній матриці електродного матеріалу може сприяти активізації процесу електрокаталітичної деструкції фенолу. Слід очікувати синергетичний ефект дії іонів змінної валентності різної природи в кристалічній оксидній матриці мангану у сполученні з анодною генерацією пероксид-іону у процесі окиснення фенолу.

За даними робіт [6; 7] наявність феруму (II) з пероксидом водню H₂O₂ у водному середовищі (реактиву Фентона) значно прискорює деструкцію фенолу.

Методика експерименту

Для одержання діоксиду мангану застосували фторвмісні електроліти, оскільки вони реалізують високу швидкість процесу з високим виходом продукту електроосадження. Такі електроліти стабільні та прості щодо контролю в процесі роботи.

Електроосадження допованого діоксиду мангану проведено з вихідного електроліту, що містив сульфат мангану і плавикову кислоту в співвідношенні 0,7 М $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і 0,2 М HF [8; 9].

Як домішки використовували сульфат заліза $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з діапазоном концентрації 0,01–0,05 моль/л. Усі використані реактиви мали кваліфікацію вищу за «ч».

Синтез проводили за температури 20°C.

Густину струму змінювали в діапазоні 0,1–10 А/дм² для одержання плівкових покриттів або порошкового продукту за максимальних значень густини струму. Потім осад промивали дистильованою водою, просушували при кімнатній температурі.

Хімічний аналіз допант-іонів і мангану в порошкових зразках проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії.

Для цього наважки зразків розчиняли в суміші сульфатної кислоти і гідроген пероксиду і доводили дистильованою водою до концентрації 0,5–10 мг/л залежно від вимог до аналізу відповідного елемента.

Дослідження з рентгенівської дифракції всіх зразків виконували на приладах ДРОН-3, ДРОН-4 з комп'ютерним інтерфейсом на CuK_α -випромінюванні.

Швидкість реєстрації становила 4 град/хв.

Рентгенофазовий аналіз проводили за методикою у роботі [10].

Діоксидманганові електроди для подальших досліджень електрокаталітичної деструкції фенолу готували електроосадженням плівкових покриттів на нержавіючій сталі марки 1X18H10T площею 15 см². Умови утворення суцільного діоксидманганового покриття підбирали експериментальним шляхом.

Електрокаталітичне окиснення фенолу з модельних кислотних (0,01 моль/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 0,1М H_2SO_4) та сольових (0,02 моль/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 0,1М KCl) електролітів із подальшим кількісним та якісним визначенням присутності фенолів проводили з використанням стандартної двохелектродної електрохімічної комірки.

Електрокаталітичну деструкцію проводили у гальваностатичному режимі ($i = 3,3 \text{ мА/см}^2$).

Час електролізу обирали з урахуванням можливості повної деструкції фенолу і умов електролізу, що не відповідають початку електролітичного розкладу води з виділенням кисню на аноді. Анодом і катодом були діоксидманганові електроди.

Електрокаталітичну активність одержаного діоксидманганового аноду, допованого іонами Fe^{2+} , порівнювали з активністю платинового аноду та аноду з нержавіючої сталі марки 1X18H10T.

У літературі згадується ряд методів визначення фенолів у водних середовищах [11; 12]:

- броматометричний метод;
- гравіметричний метод;
- фотометричний метод із застосуванням 4-аміноантипірину;
- визначення в присутності формальдегіду;
- роздільне визначення фенолів методом тонкошарової хроматографії;
- роздільне визначення фенолів методом газорідинної хроматографії.

Для визначення фенолів у водних середовищах обрано броматометричне титрування через його доступність та простоту виконання [11].

Для проведення аналізу наважку масою 0,01 г розчиняли в гарячій воді в конічній колбі об'ємом 250 см³, додавали 20 см³ розчину HCl ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), а потім 100–150 см³ води та 10 см³ 20%-го розчину KBr.

Гарячий розчин титрували розчином бромата до світло-жовтого забарвлення або до тих пір, поки крапля розчину, що титрується, не змінювала забарвлення йодкрохмального папірця.

Витрати речовини, що визначається, на проби з зовнішнім індикатором є незначними порівняно з загальним об'ємом розчину, що титрується. Крім того, концентрація фенолу в розчині в кінці титрування мінімальна. У процесі титрування виділяється білий осад трибромфенолу, що титруванню не заважає [11].

Для виготовлення йодкрохмального паперу 1г крохмалю змішували з 5 см³ води до отримання однорідної кашки і суміш повільно вливали при постійному перемішуванні у 100 см³ киплячої води.

Розчин кип'ятили протягом 2 хв, потім розчиняли 0,5 г йодиду калію в 100 см³ свіжоприготовленого розчину крохмалю. Обеззолені фільтри просочували розчином крохмалю з калію йодидом та сушили в темному приміщенні на повітрі, що не містить пари кислот [11].

Для якісного дослідження процесу електрокаталітичної деструкції фенолу використовували реакцію фенольного електроліту з розчином хлориду феруму (III).

Результати дослідження

За результатами атомно-абсорбційного аналізу ряду допованих зразків визначено, що одержані порошкові зразки діоксиду мангану в своєму складі містять 40–45 % мангану і 0,26–2,65% феруму.

Значно нижчий потенціал пари $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($E^{\circ}=0,77$ В) порівняно з парою $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ діоксиду мангану ($E^{\circ}= 1,23$ В) сприяв зменшенню виходу за струмом анодного осаду діоксиду мангану в разі збільшення концентрації домішки допantu.

З огляду на те, що максимальний вміст феруму (2,65%) відповідав електроліту з вмістом $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,025 моль/л, було обрано саме цей електроліт для одержання діоксидманганових електродів.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що одержані зразки відносяться до напіваморфних продуктів типу $\gamma\text{-MnO}_2$.

Відношення сигнал/шум є дуже низьким, що зумовлено також високим коефіцієнтом загасання $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання на атомах мангану (270 см²/г).

Збільшення концентрації FeSO_4 в електроліті з 0,01 М до 0,025 М зменшує вміст фази типу рамделіту ($\gamma\text{-MnO}_2$) – зникає пік за температури 22 ° 2 θ (рис. 1).

Вміст гексагональної модифікації $\epsilon\text{-MnO}_2$ при цьому збільшується.

Інфрачервоні спектри діоксидманганових зразків показують ідентичність ділянки 400–1000 см⁻¹ із різним вмістом допantu Fe^{2+} в електроліті, за виключенням незначної зміни смуги поглинання Mn-O коливання з частотою $\nu \sim 570$ см⁻¹ (зникає тонка структура смуги і вона проявляється як плече), що свідчить про подібність фазових станів діоксидманганових зразків. Зі збільшенням концентрації Fe^{2+} від 0,01 до 0,05 збільшується інтенсивність смуг поглинання в області $\nu \sim 1400, 1620$ та 3350 см⁻¹, характерних для коливань OH-груп (рис. 2).

Плівкові діоксидманганові електроди використовували для електрокаталітичної деструкції фенолу. Їх активність порівнювали з ідентичними за площею платиновими електродами, а також електродами на основі нержавіючої сталі марки 1X18H10T.

Якість і товщину оксидного плівкового покриття підбирали такими, щоб покриття було суцільним, з нормальною адгезією до основи в електроліті, що використовувався для окиснення.

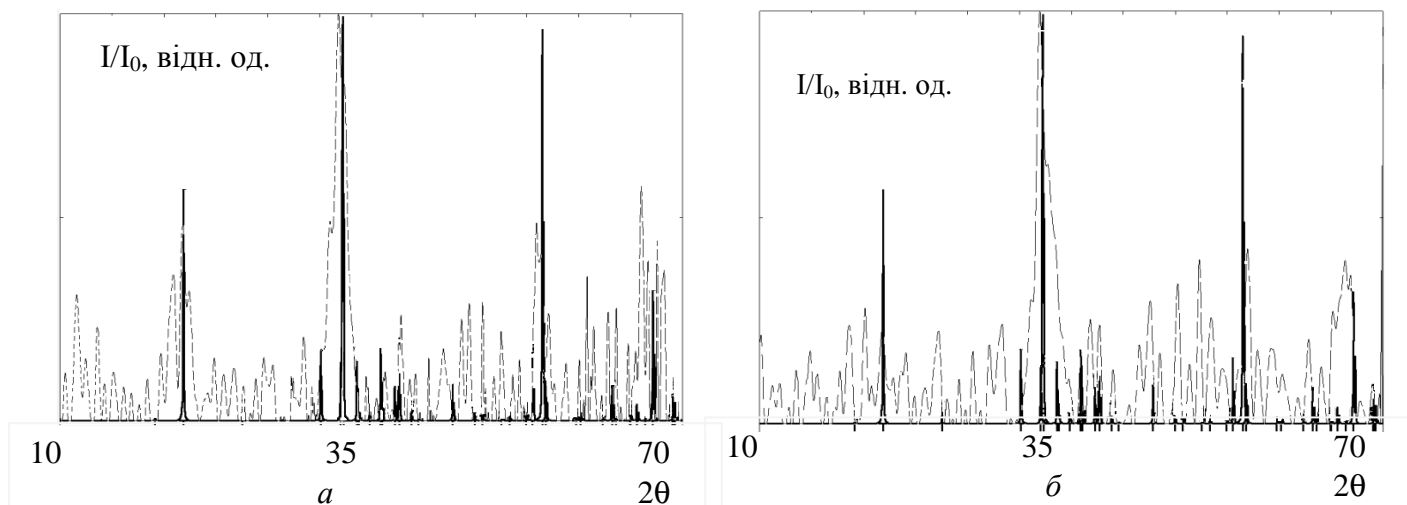


Рис. 1. Рентгенофазовий аналіз зразків діоксиду мангану, допованих ферумом: 0,01 М FeSO_4 (а), 0,025 М FeSO_4 (б) із наведеними теоретичними рентгенограмами від γ - та $\epsilon\text{-MnO}_2$

I/I_0 , відн. од.

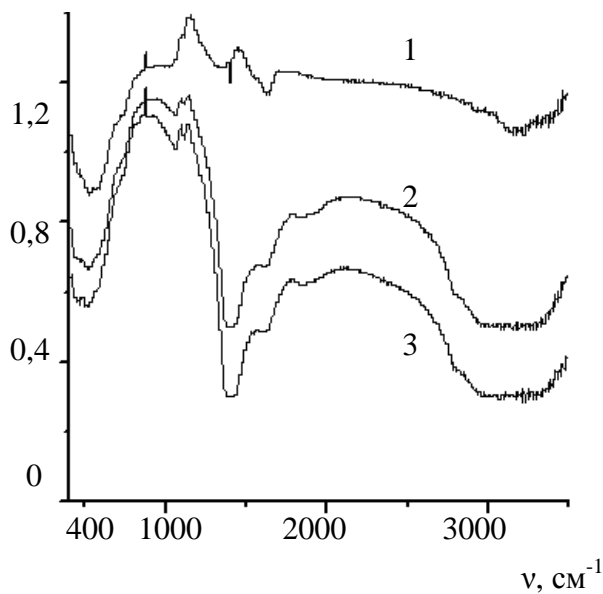


Рис. 2. Інфрачервоні спектри зразків, допованих ферумом, FeSO_4 , моль \cdot л $^{-1}$:
1 – 0,01 М;
2 – 0,025 М;
3 – 0,05 М

Установлено, що якість покриття істотно погіршується за умов паралельного перебігу анодного вивільнення кисню. Цим чинником можна знехтувати при мінімальних густинах струму електроосадження покриття, що застосовували в експерименті.

Взаємодія фенолу з хлоридом феруму (III) є якісною реакцією на присутність цієї речовини.

Фенолвмісний розчин набуває темно-фіолетового забарвлення внаслідок утворення комплексних фенолятів.

Тому спочатку проведено якісне дослідження присутності фенолу в електроліті протягом його електрокаталітичної деструкції на діоксидмангановому електроді, а також на електроді з нержавіючої сталі марки 1X18H10T за температури 20°C за його реакцію з хлоридом феруму (III).

Приготовлено модельний розчин фенолу концентрацією 0,02 моль/л і з вмістом хлориду калію 0,1 моль/л.

Значення густини анодного струму в умовах експерименту ($i = 3,3 \text{ мА/см}^2$) відповідало стабільній роботі покриття. Воно не розчинялося і трималося на підкладинці з нержавіючої сталі.

У скляному електролізері проведено електроліз з об'ємом електроліту 125 мл. Кожні 5 хв відбирали проби 1 мл на якісний аналіз і одночасно додавали до них однакову кількість хлориду феруму (III).

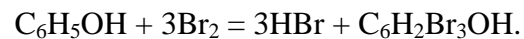
Фіолетове забарвлення зникло у пробах електроліту при електролізі на діоксидманганових електродах протягом 15–20 хв. Аналогічні дослідження на електродах із нержавіючої сталі не виявили змін забарвлення з хлоридом феруму (III) протягом експерименту.

Якісна реакція з хлоридом феруму (III) дозволяє виявити фенол навіть за дуже малих концентрацій.

Для проведення кількісного аналізу зміни концентрації фенолу в електроліті обрано метод броматометрії через простоту виконання та доступність. Сумарне рівняння можна подати схемою



Бром, що утворився в розчині, реагує з фенолом за рівнянням:



За наявності надлишку броду в розчині він змінює забарвлення останнього або витісняє йод із калію йодиду, яким просочений йодкрохмальний індикаторний папірець, і йод з крохмалом дає синє забарвлення йодкрохмального індикаторного папірця.

Приготовлений робочий розчин електроліту з модельною концентрацією фенолу 0,01 моль/л і вмістом сульфатної кислоти 0,1 моль/л розділили на три частини.

Першу частину використовували для визначення вихідної концентрації фенолу (холоста проба). Вона була знайдена з відносною похибкою 3%.

На другій порції електроліту провели електроліз на платинових електродах.

На третій порції провели електроліз на діоксид мангановому електроді, допованому ферумом. Час електролізу – 1 год, густина струму – 3,3 мА/см².

В останньому випадку розчин унаслідок окиснення фенолу і утворення високомолекулярних сполук змінив забарвлення на жовтувато-коричневий, що утруднювало визначення вмісту фенолу за появою світло-жовтого забарвлення надлишку бром. Однак така зміна забарвлення розчину не заважала визначенню вмісту фенолу за допомогою йод-крохмального папірця (див. таблицю).

Результати електрокаталітичного окиснення фенолу

Електрод	Вихідний вміст фенолу у пробі, мг	Вміст фенолу у пробі після деструкції, мг	Деструктований фенол, %
Pt	9,96	9,72	2,5
Діоксид мангану, допований Fe(II)	9,96	3,53	64,6

З отриманих експериментальних даних видно, що за допомогою оксиду мангану (IV) за наведених умов деструктовано значно більше фенолу, ніж за участю Pt, а також нержавіючої сталі.

Із результатів аналізу літератури випливає, що пероксидні інтермедіати і нестабільні радикальні частинки, які утворюються у процесі електрохімічного окиснення кисню, не спричиняють окиснення фенолу на платиновому електроді та нержавіючій сталі за наведених умов електролізу. Водночас за тих самих умов оксид мангану (IV), допований ферумом, виявив значну активність.

Це свідчить про можливість застосування анодного окиснення на допованому діоксидмангановому електроді як досить ефективного методу деструкції фенолів у водному середовищі.

Висновки

Перевірено можливість застосування допованого Fe (II) діоксиду мангану в процесі електрохімічної деструкції фенолу з водних розчинів у кислотному середовищі і сольовому електроліті.

Досліджено хімічний і фазовий склад електроосаджених діоксидманганових зразків залежно від вмісту іону-допанту в електроліті.

Експериментально проведено електрокаталітичне окиснення фенолу з модельних кислотних (0,01 моль/л C₆H₅OH, 0,1М H₂SO₄) та сольових (0,02 моль/л C₆H₅OH, 0,1М KCl) електролітів з використанням електродів на основі нержавіючої сталі марки 1X18H10T, Pt та допованого MnO₂ з подальшим кількісним або якісним визначенням присутності фенолів.

Установлено, що при використанні Pt аноду деструктовано 2,5% фенолів, а при використанні MnO₂ – 64,6%.

Електрод з нержавіючої сталі не виявив здатності до активної деструкції фенолу в умовах експерименту.

Отримані результати свідчать про можливість застосування електрокаталітичного окиснення фенолу на оксиді мангану (IV), що містить домішки інших металів, у тому числі феруму (II), як досить ефективного методу деструкції цих небезпечних органічних екоотоксикантів у водному середовищі.

Література

- ГОСТ 23519-93. Фенол синтетический технический. Технические условия. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993 – 21 с.
- Очаков В.В. Электрохимическая очистка минерализованных фенолсодержащих геотермальных вод / В.В. Очаков, К.С. Адамова // Водоснабжение и санитарная техника. 1998. – № 7. – С. 24.
- Gattrell M. A study of the oxidation at platinum and preoxidized platinum surfaces / M. Gattrell, D. Kirk // Journal electrochemistry som. – 1993. – N 6. – P. 1534–1540.

4. *Богилло В.И.* Адсорбция фенола из водных растворов на поверхности силикагеля / В.И. Богилло, Т.Ю. Громовой // Укр. хим. журнал, 2007. – Т.73, №3. – С. 42–47.
5. *Suib S. L.* Sorption, catalysis, and separation by design / S. L. Suib // Chem. Innov. – 2000. – Vol. 30. N 3. – P. 27–33.
6. *Окислители* в технологии водообработки / М.А. Шевченко, П.В. Марченко, П.Н. Таран, В.В. Лизунов. – К.: Наук. думка, 1979. – 173 с.
7. *Oxidative de gradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent* / M. Sudoh, T. Kodera, K. Sakai et al. // J. Chem. Eng. Jap. – 1986. – Vol. 19, N 6. – P. 513–517.
8. *Получение* диоксида марганца из фторсодержащих электролитов / Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, И. С. Макеева, Г. В. Сокольский // Журн. прикл. химии. – 1998. – 71, №7. – С. 1209–1211.
9. *Практикум* по прикладной электрохимии: учеб. пособие для вузов / Н. Г. Бахчисарайцян, Ю. В. Борисоглебский, Г. К. Буркат и др. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
10. *Вплив* допування іонами міді та літію на фізико-хімічні властивості діоксиду мангану / Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдырев // Порошковая металлургия. – 2006. – №3/4. – С. 62–66.
11. *Лурье Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Лурье. – М.: Химия, 1983. – 783 с.
12. *Хохотва А.П., Мельникова Н.В.* // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – №5 – С. 59–61.

Стаття надійшла до редакції 11.04.2011.