

Т.А. ХАРЛАМОВА¹, А.В.КОЛЕСНИКОВ¹, М.Т.САРБАЕВА², М.Ж.ЖУРИНОВ²

(«Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева¹», Россия. г. Москва;

Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского², Казахстан г. Алматы)

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ТЕХНОЛОГИЯХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ;
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА
В ТЕХНОЛОГИИ ВОДЫ**

Аннотация

Настоящий обзор посвящен электродеструкции органических соединений в промышленных сточных водах. Рассмотрено современное состояние данного метода на основе анализа литературы за период с 2005 по 2013 годы. Обсуждаются новые данные научных исследований, направленные на повышение эффективности процесса. Показана возможность использования диафрагменного электролиза для обеззараживания и улучшения качества вод.

Ключевые слова: сточные воды, электролиз, деструкция.

Тірек сөздер: ағынды сулар, электролиз, қалыпты құрылымның бұзылуы.

Key words: waste water, electrodestruction, ecology, liquid technogenic waste, environmental protection.

Уже в начале прошлого столетия было установлено, что анодное окисление органических веществ протекает не селективно и приводит к продуктам более простого строения, чем исходное вещество, поэтому как только возникла проблема очистки сточных вод от токсичных и трудноокисляемых примесей, которые не разрушаются простыми биохимическими методами, начались исследования по использованию электролиза для удаления их из сточных вод [1]. Однако первые же эксперименты по электрохимической очистке выявили ряд существенных недостатков, присущих этому методу, среди которых следует отметить: большой расход электроэнергии, необходимость использования стоков, имеющих высокую электропроводимость, т.е. содержащих электролиты, невозможность глубокой очистки, так как при малых концентрациях разрушаемого вещества существенно снижается выход по току, а следовательно, возрастает расход электроэнергии. Несмотря на отмеченные недостатки, исследования по повышению эффективности электрохимического метода продолжались, о чем

свидетельствуют обзорные статьи [2-5], опубликованные за период с 1970 по 2000г. За этот период 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. Кроме того, началось применение электролиза для обеззараживания и улучшения природных вод. Результаты развития этих новых направлений составляют цель настоящего обзора.

Экспериментальная часть

Электролиз в бездиафрагменных электролизерах

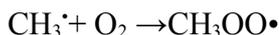
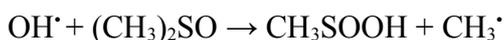
В настоящее время доказана возможность существенной интенсификации окислительных процессов, протекающих под действием активных частиц, возникающих при катодном восстановлении кислорода (*непрямое окисление*). Развиваются эффективные деструктивные технологии, позволяющие снизить расход электроэнергии за счет использования не только анодного, но и катодного процесса. Их сущность заключается в электрохимическом генерировании на катоде промежуточных продуктов восстановления кислорода и последующего окисления ими органических соединений.

Промежуточные продукты восстановления кислорода и их идентификация

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. Высокая реакционная способность гидроксильных радикалов ($E^0 = 2,8$ В отн. нас. кал. э.) согласуется с малыми величинами энергий активации их реакций [6].

Экспериментально доказано [7], что анодные материалы различаются по своей способности адсорбировать OH^\bullet - радикалы и может происходить как их физическая адсорбция, так и хемосорбция. Окисление органических соединений на центрах, на которых осуществляется физическая адсорбция OH^\bullet - радикалов, происходит преимущественно с полной их минерализацией до диоксида углерода и воды, а хемосорбированный “активный кислород” участвует в образовании частично окисленных продуктов.

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, в частности, группа методов лазерной фотоэмиссии, позволяющая определять их окислительно-восстановительные и кинетические характеристики при времени жизни радикалов $10 - 10^{-7}$ с [8]. Концентрация OH^\bullet -радикалов может быть определена путем их захвата молекулой диметилсульфоксида (ДМСО) благодаря высокой скорости между OH^\bullet и ДМСО ($k = 4,5 - 7,1 \cdot 10^9$ М. с⁻¹ в потенциостатических условиях с последующим хроматографическим анализом продуктов согласно следующей схеме [9]:



При захвате OH^\bullet радикала молекулой 5,5 –диметилпирролин-N-оксида (ДМПО) образуется радикал ДМПО, который более стабилен, чем OH^\bullet радикал (рис.1) и может быть зафиксирован методом магнитного резонанса при напряженности магнитного поля до 352 мТ [10].

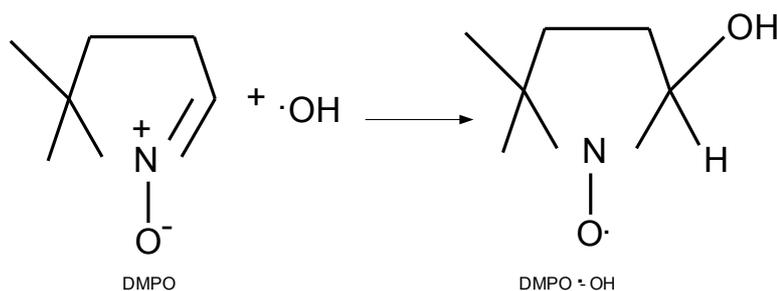


Рис.1. Схема захвата OH^\bullet радикала ДМПО

Использование реагента Фентона

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов деструкции органических соединений (алифатических, ароматических и гетероциклических, красителей, пестицидов) в сточных водах является окислительный метод, основанный на каталитическом распаде пероксида водорода в водной среде под действием ионов Fe^{+2} (система Фентона) [11]. Каталитическую систему $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})$ возможно получить электрохимически [12]: при окислении железного анода образуются катионы Fe^{+2} : $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, а на катоде образуется пероксид водорода путем восстановления кислорода: $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$. В объеме электролита катионы Fe^{+2} взаимодействуют с электрогенерируемым H_2O_2 с образованием реакционно-способных гидроксильных радикалов OH^\bullet ($E_0 = +2,38 \text{ В}$) согласно реакции Фентона: $\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$. Ионы Fe^{+3} восстанавливаются H_2O_2 до Fe^{+2} с образованием супероксидного ион-радикала: $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{HO}_2^\bullet$, а также подвергаются прямому восстановлению на катоде.

Избыток ионов Fe^{+3} выпадает в осадок в виде гидроксида железа при $\text{pH} > 2$. Таким образом, удаление органических соединений осуществляется как за счет их деструкции окислителями-радикалами (OH^\bullet , HO_2^\bullet), так и за счет коагуляции $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Большинство органических соединений, присутствующих в сточных водах, окисляются реагентом Фентона при мольном стехиометрическом соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{RH}]$ (концентрация субстрата), равном 2-10, однако увеличение дозы H_2O_2 способствует более полной их минерализации [11]. В связи с этим необходимо либо вводить в воду

недостающее количество H_2O_2 либо вести процесс с катодными материалами, обеспечивающими высокие его выходы по току. С выходом по току $\approx 40\text{-}70\%$ H_2O_2 может быть получен путем восстановления O_2 на графитовой сетке в кислой среде, содержащей хлорид- или сульфат-ионы [13]. Наибольший выход по току H_2O_2 (до 90%) получен на сажевых электродах [14].

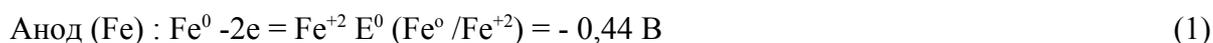
Соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+n}]$ для легкоокисляемых веществ может находиться в диапазоне 30:1 – 3:1, в то время как для трудноокисляемых – 3:1 и менее [11].

Использование системы Фентона позволяет очищать стоки с высокими значениями ХПК. Имеется сообщение [15], 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 А/см². Затраты электроэнергии составили 1,7 кВт.ч/кг ХПК.

Сравнительный анализ деструктивного окисления фенола (на пластинчатых анодах, с помощью реагента Фентона, в насыпном электролизере (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, на втором и третьем местах - электролиз с насыпными (3D) электродами и электро-Фентон процессе и наименьшая эффективность при анодном окислении [16].

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 [17].

Эффективность обесцвечивания и деструкции азокрасителя (кислотного красного) реагентом Фентона с одновременной низкочастотной ультразвуковой (УЗ) обработкой раствора органического красителя исследовано в работе [18]. 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 (рис. 2) .

Электролиз под давлением

В последние годы удалось интенсифицировать очистку сточной воды, содержащей органические соединения в электролизере без диафрагмы под давлением [19]. При использовании повышенного давления деструктивное окисление вещества происходит не только на аноде, но и на катоде продуктами восстановления кислорода, причем процесс восстановления кислорода существенно ускоряется [20].

Исследована кинетика окисления ряда органических веществ ароматического ряда (фенол, анилин, азокрасители) под давлением кислорода [19,21,22]. Повышение давления на порядок увеличивает скорость анодного процесса в 2 – 6 раз, катодного – в 5 – 8 раз (в зависимости от материала анода, давления и состава фонового раствора), а затраты электроэнергии на деструкцию органических веществ ароматического ряда электролизом под давлением кислорода снижаются в среднем на 0,05 – 0,10 кВт.ч на 1 г вещества, за счет полезного использования обоих электродных пространств. Повышение давления, создаваемого электрохимическим активным газом, повышает эффективность деструкции органических веществ, что видно на примере фенола (рис.3).

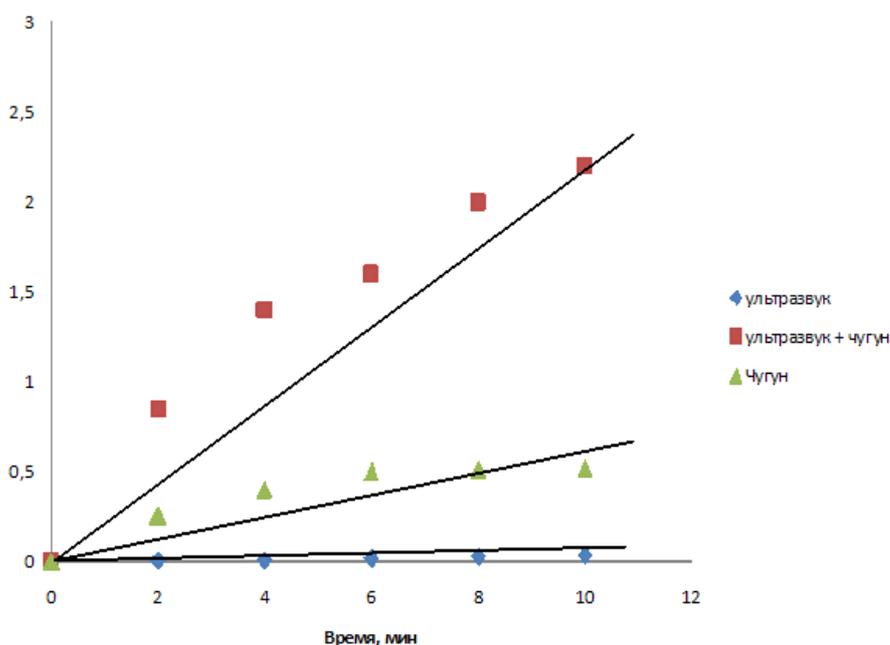


Рис.2.Эффективность деструкции азокрасителя :

а-УЗ воздействие, б- чугун, в – УЗ-чугун (рН 6,3; [Fe]₀ -3 г/л, [C_{кр.}]₀ – 50 мг/л, t =25±1°С)

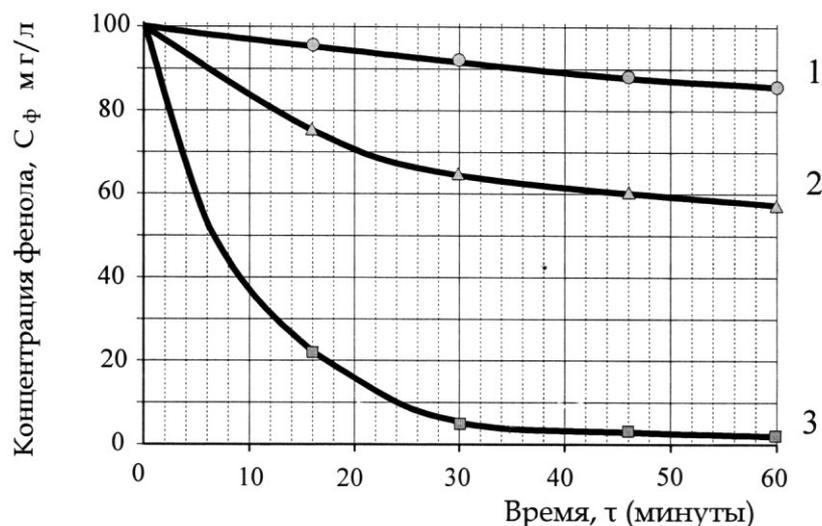


Рис. 3. Зависимость концентрации фенола от времени при:

химическом окислении (1); электрохимическом окислении при атмосферном давлении (2);

электрохимическом окислении под давлением (3)

Электролиз под давлением технически решен, промышленные электролизеры под давлением до 30-ти атм успешно эксплуатируются в течение многих лет для электролиза воды. Такие электролизеры с небольшими конструктивными изменениями могут быть использованы для проведения деструктивных окислительных процессов.

Применение диэлектрического барьерного разряда

Высокоэффективным методом деструкции органических соединений является метод, который использует разряды атмосферного давления [23]. Предложена кинетическая модель процесса разложения фенола действием диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в кислороде. Разложение фенола протекает с участием радикалов OH^{\bullet} и озона, причем при коротком времени контакта раствора с зоной разряда преобладают первые процессы, при более длительных – последующие.

Применение новых электродных материалов

Эффективность деструктивного окисления в первую очередь зависит от материала электрода, поэтому в следующей части рассматриваются процессы окисления органических веществ на предложенных в последнее время новых электродных материалах.

а) пористые гидрофобизированные электроды (ГФЭ)

Непрямое электрохимическое окисление достаточно эффективно при использовании пористых ГФЭ. В этом случае такие проблемы как коррозионная стойкость электродных

материалов, термодинамическая устойчивость водных растворов электролитов и осмоления поверхности электродов не возникают, так как процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции протекают в гомогенной среде. Применение пористых гидрофобизированных электродов позволяет решить многие вопросы, стоящие перед разработкой экологических проблем. Сообщается об исследовании непрямого окисления на сажевом ГФЭ формальдегида, мураьиной кислоты, малеиновой кислоты, фенола. Во всех случаях отмечается высокая конверсия органических веществ вплоть до CO_2 и H_2O [24].

б) электроды из допированного бором алмаза (ДБА)

Активно продолжаются работы в направлении окисления органических примесей сточных вод на новом электродном материале – допированного бором алмазе (ДБА), обладающего способностью селективно генерировать OH^\bullet -радикалы. Опираясь на предыдущие исследования, авторами [25] было продемонстрировано, что ДБА электроды могут быть использованы для окисления фенола до 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 не наблюдалось, скорость процесса на протяжении 75 ч электролиза не снижалась и вся масса фенола полностью подвергалась окислительной деструкции до CO_2 .

В присутствии большого избытка окислителя (пероксида водорода) процесс окисления фенола резко ускоряется без образования смолистых веществ, однако появляются малоактивные промежуточные продукты – карбоновые кислоты [26]. Проведенный сравнительный анализ констант скоростей окисления фенола на ДБА с участием кислорода, пероксида водорода и прямого анодного окисления показал, что наибольшее значение константа скорости имеет при дробном добавлении пероксида водорода ($k = 1,1 \text{ М.ч}^{-1}$). Повышение степени минерализации органических веществ путем поэтапного введения в систему пероксида водорода отмечается и в обзоре [11].

В [27] исследовано влияние продолжительности обработки, рН, плотности тока и добавок хлоридов на образование продуктов неполной деструкции органических соединений на ДБА анодах в сточных водах с низким соотношением БПК/ХПК. Результаты оценивали по значениям ХПК, содержанию общего азота, обесцвечиванию, образованию нитратов, нитритов и хлорорганических соединений (тригалометанов, галоацетонитрилов, галокетонов, 1,2-дихлорэтана). Зафиксировано образование при различных режимах обработки хлорорганических соединений достаточно высокой концентрации (до 750 мкг/л).

В [28] на основании результатов, полученных на лабораторной установке, была спроектирована и испытана опытно-промышленная установка с площадью анода $2,904 \text{ м}^2$, которая продемонстрировала эффективность применения указанных анодов для электрохимического окисления фенола в проточном режиме и результаты ее работы полностью подтвердили лабораторные данные.

в) электроды из гранулированного активированного угля (ГАС) и угольного волокна (3-D)

Применение объемных электродов (3-D electrodes) 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, т.к. объемные электроды обладают существенно более развитой поверхностью и обеспечивают высокую скорость массопереноса по сравнению с пластинчатыми электродами [29].

Сконструирован [10] электрохимический трехмерный реактор, в котором анодом служил гранулированный активированный уголь (ГАС). Результаты показали, что он эффективно разрушает анилин, и его эффективность сильно зависит от pH раствора, прикладываемого напряжения и времени электролиза, причем деструкция анилина протекает намного эффективнее в присутствии катионов Fe^{+2} .

Недавно создан новый тип материала – активированное угольное волокно (ACF), которое демонстрирует специфические характеристики, в частности при использовании их в окислительно-восстановительных процессах в качестве электродов [30]. Повышению степени деструкции красителя (ализаринового красного S) способствует высокая плотность тока (рис.4). Увеличение истинной поверхности ASF с 894 до 1682 m^2/g приводит к росту степени обесцвечивания красителя с 54,2 до 83,9%.

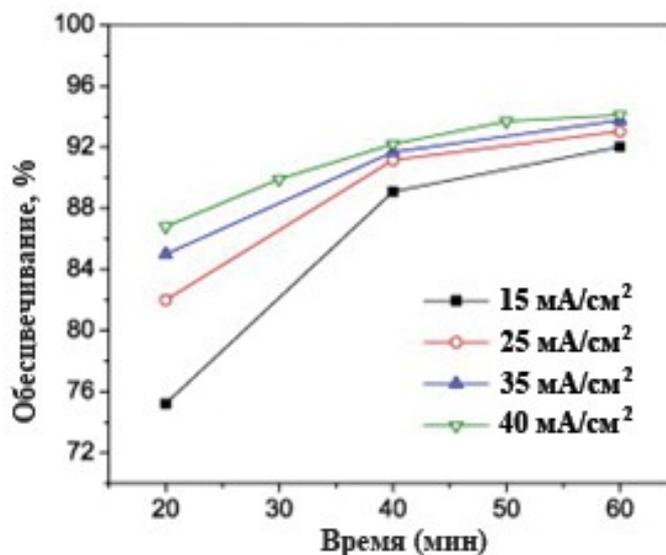


Рис.4. Влияние плотности тока на обесцвечивание раствора ($C_{кр.исх.} = 700$ мг/л, $C(Na_2SO_4) = 0,10$ М, pH 7)

г) новые анодные материалы на основе сплавов

Предлагается достаточно большое многообразие сплавов сложного состава для анодного окисления органических соединений, обладающих высокой каталитической активностью. Из них заслуживают внимание твердые сплавы на основе $PW_{11}Fe$ /хитозан/С

для окисления нитробензола [31], Pt Au/C для окисления муравьиной кислоты [32], Ti/SnO₂-Sn-Y для деструкции азокрасителя с концентрацией 0,5 – 2,0 г/л [33].

Электролиз в диафрагменных электролизерах

Использование электролиза для обеззараживания питьевых и сточных вод

Современное состояние вопроса использования электролиза для обеззараживания питьевых и сточных вод рассмотрено в работах [34,35]. Обеззараживание воды *прямым электролизом* является разновидностью окислительной обработки воды, но отличается от распространенных методов обеззараживания тем, что окислители производятся из самой воды, в которой всегда содержатся примеси, а не вносятся извне и, выполнив свою функцию, переходят в прежнее состояние. Техника и технология прямого электролиза пресной воды начала развиваться в 60-х годах прошлого века, когда появились сравнительно недорогие малоизнашивающиеся металло-оксидные аноды [36]. В период с 1991 по 2006 годы были разработаны и коммерчески реализованы самые различные технологические схемы очистки воды в установках ИЗУМРУД. Появление новых типов электрохимических реакторов, применение новых материалов и технологий их использования привели в 2011 году к созданию установок ИЗУМРУД следующего поколения – установок ИЗУМРУД-РЕДОКС. Электрохимический реактор состоит из проточных модульных элементов, каждый из которых представляет собой диафрагменный электролизер с ультрафильтрационной керамической диафрагмой повышенной прочности на разрыв, титановым катодом и анодом ОРТА. Поток пресной воды в узких трубчатых зазорах между электродом и керамической ультрафильтрационной диафрагмой в проточном модульном элементе подвергается электрохимическому воздействию в течение короткого промежутка времени.

Модульные установки ИЗУМРУД-РЕДОКС позволяют получать питьевую воду с антиоксидантными свойствами и дополнительной очисткой воды от микробов, токсинов, ионов тяжелых металлов, Fe, Mn, Al, вредных органических соединений: гербицидов, пестицидов, антибиотиков, гормонов, фенолов, ПАВ и нефтепродуктов при их концентрации в воде до 5 мг/л и перманганатной окисляемости исходной воды до 10 мг/л. В процессе реакций анодного окисления микроорганизмы, микробные токсины и органические соединения подвергаются деструкции. Ионы тяжелых металлов образуют нерастворимые гидроксиды и удаляются с помощью специального электрокинетического реактора. Установки ИЗУМРУД-РЕДОКС выпускаются серийно с производительностью 50 – 600 л/ч при удельных затратах электричества на очистку 0,05 - 0,07 Кл/л.

Эффективно обеззараживание сточных вод с помощью компактных модульных установок АКВАХЛОР-М, принцип работы которых состоит в электрохимическом синтезе влажной газообразной смеси оксидантов (Cl₂, Cl₂O, O₃) из водного раствора хлорида натрия концентрацией 180-250 г/л под давлением в диафрагменных модульных элементах, каждый из которой является отдельной ячейкой электрохимического реактора. Установки АКВАХЛОР-М являются альтернативным и безопасным источником хлора и используются на станциях очистки бытовых и промышленных сточных вод, а также на станциях очистки воды хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Использование электролиза для синтеза растворов оксидантов для медицинских целей (детоксикации организма, дезинфекции ран)

Использование электрохимических методов в медицине представляется перспективным, поскольку электрохимические процессы включены в жизнеобеспечивающие системы организма, и некоторые процессы, в частности, электрохимическая гемосорбция нашла применение в клинической практике [37].

Разработан метод синтеза персульфатов путем электроокисления разбавленных водных растворов сульфатов. Найдены оптимальные условия синтеза персульфатов из разбавленных нейтральных растворов сульфатов (0,07 – 0,14 М), т.е. получены активные растворы, способные окислять различные токсиканты, не травмируя форменные элементы и белки крови. ОВП синтезированного анолита находится в пределах ~500 - 600 мВ. Аналитически доказано, что в анолите отсутствуют O_3 и H_2O_2 , а содержание O_2 не превышает 1%. Синтезированные растворы имеют перспективу использования в качестве медицинских препаратов для детоксикации организма, а также в качестве дезинфектантов для обработки ран, обсемененных поверхностей, медицинских инструментов. Синтезированные анолиты (рН 7,4) совместимы с кровью, способны детоксицировать кровь, содержащую эндо- и экзо-токсины.

Выводы

Материал настоящего обзора показывает, что за последние годы удалось существенно повысить технико-экономические показатели метода электрохимической деструкции органических веществ. Наибольшие успехи достигнуты в области трудноокисляемых органических веществ ароматического ряда. Нужно надеяться, что при возрождении химической промышленности в России этот метод найдет свое практическое использование.

Электрохимический метод улучшает потребительские качества питьевой и технической воды и уже нашел практическое применение, по-видимому, эта область его использования в народном хозяйстве будет расширяться.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сахарнов А.В. Обесфеноливание воды методом электрохимического окисления//Лакокрасоч. материалы и их применение.1961. N2. с.26.
- 2 Томилов А.П., Осадченко И.М., Фукс Н.Ш. Электрохимическая очистка промышленных сточных вод // Хим.пром-сть. 1972. №4. с.27(267).
- 3 Kuhn A.T. Electrolytic decomposition of cyanides, phenol and thiocyanates in effluent stream// J. Appl.Chem. Biotechnol. 1971. V. 21.P.29.

4 Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А. Применение электролиза для очистки сточных вод от цианидов, фенолов и масел // Хим.пром-сть. 1981. №2. с.21(85).

5 Bockris J.O., Bhardwaj R.C., Tennakoon C.L.K. The electrochemistry of waste removal // J.Serb.Chem.Soc.1992. V.57(12). P. 799.

6 Высотская Н.А. Реакционная способность радикалов OH^\cdot , O^\cdot , HO_2^\cdot и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений // Успехи химии. 1973. Т. XLII. вып.10. С. 1843.

7 Кошелева А.М. Влияние природы электродного материала на эффективность процесса окисления спиртов с использованием *in situ* активных форм кислорода// Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС-2012): тез.докл./ ред.кол.: Килимник А.Б., Гультай В.П., Кривенко А.Г.// VII Всероссийская с междунар. Участием школа по электрохимии органических соединений. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО “ТГТУ”. 2012. С.102.

8 Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Определение прямыми и комбинированными электрохимическими методами// Электрохимия. 2005.Т.41.№ 2. С.137 – 151.

9 Chen Y., Shi W., Xue H., Han W. at all. Enhanced electrochemical degradation of dinitrotoluene wastewater by Sn-Sb-Ag modified ceramic particulates// Electrochim.Acta.2011.V. 58. P. 383.

10 He Chun, 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. V. 4. №11. P. 58.

11 Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})$ при очистке воды от органических соединений// Химия и технол.воды. 2004. Т.26. №3. с.219 – 246.

12 Brillas E., Sauleda R., Casado J. Use of an Acidic Fe/O_2 Cell for Wastewater Treatment: Degradation of Anilin // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 12. P. 4539.

13 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 asidic solutions // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 44, № 5. – P. 853-861.

14 Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Электросинтез H_2O_2 из O_2 на углеграфитовых электродах в щелочной среде (обзор) // Ж. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, №.3. – С.353-361.

15 Ghosh Prabir, Samanta Amar Nath, Ray Subhabrata. Reduction of COD and removal of Zn^{+2} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation // Desalination. 2011.V.266. №1 – 3. P. 213.

16 Yan Xiao-ru, Wang Jian-zhong, Zhang Ping, Xi Jin-e, Zhang Wei. Сравнение электрохимических методов очистки фенолсодержащих сточных вод//Water and Wastewater. 2010. V.41. №6. P. 41.

17 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. V. 145. № 3. P. 759.

18 Jun-jie Lin, Xiao-song Zhao, Dan Liu, Zhi-guo, Ying Zhang, Hui Xu. The decoloration and mineralization of azo C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton's reactions // J. Hazardous Materials. 2008. V. 157.p. 541.

19 Алиев З.М., Томилов А.П., Харламова Т.А. Научные основы и перспективы использования электролиза при повышенном давлении // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Технич. науки. 2004. Спецвыпуск №1. С.44.

20 Тарасевич М.Р., Шепелев В.Я., Бурштнейн Р.Х. Влияние давления на ионизацию кислорода на платиновом электроде // Электрохимия. 1973. Т.9. № 11. С.1693.

21 Харламова Т.А. Применение электролиза для деструкции трудноокисляемых веществ // Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС-2012): тез. докл./ ред. кол.: Килимник А.Б., Гультей В.П., Кривенко А.Г. // VII Всероссийская с междунар. участием школа по электрохимии органических соединений. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО “ТГТУ”. 2012. С.58.

22 Гасанова Ф.Г., Алиев З.М. Очистка сточных вод от фенола электрохимическим окислением // Экология и промышленность. Декабрь. 2009. с.2.

23 Чумадова Е.С., Исакина А.А., Рыбкин В.В., Гриневиц В.И. Моделирование кинетики процессов разложения фенола в вертикальном проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда // Химия и химич. технология. 2009. т.52. вып.9. с. 43.

24 Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах (обзор) // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2005. т. XLIX. №5. с.129.

25 Hagans P.L., Natishan P.M., Stoner D.R., O'Grady W.E. Electrochemical Oxidation of Phenol Using Boron-Doped Diamond Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148(7)/ P. E 298.

26 Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л., Варнин В.П. Непрямое электрохимическое окисление фенола на допированном бором алмазном электроде // Новости электрохимии органических соединений 2010. VII Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений с международным участием: тез. докл./ ред. кол.: Гультей В.П., Килимник А.Б., Кривенко А.Г. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО “ТГТУ”. 2010. С.153.

27 Anglada Angela, Urriaga Ane, Ortiz Inmaculada, Mantzavinos Dionissios, Diamadopoulos Evan. Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-product // Water Res. 2011. V. 45. № 2. P. 828.

28 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. Hazardous Mater. 2010. V. 184. № 1 – 3. P. 493.

29 Zhu X. P., Ni X., Li H., N., Jiang Y. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P.1270.

30 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. V. 157. P 79.

31 Hua Y., Wang C., Duan H. et al. Fabrication, characterization and electrocatalytic properties of a solid electrode based on $PW_{11}O_{30}Fe(III)(H_2O)$ and chitosan // Electrochim. Acta. 2011. V. 58. P. 99.

32 Min Y., Yunjie H., Qing L. et al. Improved direct electrooxidation of formic acid by increasing Au fraction on the surface of PtAu alloy catalyst with heat treatment // Electrochim. Acta. 2011. V. 58. P. 6.

33 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. V. 58. P. 150.

34 Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки // Водоснабжение и канализация. 2012. №1-2. С.80.

35 Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: новые разработки и перспективы // Водоснабжение и канализация. 2012. №5-6. С.65.

36 Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М. Химия. 1977. 264 с.

37 Евсеев А.К., Колесников В.А., Гольдин М.М. и др. Электрохимический синтез водных растворов оксидантов для детоксикации организма и дезинфекции ран // Хим.пром-сть. 2008. N2. с.30.

REFERENCES

- 1 Saharnov A.V. Lakokrasoch.materialy i ih primeneniye. **1961**, 2, 26 (in Russ).
- 2 Tamilov A.P., Osadchenko I.M., Fuks N.Sh. Him. prom-ct. **1972**, 4, 27, 267 (in Russ).
- 3 Kuhn A.T. J. Appl.Chem. Biotechnol. **1971**, 21, 29 (in Engl).
- 4 Harlamova T.A. Tedoradze G.A. Him. prom-ct. **1981**, 2, 21, 85 (in Russ).
- 5 Bockris J.O., Bhardwaj R.C., Tennakoon C.L.K. J.Serb.Chem.Soc. **1992**, 57, 12, 799 (in Engl).
- 6 Visotskaya N.A. Uspehi himii. **1973**. T.XLII. 10, 1843 (in Russ).
- 7 Kosheleva A.M. Tambov: Izd-vo FGBOU VPO "TGTU" **2012**, 102 (in Russ).
- 8 Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A. Elektrohimya. **2005**, 41, 2, 137-151 (in Russ).
- 9 Chen Y., Shi W., Xue H., Han W. Electrochim. Acta. **2011**, 58, 383 (in Engl).
- 10 He Chun, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. Chemical J. Internet. **2002**, 4, 11, 58 (in Engl).
- 11 Solojenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V. Chimiya I tehnol. Void. **2004**, 26, 3, 219 – 246 (in Russ).
- 12 Brillas E., Sauleda R., Casado J. Electrochem. Soc. **1999**, 146, 12, 4539 (in Engl).
- 13 Alvarez-Gallegos A., Pletcher D. Electrochim. Acta. – **1998**, 44, 5, 853-861 (in Engl).
- 14 Kornienko V.L., Kolyagin G.A., Saltikov U.V. J. prikl. chimii. – **1999**, 72, 3, 353-361 (in Russ).

- 15 Ghosh Prabir, Samanta Amar Nath, Ray Subhabrata. Desalination. **2011**, 266, 1 – 3, 213 (in Engl).
- 16 Yan Xiao-ru, Wang Jian-zhong, Zhang Ping, Xi Jin-e, Zhang Wei. Water and Wastewater. **2010**, 41, 6, 41 (in Engl).
- 17 Brillas E., Sauleda R., Casado J. J. Electrochem. Soc. **1998**, 145, 3, 759 (in Engl).
- 18 Jun-jie Lin, Xiao-song Zhao, Dan Liu, Zhi-guo, Ying Zhang, Hui Xu. J. Hazardous Materials. **2008**, 157, 541 (in Engl).
- 19 Aliev Z.M., Tomilov A.P., Harlamova T.A. Izv.vuzov Sev.-Kav. Region. Tehnich.nauky. **2004**, 1, 44 (in Russ).
- 20 Tarasevich M.R., Shepelev V.Ya., Burshtnein R.H. Electrochimiya. **1973**, 9, 11, 1693 (in Russ).
- 21 Harlamova T.A. Tambov: Izd-vo FGBOU VPO “TGTU”. **2012**, 58 (in Russ).
- 22 Gasanova F.G., Aliev Z.M. Ekologiya i promishlennost. Dekabr. **2009**, 2 (in Russ).
- 23 Chumadova E.S., Isakina A.A., Ribkin V.V., Grinevich V.I. Himiya i himich tehnologiya **2009**, 52, 9, 43 (in Russ).
- 24 Kornienko V.L., Kolyagin G.A. J. Ros.him.ob-va im. D.I.Mendeleeva. **2005**, XLIX, 5, 129 (in Russ).
- 25 Hagans P.L., Natishan P.M., Stoner D.R., O’Grady W.E. J.Electrochem.Soc. **2001**, 148, 7, 298 (in Engl).
- 26 Kornienko G.V., Chaionko N.V., Maksimov N.G., Kornienko V.L., Varin V.P. Tambov: Izd-vo GOU VPO “TGTU”. **2010**, 153 (in Russ).
- 27 Anglada Angela, Urriaga Ane, Ortiz Inmaculada, Mantzavinos Dionissios, Diamadopoulou Evan. Water Res. **2011**, 45, 2, 828 (in Engl).
- 28 Zhu X., Ni J., Wei J., Xing X., Li H., Jiang Y. J. Hazardous Mater. **2010**, 184, 1 – 3, 493 (in Engl).
- 29 Zhu X. P., Ni X., Li H,N., Jiang Y.// Electrochim.Acta.**2011**, 56, 1270 (in Engl).
- 30 Yi F., Chen S., Yuan Ch J. Hazard. Mater. **2008**, 157, 79 (in Engl).
- 31 Hua Y., Wang C., Duan H. Electrochim.Acta. **2011**, 58, 99 (in Engl).
- 32 Min Y., Yunjie H., Qing L. Electrochim.Acta. **2011**, 58, 6 (in Engl).
- 33 Li Xu, Zhi Gio, Lishun Du, Jing He. Electrochim.Acta. **2013**, 58, 150 (in Engl).
- 34 Bahir V.M. elektrohimicheskaya aktivasiya – **2012**, 1-2, 80 (in Russ).
- 35 Bahir V.M. Vodosnobjeniya I kanalizasiya. **2012**, 5-6, 65 (in Russ).
- 36 Yakimenko L.M. M. Himiya. **1977**, 264 (in Russ).
- 37 Evseev A.K., Kolesnikov V.A., Goldin M.M. Him. Prom-ct. **2008**, 2, 30 (in Russ).

Т.А.Харламова¹, А.В. Колесников¹, М.Т.Сарбаева², М.Ж.Жұрынов²

(«Д.И.Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университеті¹», Ресей. Мәскеу қ.;

«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты²» АҚ,
Қазақстан, Алматы қ.)

ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ БҰЗЫЛУЫ;

АҒЫН СУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНДА ЭЛЕКТРОЛИЗДІ ҚОЛДАНУ

Резюме

Бұл шолу өнеркәсіптік ағынды сулардың құрамындағы органикалық құрылымның электрохимиялық бұзылуына арналған. Айтылмыш әдіс 2005–2013 жыл аралығындағы әдебиеттер талдауы негізінде қаралып, соңғы тәсілдермен жүргізілген. Ғылыми-зерттеу үдерістері тиімділігінің артуына бағытталған жаңа деректер талданған. Диафрагмалық электролизді қолдану арқылы ағынды суларды залалсыздандырып, сапасын арттыру мүмкіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: ағынды сулар, электролиз, қалыпты құрылымның бұзылуы.

T.A.Harlamova¹, A.V.Kolesnikov¹, M.T. Sarbaeva², M.J. Jurinov²

(JSC “D.E.Mendeleeva Russian University of Chemical-Technology¹” Moscow, Republic of Russia;

JSC “D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry²” Almaty, Republic of Kazakhstan)

PERSPECTIVE ELECTROCHEMICAL PROCESSES FOR WASTE WATER TREATMENT TECHNOLOGY

Summary

The second part of this review is devoted method of electrodestruction for purification of industrial waste water. The current state of the method based on analysis of the literature from 2005 to 2013. Discuss new research data to improve process efficiency. The possibility of using membrane electrolisis for and impruve water.

Key words: waste water, electrodestruction, ecology, liquid technogenic waste, environmental protection.

Поступила 17.09.2013 г.