

УДК 541.135+547.0

Непрямое электрохимическое окисление формальдегида пероксидом водорода, генерированным из O₂ в газодиффузионном катоде, в присутствии солей Fe(II) в кислых растворах

И. С. ВАСИЛЬЕВА, В. Л. КОРНИЕНКО, Г. А. КОЛЯГИН

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: kvl@krsk.infotel.ru

(Поступила 25.01.2001; после доработки 18.04.2001)

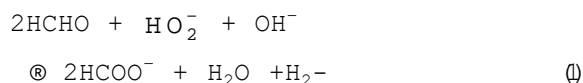
Аннотация

Изучено непрямое электрохимическое окисление формальдегида пероксидом водорода, генерированным из кислорода в газодиффузионном гидрофобизированном сажевом катоде, в присутствии солей железа в кислых растворах электролита и аэробных условиях. Исследовано влияние на конверсию формальдегида ряда факторов: температуры, скорости генерации H₂O₂, pH среды, концентрации ионов Fe(II) и состава фонового электролита.

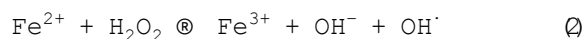
ВВЕДЕНИЕ

Формальдегид – один из многотоннажных продуктов современной органической химии. Он широко используется в химической промышленности, а также в медицинской практике в качестве дезинфицирующего средства. Естественно, что формальдегид является и одним из наиболее широко распространенных органических загрязнителей гидросферы. В зависимости от происхождения в технологическом процессе промышленные стоки могут содержать различные концентрации формальдегида. В настоящее время большое внимание уделяется разработке эффективной технологии его удаления из промышленных и бытовых сточных вод [1].

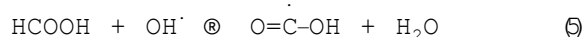
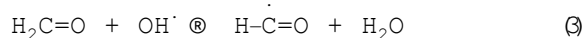
Известно, что в щелочной среде формальдегид окисляется пероксидом водорода с образованием формиат-иона [2]:

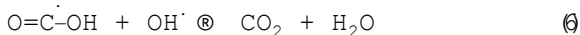


Однако окисление формальдегида до муравьиной кислоты, также являющейся сильным токсикантом, не решает проблему очистки формальдегидсодержащих стоков. Решением этой проблемы было бы полное окисление формальдегида до CO₂ и H₂O, т. е. его минерализация. Известно, что минерализация формальдегида возможна в кислых растворах H₂O₂ в присутствии ионов двухвалентного железа (реактив Фентона) [3], где происходит образование гидроксильных радикалов по реакции [4]



Гидроксильные радикалы могут эффективно окислять формальдегид до CO₂ и H₂O через промежуточное образование муравьиной кислоты [1]. Одна из возможных схем окисления приведена ниже [4]:





Возможна также реализация системы Раффа, в которой катализатором окисления формальдегида пероксидом водорода является ион трехвалентного железа [4].

В ряде работ приведены примеры окисления формальдегида при начальной концентрации его в электролите 0.013–0.5 г/л в кислой среде пероксидом водорода, генерированным из кислорода на катоде из монолитного графита [3] при плотности тока 5 А/м² и прочном трехмерном сетчатом катоде из стеклотуглера [5] при плотности тока 176 А/м² [6]. В этом случае степень конверсии формальдегида в другие продукты составляет 26–75 % в течение одного часа, что недостаточно для практического применения. Использование таких электродов не позволяет увеличить плотность тока восстановления кислорода из-за низкой его растворимости в водных растворах. При увеличении плотности тока происходит рост поляризации электрода до потенциала выделения водорода. Значительное увеличение плотности тока восстановления кислорода до пероксида водорода возможно при использовании пористых газодиффузионных гидрофобизированных электродов [7]. Ранее [8] нами было показано, что в щелочных водных растворах формальдегид окисляется до муравьиной кислоты [2] *in situ* HO_2^- , генерированным из кислорода в сажевом газодиффузионном гидрофобизированном катоде при плотностях тока до 2000 А/м².

В данной работе рассматривается возможность применения пористых сажевых гидрофобизированных электродов для интенсификации процесса окисления формальдегида в кислых растворах в присутствии ионов железа. С этой целью изучено влияние температуры, скорости генерации H_2O_2 , концентрации ионов Fe(II), состава фонового электролита и pH среды на конверсию формальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия проведения экспериментов, устройство электролизера и изготовление электродов подобны описанным в работах [8, 9]. Гидрофобизированные электроды изготавли-

вали из ацетиленовой сажи А-437Э и суспензии фторопласта 4Д в виде плоских дисков с пористостью 65 % (по объему) и толщиной 0.8–0.9 мм. Массовая доля фторопласта в электродной массе составляла 40 %. Перед экспериментами электроды пропитывали электролитом под током. Кислород подавали в электрод непрерывно через кислородную камеру при атмосферном давлении с небольшим избытком, который отводили в атмосферу. Катодное и анодное пространство разделяли катионообменной мембраной МФ-4СК-100.

В качестве католита (20 мл) использовали водные растворы: 0.1М K_2SO_4 + 0.4М H_2SO_4 (pH 1.8); 0.45М K_2SO_4 + 0.05М H_2SO_4 (pH 2.2); 0.05 М K_2SO_4 + 0.0025М H_2SO_4 (pH 3.2); 0.1М K_2SO_4 + 0.001М H_2SO_4 (pH 3.2); 0.495М K_2SO_4 + 0.005М H_2SO_4 (pH 3.2); 0.4975М K_2SO_4 + 0.0025М H_2SO_4 (pH 4.2). Анолит – 1М H_2SO_4 , анод – платиновая пластинка. Во всех экспериментах католит постоянно перемешивали барботированием кислородом через катодную камеру. Соль железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавляли в католит до электролиза. Потенциал электрода измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Плотность тока рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности электрода, площадь которой составляла 5 см².

Потенциодинамические поляризационные кривые снимали при скорости развертки потенциала 4 мВ/с. Препаративный электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме. Основную часть экспериментов проводили в течение 1 ч в электролите с pH 3.2 (0.495М K_2SO_4 + 0.005М H_2SO_4) при 60 °С, плотности тока 500 А/м² и концентрации ионов железа 5×10^{-4} моль/л. Иные условия проведения экспериментов оговорены отдельно. Потенциал электрода во всех случаях находился в пределах –0.4 . . . –0.6 В.

Окисляли модельные растворы с исходной концентрацией формальдегида в католите 4–33 г/л. Концентрацию формальдегида определяли с помощью хромотроповой кислоты [10] при $\lambda = 570$ нм. Оптические измерения проводили на фотоэлектрическом колориметре КФ-77. Наличие муравьиной кислоты в католите, которая является промежуточным продуктом окисления формальдегида, определяли качественной реакцией [11], утлекис-

лый газ, выделяющийся во время электролиза, – по помутнению известковой воды при пропускании через нее газов, выходящих из катодной камеры [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что в литературе имеется мало сведений об электровосстановлении кислорода до H₂O₂ в сажевых газодиффузионных электродах в кислой среде, нами была исследована устойчивость катодного процесса генерации H₂O₂ в газодиффузионном электроде в присутствии формальдегида и ионов Fe(II) в объеме католита. Из сравнения поляризационных кривых (рис. 1), полученных без кислорода и в его присутствии, видно, что подавляющая часть тока идет на восстановление кислорода, а не на выделение водорода. Присутствие в католите формальдегида и ионов Fe(II) не влияет на ход поляризационной кривой. Выход по току H₂O₂ без железа и формальдегида при плотности тока 500 А/м² и температуре 20 °С за 1 и 7 ч электролиза составил 95 и 70 % соответственно. В присутствии формальдегида и ионов железа при 60 °С доля тока, идущего на восстановление кислорода до H₂O₂, определенная газометрически [13] в начале всех экспериментов, равнялась 95–98 %.

На рис. 2 показано влияние температуры на конверсию формальдегида. Видно, что при повышении температуры до 60 °С конверсия растет, а далее не меняется, поэтому все последующие эксперименты были выполнены при 60 °С.

ТАБЛИЦА 1

Результаты экспериментов по окислению формальдегида в различных условиях при постоянном количестве пропущенного электричества (0.25 А·ч)

Электролит	Плотность тока, А/м ²	[CH ₂ O], г/л	[Fe ²⁺], моль/л	pH	Конверсия CH ₂ O, %	Время электролиза, ч
0.495M K ₂ SO ₄ + 0.005M H ₂ SO ₄	500	5	2.5 × 10 ⁻⁴ –10 ⁻³	3.2	90–94	1
То же	250–2000	6	5 × 10 ⁻⁴	3.2	90–94	2–0.25
0.05–0.495M K ₂ SO ₄ + 0.001–0.005M H ₂ SO ₄	500	5	5 × 10 ⁻⁴	3.2	90–94	1
0.4M K ₂ SO ₄ + 0.1M H ₂ SO ₄	500	5	5 × 10 ⁻⁴	1.8	64	1
0.45M K ₂ SO ₄ + 0.05M H ₂ SO ₄	500	5	5 × 10 ⁻⁴	2.2	70	1
0.4975M K ₂ SO ₄ + 0.0025M H ₂ SO ₄	500	5	5 × 10 ⁻⁴	4.2	90	1

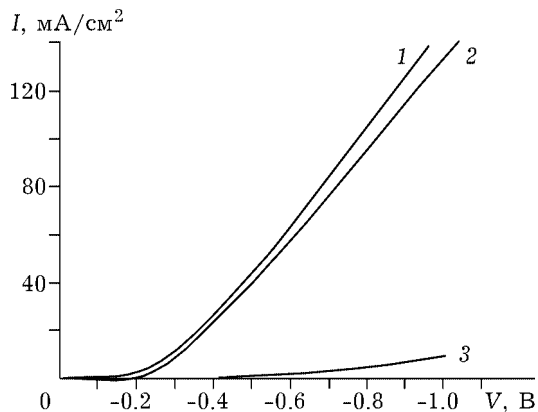


Рис. 1. Поляризационные кривые в присутствии (1, 2) и в отсутствие кислорода (3) в католите состава 0.495M K₂SO₄ + 0.005M H₂SO₄ (1, 3) и с добавкой ионов железа ([Fe²⁺] = 5 × 10⁻⁴ моль/л) и формальдегида ([CH₂O] = 5 г/л) Ø.

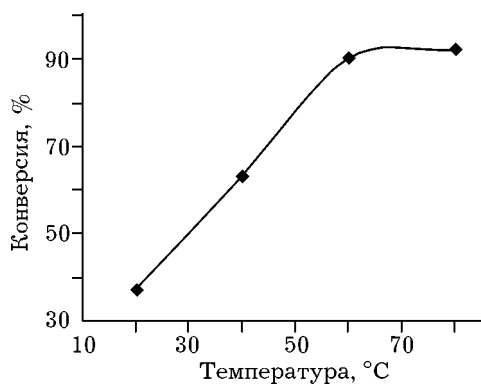


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию формальдегида. Начальная концентрация формальдегида 4 г/л.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов, проведенных в различных условиях. Во всех экспериментах после электролиза в католите установлено наличие муравьиной кислоты. Обнаружено также выделение из католита углекислого газа. При начальной

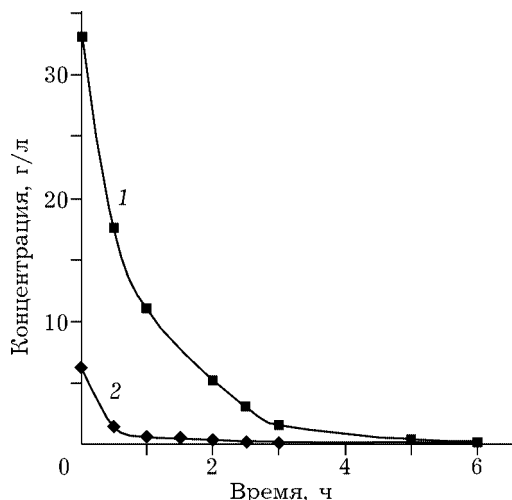


Рис. 3. Кинетические кривые окисления формальдегида при его начальных концентрациях 33 (1) и 6 г/л (2).

концентрации формальдегида 4–6 г/л выделение углекислого газа наблюдалось в конце первого часа электролиза, а при концентрации 33 г/л — через 1.5 ч.

Как видно из табл. 1, уменьшение концентрации ионов железа в 4 раза и сульфата калия в 10 раз не сказывается на конверсии формальдегида, что является положительным фактором при использовании этого процесса в экологическом плане. Увеличение плотности тока от 250 до 2000 А/м² также не влияет на степень конверсии формальдегида, но приводит к интенсификации процесса его окисления, так как увеличивается скорость генерации H₂O₂ с 0.079 до 0.634 г/ч соответственно. Таким образом, скорость окисления формальдегида непосредственно контролируется скоростью образования H₂O₂. Оптимальные условия для окисления формальдегида реализуются в диапазоне pH 3–4.

Кинетические кривые окисления формальдегида приведены на рис. 3. Видно, что за 3 ч электролиза концентрация формальдегида в катодите снижается до 0.05 г/л с начальной концентрации 6 г/л и за 6 ч — до 0.07 г/л с начальной концентрации 33 г/л. Конверсия формальдегида составила 99.8 %, а скорость конверсии за первый час — 5.52 и 22 г/(л·ч) при концентрации формальдегида 6 и 33 г/л

соответственно, тогда как на электродах из графита [3] и стеклоуглерода [5] наибольшая скорость окисления формальдегида составляла 0.13 г/(л·ч).

Наличие углекислого газа в продуктах окисления формальдегида свидетельствует о протекании процесса минерализации, но для полного окисления всего формальдегида до углекислого газа и воды необходимы дальнейшие исследования по оптимизации условий электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что применение сажевых гидрофобизированных электродов для интенсификации процесса непрямого электрохимического окисления формальдегида *in situ* пероксидом водорода, электрохимически генерированным из кислорода, в присутствии солей железа в кислых растворах позволяет поднять плотность тока по сравнению с электродами из графита и стеклоуглерода более чем в 10 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Р. Murphy, W. J. Boegli, M. K. Price, C. D. Moody, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989) 166.
- 2 М. Е. Позин, *Перекись водорода и перекисьні соединения*, Госкомиздат, Москва-Ленинград, 1951.
- 3 Do Jing-Shan, Chen Chin-Pin, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1632.
- 4 А. Я. Съчев, В. Г. Исак, *Успехи химии*, 64 (1995) 1183.
- 5 С. Р. de Leon, D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 307.
- 6 А. Alvarez-Gallegos, D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 853.
- 7 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, Ю. В. Салтыков, *ЖПХ*, 72 (1999) 353.
- 8 И. С. Васильева, Г. А. Колягин, В. Л. Корниенко, *Там же*, 73 (2000) 103.
- 9 В. Л. Корниенко, Г. А. Колягин, И. С. Васильева, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 681.
- 10 Ю. Лурье, *Унифицированные методы анализа вод*, Химия, Москва, 1971.
- 11 Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрик, *Органический анализ*, Химия, Ленинград, 1981.
- 12 В. Н. Алексеев, *Курс качественного химического полумикроанализа*, Химия, Москва, 1973.
- 13 Г. А. Колягин, В. Л. Корниенко, *ЖПХ*, 70 (1997) 500.