

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ *in situ* И *ex situ* ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ЭЛЕКТРОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ КИСЛОРОДА<sup>1</sup>

© 2020 г. В. Л. Корниенко<sup>a, \*</sup>, Г. А. Колягин<sup>a</sup>, Г. В. Корниенко<sup>a, b</sup>, Т. А. Кенова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”,  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>b</sup>Сибирский государственный университет науки и техники имени акад. М.Ф. Решетнева  
просп. Мира, 82, Красноярск, 660049 Россия

\*e-mail: kvl@icct.ru

Поступила в редакцию 18.03.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 16.09.2019 г.

Обсуждены результаты и перспективы использования в условиях *in situ* (в объеме ячейки) и *ex situ* (вне объема ячейки) водных растворов пероксида водорода, электросинтезированных из кислорода в сажевых газодиффузионных электродах (ГДЭ). Показано, что при использовании ГДЭ на основе технического углерода А-437Э (ацетиленовая сажа) и мезоструктурированного углерода СМК-3 возможно получение раствора  $H_2O_2$  с концентрацией более 3 М. Установлено, что электросинтезированный пероксид водорода с высокой эффективностью может быть использован *in situ*, как для непрямого электросинтеза востребованных целевых органических и неорганических продуктов, так и для разрушения органических и неорганических поллютантов в сточных водах различного происхождения. В условиях *ex situ* возможно получение еще более концентрированных растворов  $H_2O_2$ , органических пероксокислот, неорганических пероксогидратов и проведение минерализации экзометаболитов в системах автономного жизнеобеспечения. Полученные результаты могут быть полезными при выборе наиболее рационального варианта использования растворов пероксида водорода, электросинтезированных из кислорода, для решения конкретных задач.

**Ключевые слова:** пероксид водорода, активные формы кислорода, газодиффузионный электрод, непрямо́й электросинтез, выход по току, минерализация, органические субстраты, поллютанты, *in situ*, *ex situ*

DOI: 10.31857/S0424857020050060

### ВВЕДЕНИЕ

В концепции развития современных химических технологий, соответствующих принципам “Green Chemistry” и устойчивого развития, большое внимание уделяется широкому использованию водных растворов пероксида водорода как экологически чистого окислителя [1]. Область его применения необычайно широка: водные растворы  $H_2O_2$ , полученные по промышленным технологиям, используют в целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве моющих и дезинфицирующих средств, на предприятиях гидрометаллургии, при очистке сточных вод, жидкофазном окислении экзометаболитов в замкнутых системах жизнеобеспечения, и во мно-

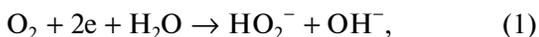
гих других сферах жизнедеятельности, где требуется экологически чистый окислитель [2].

В последние 20 лет большое внимание уделяется непрямо́му электрокаталитическому окислению органических и неорганических субстратов активными формами кислорода (АФК) ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $HO_2^-$ ,  $ROOH$  и т.д.), которые могут быть генерированы при анодном окислении воды и пероксида водорода на Pt, допированных бором алмазных электродах (ДБАЭ) и электродах на основе диоксидов свинца, олова, марганца и т.п., и катодном восстановлении кислорода до пероксида водорода на углеродистых материалах [3–8]. Предполагается, что на их базе можно создать высокоэффективные прогрессивные окислительные процессы “Advanced Oxidation Processes” (OAPs) [8]. Однако более широкое использование пероксида водорода ограничено его сравнитель-

<sup>1</sup> Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

но высокой стоимостью при производстве по традиционным технологиям [9, 10]. В связи с этим в течение многих лет предпринимаются попытки разработки более дешевого и простого способа производства его водных растворов необходимой концентрации.

Известно [2, 9–12], что пероксид водорода сравнительно просто получают электровосстановлением кислорода на углеродистых электродах в щелочных растворах (процесс Берля [11]):



а в кислых растворах – по реакции



Следует отметить, что этот способ является безотходным и позволяет получать  $\text{H}_2\text{O}_2$  на месте потребления в виде разбавленных водных растворов и использовать их в качестве товарного продукта без предварительного выделения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что значительно снижает его стоимость [2, 10, 12]. При этом водные растворы пероксида водорода легко поддаются концентрированию ввиду того, что давление пара воды более чем на порядок выше давления пара  $\text{H}_2\text{O}_2$  (17 мм рт. ст. против 1.36, 20°C) [13], что позволяет с высокой эффективностью по затратам получать растворы с необходимой концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  и использовать их в условиях *ex situ*, т.е. вне объема электролизера.

Известно, что пероксид водорода в гомогенных реакциях способен взаимодействовать с субстратами и кислородсодержащими интермедиатами  $\text{OH}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^+$ ,  $\text{HO}^+$ , собственная активность которых различается на 5–6 порядков [14]. Общепринято, что наиболее активным из указанных радикалов является  $\text{HO}^+$  ( $E^0 \text{HO}^+/\text{H}_2\text{O} = 2.8 \text{ В}$ ), наименее –  $\text{HO}_2^+$  ( $E^0 \text{HO}_2^+/\text{H}_2\text{O} = 1.65 \text{ В}$ ) [6]. В связи с этим при использовании  $\text{H}_2\text{O}_2$  возможно проведение окислительных процессов разной глубины в условиях *in situ* с использованием сопряженных реакций гетерогенного восстановления кислорода до пероксида водорода и гомогенного окисления органических и неорганических субстратов в объеме электролита [15–17], чему посвящено большое количество статей и обзоров в отечественной и зарубежной литературе, например [2–6, 15, 17–32].

Целью представленной статьи является анализ и обобщение экспериментальных результатов, полученных группой исследователей в Институте химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, в ходе многолетнего комплексного исследования процесса электросинтеза водных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  в сажевых газодиффузионных электродах (ГДЭ) и обсуждение перспектив прак-

тического использования данного подхода в условиях *in situ* и *ex situ*.

## ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ $\text{H}_2\text{O}_2$ ИЗ $\text{O}_2$

Ранее полученные результаты электросинтеза пероксида водорода из кислорода в ГДЭ на основе отечественных углеродистых материалов (ацетиленовая сажа А437-Э, печные сажи П268Э, П324-Э, П701, П602, П805-Э, П399-ЭТ) в растворах с различным рН обобщены в [12, 17]. При тестировании разработанных ГДЭ на основе ацетиленовой сажи А437-Э с площадью видимой поверхности 64 см<sup>2</sup> в электролизере фильтр-прессного типа в электролите состава  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0.5 М) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.2 М) + ТБАБ (0.005 М) получен раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией 3.0 М через 9 ч электролиза с выходом по току (ВТ) в пределах 80.0%. Близкие результаты были получены при испытаниях образцов ГДЭ аналогичного состава с площадью видимой поверхности 900 см<sup>2</sup>. Полученные данные свидетельствуют о том, что значительное увеличение (в 14 раз) габаритных размеров площади видимой поверхности разработанных ГДЭ практически не влияет на показатели электросинтеза. Кроме этого было установлено, что наиболее эффективным электрокатализатором в ряду изученных марок саж является ацетиленовая сажа А437-Э.

В течение последних лет нами продолжены исследования по подбору и тестированию новых марок технического углерода отечественного производства (ООО “Омсктехуглерод”) в качестве перспективных электрокатализаторов для электросинтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  в ГДЭ [33, 34]. Установлено, что для ГДЭ на основе углеродных материалов марок N220, С140 и СН85 восстановление кислорода в щелочном и кислом электролитах протекает через стадию образования гидропероксид-иона и пероксида водорода со сравнительно высокой селективностью ( $\gamma = 0.8$ ). Так, в ГДЭ на основе техуглерода марки N220 были получены растворы пероксида водорода с концентрацией 0.56 М в течение 1 ч при выходе по току 87%. Полученные результаты указывают на перспективность использования новых марок в качестве электрокатализаторов для электросинтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$ . Особенно интересные данные были получены при исследовании мезоструктурированного углерода СМК-3. Мезоструктурированные мезопористые углеродные материалы являются новым классом перспективных материалов для различных приложений в электрохимии. Основным преимуществом мезоструктурированных углеродных материалов, полученных методом темплатного синтеза, по сравнению с другими нанопористыми углеродами, является большая площадь поверхности, упорядоченная мезопористая структура, высокая электропроводность и относительно низкая сто-

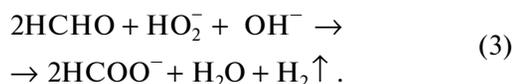
имость [35]. В [36, 37] приведены данные по исследованию мезоструктурированного углерода СМК-3 (Carbon Mesostructured by KAIST), в качестве электрокатализатора для электросинтеза  $H_2O_2$  из  $O_2$  в газодиффузионном электроде в щелочном и кислом растворах. Результаты препаративного электросинтеза  $H_2O_2$  представлены на рис. 1, откуда видно, что кинетика накопления  $H_2O_2$  подчиняется параболическому закону, а выход по току и селективность процесса составляют более 80% и 0.8 соответственно. За 7.5 ч электролиза при плотности тока  $1500 \text{ A/m}^2$  получена концентрация пероксида водорода более 3 М в растворе состава  $0.5 \text{ M K}_2\text{SO}_4 : 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (3 : 1). Приведенные характеристики эффективности синтеза водных растворов  $H_2O_2$  заметно превосходят результаты, имеющиеся в мировой литературе [38], что указывает на перспективность использования данного материала в газодиффузионных электродах для практически значимых применений.

### ПРОЦЕССЫ *in situ*

#### Непрямой электросинтез

##### Окисление формальдегида до муравьиной кислоты

В [39] исследовано окисление формальдегида  $HO_2^-$ , *in situ* генерированным из  $O_2$  в сажевом ГДЭ в 1 М NaOH в ячейке с разделенными катионообменной мембраной МФ-4СК-100 катодным и анодным пространствами при  $20^\circ\text{C}$ . Установлено, что окисление формальдегида протекает только до муравьиной кислоты с количественным выходом в соответствии с уравнением:



Наличие в объеме формальдегида и муравьиной кислоты практически не влияет на поляризацию электрода и на генерацию иона  $HO_2^-$ , а увеличение плотности тока от  $250$  до  $2000 \text{ A/m}^2$  не изменяет ВТ  $HO_2^-$ .

##### Окисление малеиновой кислоты до яблочной

В [40] исследована кинетика и селективность процесса окисления малеиновой кислоты в ячейке с газодиффузионным сажевым катодом, платиновым анодом, и катионообменной мембраной в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при плотности тока  $500$  и  $1000 \text{ A/m}^2$ , с исходной концентрацией субстрата  $0.215 \text{ M}$  при  $12-30^\circ\text{C}$ . Анализ исследуемых проб методом ИК-спектроскопии показал, что продукты представляют собой смесь соли яблочной кислоты в качестве основного продукта, непрореагировавшей

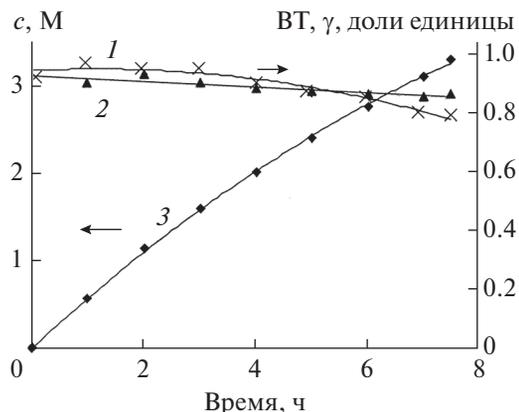
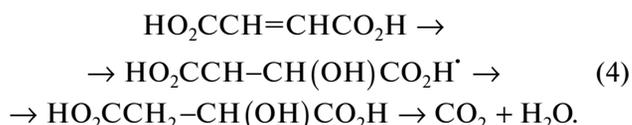


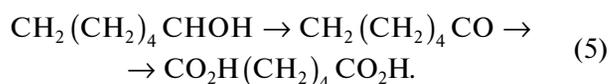
Рис. 1. Результаты препаративного электросинтеза  $H_2O_2$  из  $O_2$  в ГДЭ на основе СМК-3 с 70 мас. % Ф-4Д в кислом растворе при габаритной плотности тока  $1500 \text{ A/m}^2$ : 1 –  $\gamma$ , 2 – выход по току  $H_2O_2$ , 3 – концентрация  $H_2O_2$ .

малеиновой кислоты и незначительного количества эпоксики. Установлено, что увеличение плотности тока и температуры практически не влияют на скорость окисления субстрата, а конверсия после 12 ч электролиза составляла 56–58%. Было показано, что при электролизе в ячейке без мембраны происходит ее минерализация, т.к. конечными продуктами окисления малеиновой кислоты являются только  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и предложен маршрут ее протекания:



##### Непрямой электросинтез адипиновой кислоты из циклогексанола

Адипиновая кислота является широко востребованным продуктом и до настоящего времени предпринимаются попытки разработки более экологически чистых способов ее получения [41]. В [42, 43] исследована возможность получения адипиновой кислоты путем редокс-медиаторного окисления циклогексанола и циклогексанона на оксидо-гидроксидно-никелевом электроде — Ni(O)OH-аноде (ОГНЭ) и представлен механизм окисления циклогексанола на Ni(O)OH-электроде в водном растворе NaOH. Было установлено, что процесс окисления идет через лимитирующую стадию образования циклогексанона с последующим окислением его до адипиновой кислоты:



В [44] проведено исследование влияния на эффективность этого процесса ряда факторов (плотности тока, концентрации субстрата, количества пропущенного электричества) при его проведении на пористом  $\text{Ni}(\text{O})\text{OH}$ -электроде с участием АФК. Установлено, что выход по току адипиновой кислоты достигает максимального значения при плотности тока  $220 \text{ А/м}^2$  с выходом по току 50.0%, и по веществу 50.0% в схеме с добавлением пероксида водорода. Селективность образования адипиновой кислоты также растет с увеличением плотности тока и достигает 91.0% при  $250 \text{ А/м}^2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе электролита, однако выход по току целевого продукта снижается и составляет 42%. Побочными продуктами являются глутаровая и янтарная кислоты.

Из анализа данных электронного парамагнитного резонанса (ПМР) было установлено, что селективность образования адипиновой кислоты может достигать 89% при оптимальной плотности тока электролиза ( $220 \text{ А/м}^2$ ) и при наличии источников АФК, т.е. появление дополнительного количества АФК увеличивает селективность образования адипиновой кислоты. При этом одновременно реализуются два канала окисления – гетерогенный электрокаталитический и гомогенный химический. Увеличение количества пропущенного электричества сверх необходимого ( $Q/Q_{\text{теор}}$ ) до 3 приводит к снижению селективности синтеза адипиновой кислоты за счет увеличения образования побочных продуктов (глутаровой и янтарной кислот). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при редокс-медиаторном окислении циклогексанола на ОГНЭ-аноде с высшими оксидами никеля, сопровождающимся *in situ* генерацией АФК из  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ , оптимизация его проведения позволяет достигать рекордной селективности 89% и получать целевой продукт в одну стадию.

#### *Непрямое электрокаталитическое окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот*

Алифатические карбоновые кислоты, их соли и эфиры находят широкое применение в фармацевтической, витаминной, косметической и пищевой промышленности [45]. Известно, что химические способы получения карбоновых кислот путем окисления алифатических спиртов имеет ряд недостатков, связанных с использованием сравнительно дорогих и токсичных химических окислителей, таких как перманганат калия, соединения хрома и т.п. [45, 46]. По этой причине проводится поиск альтернативных, в том числе электрохимических способов синтеза. Ранее было установлено, что для окисления спиртов наиболее подходящим анодным материалом, эффективно превращающим насыщенные алифатиче-

ские спирты в карбоновые кислоты в щелочной среде, являются ОГНЭ со сформированными на них высшими оксидами никеля [4, 43, 46].

В [47–50] нами изучено не прямое окисление бутилового, гексилового, нонилового и децилового спиртов до масляной, капроновой, пеларгоновой и каприновой кислот активными формами химически связанного кислорода *in situ* генерированными из  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  с использованием в качестве анодов ОГНЭ, диоксида свинца и ДБАЭ. Были реализованы три схемы электролиза: 1-я – окисление на аноде, где процесс может протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях; 2-я схема – окисление на аноде с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3-я схема – парный электролиз – окисление на аноде с параллельной генерацией  $\text{HO}_2^-$  на графитовом катоде при обдувании его кислородом.

Установлено, что в парных электросинтезах окисление спиртов протекает с большим выходом по току до соответствующей карбоновой кислоты по псевдо-первому порядку, и оптимальными являются плотности тока  $50\text{--}100 \text{ А/м}^2$ . Согласно данным УФ-спектроскопии и определения химического потребления кислорода (ХПК) с увеличением плотности тока в интервале  $150\text{--}500 \text{ А/м}^2$  окисление идет с последующей минерализацией до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Препаративные опыты по наработке и выделению целевых продуктов – кислот с использованием схемы парного электролиза показали следующие результаты: на ОГНЭ в  $1.2 \text{ М NaOH}$  получены масляная кислота с ВТ 168%, капроновая с ВТ 148%, каприновая с ВТ 64%, на ДБАЭ в  $0.1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  получена пеларгоновая кислота с выходом по току 98%. В [50] представлены результаты приближенных расчетов расхода электроэнергии на 1 т произведенного целевого продукта.

Таким образом, установлено, что наибольшая эффективность окисления спиртов до целевых карбоновых кислот достигается в условиях парного электролиза при параллельной с основным процессом генерации активных форм кислорода, обеспечивающих дополнительный канал гомогенного окисления субстрата.

#### *Непрямое окисление уксусной кислоты до перуксусной*

Интерес к перуксусной кислоте обусловлен широким спектром ее использования в качестве сильного окислителя [51]. Перуксусная кислота является идеальным дезинфицирующим средством в медицине и пищевой промышленности [52]. Однако ее широкому применению препятствует высокая стоимость, которая отчасти связана с ее ограниченным производством. Перуксусную кислоту получают взаимодействием концентрированного пероксида водорода с ледяной

уксусной кислотой в присутствии кислотного катализатора по реакции:



Интерес к *in situ* получению перуксусной кислоты обусловлен потенциально бóльшей безопасностью вследствие использования разбавленных растворов пероксида водорода и уксусной кислоты.

В работах [53, 54] впервые была показана возможность получения перуксусной кислоты с использованием *in situ* генерированного  $\text{H}_2\text{O}_2$  в газодиффузионном катоде при восстановлении  $\text{O}_2$  с использованием в качестве катализатора Nafion и Pt. Однако нарабатываемые концентрации перуксусной кислоты были низкими и составляли 0.0021–0.0062 М при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 0.147 М. В [55] нами исследовано влияние состава электролита, плотности тока и природы катализаторов на эффективность непрямого электросинтеза более высоких концентраций перуксусной кислоты с использованием *in situ* электрогенерированного пероксида водорода в ГДЭ на основе технического углерода А 437-Э и платинового анода. Установлено, что добавление в электролит серной кислоты в качестве кислотного катализатора увеличило концентрацию нарабатываемой перуксусной кислоты до 0.0092 М. Увеличение концентрации уксусной кислоты более 3.5 М отрицательно сказалось на работе ГДЭ – наблюдалось существенное снижение его электрохимической активности. Добавление молибденовокислого аммония в качестве катализатора-активатора  $\text{H}_2\text{O}_2$  положительно повлияло на эффективность процесса. С увеличением количества пропущенного электричества и плотности тока до 1500 А/м<sup>2</sup> одновременно возрастают нарабатываемые концентрации перуксусной кислоты до 0.021 М и концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 1.46 М. Установлено, что при выдерживании растворов после электролиза (10 и 25°С) в условиях *ex situ* происходит увеличение выхода  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  со временем до равновесной концентрации, составляющей 0.056 М. Это свидетельствует о замедленной кинетики химической стадии. При этом, чем выше концентрации полученных при электролизе  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тем выше концентрация перуксусной кислоты, образующейся на стадии “дозревания”. Использование двух типов катализаторов: серной кислоты и молибденовокислого аммония увеличивают скорость образования перуксусной кислоты в ходе электролиза, а одновременное их использование позволяет нарабатывать растворы с концентрацией 0.021 М, т.е. на порядок более высокой по сравнению с нарабатываемыми в [51, 53, 54]. Близкие результаты были нами получены в [56] при электросинтезе пероксида водорода из кислорода в водных растворах электролитов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  +

$\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии муравьиной, уксусной и масляной кислот. Более высокие результаты, полученные нами, связаны с высокой производительностью газодиффузионного катода по генерации  $\text{H}_2\text{O}_2$  при плотности 1500 А/м<sup>2</sup> против 27 А/м<sup>2</sup> в [51, 53, 54].

### Разрушение органических и неорганических поллютантов

Известно [2], что расход электроэнергии для обеззараживания органических токсикантов в сточных водах пропорционален их концентрации и числу электронов, необходимых для их деструкции до  $\text{CO}_2$ . Как правило, для столь глубокого окисления органических молекул требуется от 20 до 150 электронов. Расход электроэнергии на электросинтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$ , согласно патенту [57], составляет 4.5 кВт ч в расчете на 1 кг 100%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Таким образом на получение молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  требуется два электрона, а на минерализацию органических поллютантов необходимо затратить от 10 до 75 молекул пероксида. Из этого следует, что использование метода непрямого окисления при низких концентрациях (перед направлением на биологическую очистку) органических субстратов-“хвостов”, содержащихся в сточных водах, электрогенерируемым  $\text{H}_2\text{O}_2$  экономически целесообразно. В качестве примера непрямого деструктивного разрушения органических и неорганических субстратов нами исследованы процессы окисления наиболее широко распространенных поллютантов в технологических и сточных водах различного происхождения.

#### Минерализация формальдегида и муравьиной кислоты

В [58, 59] исследовано окисление формальдегида в присутствии солей Fe(II) в кислых растворах (электро-Фентон), где происходит образование гидроксильных радикалов по реакции:



Установлено, что продуктами окисления являются НСООН,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Оптимальные условия реализуются в диапазоне рН 3–4 и 60°С. Увеличение плотности тока от 250 до 2000 А/м<sup>2</sup> не влияет на степень конверсии формальдегида – она близка к 100%, но приводит к увеличению скорости конверсии и уменьшению продолжительности электролиза в 8 раз. Кинетика процесса лимитирована скоростью генерации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Конечными продуктами окисления являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В [59] исследовано деструктивное окисление муравьиной кислоты интермедиатами  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ , генерируемыми *in situ* из  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в бездиа-

фрагментной ячейке с платиновым анодом и ГДЭ-катодом в электролитах с различным pH. Установлено, что при повышении плотности тока до  $1000 \text{ А/м}^2$  конверсия  $\text{НСООН}$  растет и далее не изменяется, в кислых электролитах она более высокая, чем в щелочных и составляет  $\sim 99.0\%$  при pH 3.2. Продуктами окисления являются, как и следовало ожидать,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### *Деструктивное окисление фенола*

Известно, что фенол — один из наиболее распространенных и трудно окисляемых экотоксикантов, содержание которого может колебаться в широких пределах ( $0.106\text{--}2.12 \text{ мМ}$ ), способен окисляться пероксидом водорода до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по реакции:



В [60–62] нами изучено не прямое деструктивное окисление фенола в электрохимической ячейке с катионообменной мембраной и без нее, с сажевым газодиффузионным катодом, платиновым и диоксидно-свинцовым анодами, в щелочной, нейтральной и кислой средах в интервале плотностей тока  $250\text{--}1500 \text{ А/м}^2$  при  $20^\circ\text{C}$ . В [60] установлено, что в щелочной среде в трехкамерной ячейке с катионообменной мембраной МФ-4СК-100 продуктами окисления являются органические кислоты и кетоны, промежуточные продукты с сопряженными двойными связями накапливаются при недостатке окислителя, а на эффективность процесса при выбранных плотностях тока существенное влияние оказывает концентрация гидроксида натрия. Наибольшая эффективность окисления ( $78\%$ ) была достигнута в  $0.1 \text{ М}$  растворе  $\text{NaOH}$  в течение 3 ч при плотности тока  $500 \text{ А/м}^2$ .

В [61] исследована зависимость скорости и эффективности деструктивного окисления фенола пероксидом водорода, электрохимически генерированным из кислорода в газодиффузионном электроде в щелочной среде в электролизере без катионообменной мембраны в растворах  $\text{NaOH}$   $0.05$ ,  $0.1$ ,  $0.5 \text{ М}$  при плотности тока  $250$ ,  $500$ ,  $1000$ ,  $1500 \text{ А/м}^2$ . В качестве анода использовали гладкую платину. В электролизере без катионообменной мембраны  $\text{HO}_2^-$  по условиям электропереноса будет переноситься к аноду и окисляться до пергидроксильного радикала  $\text{HO}_2^\cdot$ . Кроме того,  $\text{OH}^-$ , окисляясь на аноде, будет давать радикалы  $^\cdot\text{OH}$ . Поэтому в электролизере без катионообменной мембраны с участием платинового анода можно ожидать более глубокое окисление фенола вплоть до его минерализации. Найденные значения характерных времен деструкции при различных плотностях тока показывают, что оптималь-

ные условия реализуются в  $0.1 \text{ М}$  растворе при плотности тока  $1000$  и  $1500 \text{ А/м}^2$ . Эффективность окисления фенола снижается с увеличением его исходной концентрации — при начальной концентрации  $0.265$ ,  $0.53$ ,  $1.06$  и  $2.12 \text{ мМ}$  она составила  $86$ ,  $85$ ,  $70$  и  $60\%$  соответственно. Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что окисление фенола протекает по двум каналам: прямое окисление на аноде с образованием смолистых соединений и его гомогенное окисление активными интермедиатами ( $^\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ) в прианодном слое. После электролиза в течение  $2\text{--}3 \text{ ч}$  в электронных спектрах отсутствуют полосы поглощения фенола и промежуточных продуктов (карбоновые кислоты с полосами поглощения  $3350$  и  $1725 \text{ см}^{-1}$ ,  $\beta$ -дикетоны в енольной форме с полосами  $1592$  и  $2900$ , хиноны и  $\alpha$ -дикетоны), что свидетельствует о практически полной минерализации фенола при плотности тока  $1000$  и  $1500 \text{ А/м}^2$  и его исходной концентрации  $0.265\text{--}0.53 \text{ мМ}$ .

В [62] изучено не прямое окисление фенола в кислых (pH  $2\text{--}3$ ) и нейтральных (pH  $6\text{--}7$ ) средах в бездиафрагменном электролизере с газодиффузионным катодом, платиновым и диоксидно-свинцовым анодами при плотности тока  $500$  и  $1000 \text{ А/м}^2$ . Результаты УФ-спектроскопии, полученные при анализе растворов в ходе проведения электролиза при одинаковом количестве пропущенного электричества, указывают на различную глубину окисления фенола в кислом и нейтральном электролитах. Так, в кислых электролитах окисление фенола протекает с образованием хинона и гидрохинона (в качестве промежуточных продуктов), с последующим раскрытием ароматического кольца, образованием комплексов железа с лигандами карбоксильного типа и их дальнейшим разрушением до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В нейтральных растворах обнаружены полосы поглощения, характерные для дикетонов и карбоновых кислот. Следует отметить, что близкие результаты получены в ряде зарубежных работ в близких условиях [30, 63–66], но при менее эффективной работе ГДЭ при электросинтезе пероксида водорода.

Таким образом, можно констатировать, что процесс окисления фенола с  $96\text{--}98\%$  минерализацией до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  возможен в щелочном электролите ( $0.1 \text{ М NaOH}$ ) без катионообменной мембраны с участием  $^\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$  и в кислых электролитах, где окисляющим агентом является  $\text{HO}^\cdot$ , а в нейтральной среде не прямое окисление протекает с участием менее активных ион-радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$ , что позволяет перевести трудноокисляемый фенол в простые моно- и дикарбоновые кислоты, которые могут быть утилизированы микроорганизмами в ходе дальнейшей биохимической очистки.

*Деструктивное окисление  
N-метил-п-аминофенола (метола)*

Ароматические амины широко используются в промышленности, например, в качестве исходных и промежуточных продуктов в производстве красителей, лекарственных препаратов и являются типичными загрязнителями гидросферы [67].

В [68–70] нами проведено исследование непрямого электрохимического окисления N-метил-п-аминофенола активными формами кислорода, *in situ* генерированными из O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Окисление N-метил-п-аминофенола проводили в бездиафрагменном электролизере с газодиффузионным сажевым и графитовым катодами и анодами из Pt, и PbO<sub>2</sub> в щелочных и кислых электролитах. Установлено, что эффективность окисления возрастает с увеличением плотности тока, при этом процесс протекает более эффективно в щелочном электролите, чем в кислом. В щелочном электролите при 700 А/м<sup>2</sup> эффективность минерализации составила 98–99%, а в кислом электролита при 200 А/м<sup>2</sup> – 30%. В общем случае непрямо окисление метола пероксидом водорода протекает с минерализацией до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на 98% в 0.1 М NaOH, а в 0.2 М NaOH эффективность минерализации снижается и составляет 65%.

Результаты УФ-спектроскопии показывают, что окисление метола при различных рН протекает по различным каналам последовательного окисления: при рН 2–3 образуются промежуточные продукты в основном карбоксилатного типа, а при рН 9–10 – продукты гидроксилирования метола с последовательным переходом в алифатические кислоты, которые далее окисляются до CO<sub>2</sub> и воды. Подобная схема окисления метола описана в литературе [71, 72]. В заключение необходимо отметить, что в щелочной среде окисление метола с минерализацией до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в бездиафрагменных ячейках происходит с эффективностью 97–99% на всех изученных анодных материалах.

*Деструктивное окисление β-нафтола*

Сточные воды целлюлозно-бумажного производства содержат нафтол в значительных количествах и содержание его строго контролируется. ПДК для нафтола составляет 1.39 мМ [73]. Известно, что процесс деструктивного окисления β-нафтола описывается брутто-уравнением [74]:



Из представленного уравнения следует, что в идеальном случае для полной минерализации молекулы β-нафтола необходимо затратить 46 электронов, т.е. этот процесс сравнительно энергоемкий. В связи с этим возможно наиболее экономично

эффективным вариантом нейтрализации нафтола является остановка процесса на стадии образования биоутилизируемых алифатических карбоксильных соединений.

В [75, 76] нами проведено исследование непрямого электрокаталитического окисления β-нафтола активными формами кислорода, *in situ* генерированными из O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в бездиафрагменном электролизере с газодиффузионным сажевым и графитовым катодами и анодами из Pt, Pb/PbO<sub>2</sub> в щелочных и кислых электролитах состава 0.1 М NaOH и 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что скорость окисления β-нафтола в электрохимической ячейке с газодиффузионным катодом и Pt-анодом растет симбатно с увеличением плотности тока (т.е. с увеличением скорости генерации окислителя). Для оценки эффективности работы электрохимической ячейки в процессе деструктивного окисления β-нафтола определяли ее коэффициент полезного действия (η) как в [77], позволяющий сравнивать эффективность различных ячеек и выбирать оптимальные условия проведения электролиза. Так, например, для ячейки с газодиффузионным катодом при концентрации нафтола 1.387 мМ окисление целесообразно проводить при плотности тока 500 А/м<sup>2</sup>, при этом η = 16%, при i = 1500 А/м<sup>2</sup> η = 7.5%, для концентраций субстрата 6.94 мМ при i = 900–1000 А м<sup>-2</sup> η = 29%. Аналогичные данные были получены в [78]. Это свидетельствует о том, что наиболее эффективно ячейка с газодиффузионным катодом работает в области малых значений плотности тока. Для ячейки с графитовым катодом и барботированием кислорода в щелочном электролите при пропускании тока 0.50 А и исходных концентраций нафтола 2.081 и 3.47 мМ лучшие использовать платиновый анод (η = 18%), чем свинцовый (η = 6.5%). Для кислых электролитов можно использовать как свинцовый анод, так и платиновый (η = 15.6%) при одинаковых условиях проведения электролиза. Величина η принимает большие значения при увеличении концентрации субстрата, что, вероятно, определяется скоростью диффузии растворенных веществ в зону реакции. Результаты определения ХПК показали, что эффективность минерализации β-нафтола снижается с увеличением его исходной концентрации в исследуемом растворе. Так при исходной концентрации β-нафтола 1.389 мМ эффективность составляет 95%, а при 6.94 мМ – 75% при плотности тока 900 А/м<sup>2</sup>.

На основании результатов УФ-спектроскопии предложена следующая схема последовательного окисления нафтола: β-нафтол → гидроксилированные производные нафтола → хиноны → кетоны → органические кислоты → продукты минерализации (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O). Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность окис-

лении  $\beta$ -нафтола в ячейке с ГДЭ зависит от плотности тока и концентрации субстрата, в ячейке с графитовым катодом и барботированием кислорода через раствор лучшим анодным материалом в кислом электролите является Pt, а в щелочном — Pb/PbO<sub>2</sub>, эффективность окисления зависит от концентрации субстрата.

#### *Деструктивное окисление бензола*

В [69] нами изучено не прямое деструктивное окисление бензола интермедиатами, *in situ* генерированными из O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 2- и 3-камерных электролитических ячейках с использованием сажевого газодиффузионного катода, генерирующего H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub>, с анодами из Pt и диоксида свинца в водных растворах с различным pH. Реализованы схемы с *in situ* генерированным H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> и с добавлением пероксида водорода в электролит. Установлено, что гидрокселирование бензола до фенола с газодиффузионным катодом в 2-камерной ячейке малоэффективно из-за пассивации сажевого катода за счет адсорбции бензола. Окисление бензола в 3-камерной ячейке с фильтрующей диафрагмой, предотвращающей непосредственный контакт бензола с ГДЭ, протекало с минерализацией до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, степень окисления составила от 94.8% (Pb/PbO<sub>2</sub>, pH 2), до 63.5% (Pt-анод, pH 2.8,  $c_{Fe^{2+}} = 7.1 \times 10^{-6}$  М (вариант электро-Фентона). Основными интермедиатами являлись фенол, гидрохинон, резорцин, *n*-бензохинон. Аналогичные промежуточные продукты наблюдали авторы [79] при окислении бензола на вращающемся дисковом ДБА-аноде. Более низкая эффективность окисления при использовании схемы с электро-Фентоном в ячейке с платиновым анодом, по-видимому, связана с образованием трудноокисляемых оксалатных комплексов с Fe<sup>3+</sup>, наличие которых подтверждают результаты УФ-спектроскопии. Конечными продуктами окисления бензола для всех вариантов деструкции являлись CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Сопоставление полученных нами данных с литературными [79] позволяют сделать вывод, что в зависимости от материала анода возможно эффективное не прямое окисление бензола до фенола и далее через раскрытие бензольного кольца до его полной минерализации в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и с анодами из оксидов металлов, *in situ* генерирующими радикалы HO<sup>•</sup> путем окисления H<sub>2</sub>O, по брутто-реакции:



#### *Деструктивное окисление анилина*

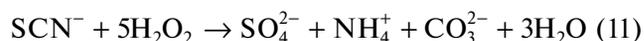
Анилин является высокотоксичным и канцерогенным веществом. Его содержание в воде строго регламентируется. В [80] нами проведено

исследование непрямого окисления анилина на Pb/PbO<sub>2</sub> и ДБАЭ в сернокислом электролите с участием АФК при различных схемах их генерации в бездиафрагменном электролизере при плотностях тока 250, 500 и 1000 А/м<sup>2</sup> при 20°C. Исходное содержание анилина в растворах составляло 0.537, 1.074, 2.147 мМ. Установлено, что процесс непрямого окисления анилина на Pb/PbO<sub>2</sub> электроде при pH 2–3 наиболее эффективно протекает при использовании схемы — анодное окисление + реагент Фентона. При увеличении плотности тока эффективность процесса становится мало зависящей от способа генерации АФК. На ДБАЭ в 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эффективность окисления анилина составляет 90.0% для схемы окисления — анодное окисление + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Методом УФ-спектроскопии установлено, что не прямое окисление анилина протекает через интермедиат *n*-бензохинон, причем в присутствии пероксида водорода скорость окисления всех промежуточных продуктов увеличивается примерно в 2 раза. На основании полученных результатов можно заключить, что процесс непрямого окисления анилина может рассматриваться в качестве альтернативного (экстракционным и адсорбционным методам) для его деградации в сточных водах промышленных предприятий на электродах Pb/PbO<sub>2</sub> и ДБАЭ.

#### *Деструктивное окисление тиоцианатов*

Основным источником водных растворов тиоцианатов (роданидов) являются гидрометаллургические процессы извлечения золота и серебра из сульфидсодержащих руд и концентратов. Сточные и оборотные воды, содержащие тиоцианаты, перед сбросом или повторным использованием необходимо подвергать глубокой очистке от этих высокотоксичных компонентов, которая осуществляется хлорсодержащими реагентами, использование которых приводит к быстрому коррозионному износу оборудования и осложнению экологической обстановки.

Деструктивное окисление тиоцианатов пероксидом водорода протекает по брутто-реакции:



и позволяет достигнуть значительного экологического эффекта за счет уменьшения минерализации сточных вод и снизить расходы на обезвреживание путем регенерации реагентов на основе цианистых соединений.

В [81, 82] нами изучена кинетика и эффективность окисления тиоцианатов в кислой и щелочной средах с использованием Pt-анода и газодиффузионного катода, генерирующего пероксид водорода из кислорода, в электролитических ячейках

с катионообменной мембраной и без мембраны. Установлено, что при окислении тиоцианатов в щелочной среде в ячейке с мембраной при увеличении силы тока от 0.25 до 0.50 А эффективная скорость окисления увеличивается приблизительно в 3 раза. Эффективность деструкции тиоцианатов с начальной концентрацией  $c_0 = 18.36$  мМ при пропускании одинакового количества электричества (1 А ч) составила 65.0 и 80.0% для силы тока 0.25 и 0.50 А соответственно. Продуктами окисления тиоцианатов являются в основном  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , а также в небольшом количестве  $\text{CNO}^-$ . При проведении процесса в ячейке без мембраны наряду с окислением  $\text{SCN}^-$  пероксидом водорода, возможно также его прямое окисление на Pt-аноде. Кроме того, на аноде возможно окисление получаемого  $\text{HO}_2^-$ , а также воды или гидроксил-ионов до  $\text{HO}_2^\bullet$  и  $\text{HO}^\bullet$ . Появление в системе дополнительного окисляющего агента в виде  $\text{HO}_2^\bullet$  приводит к увеличению как скорости, так и эффективности окисления тиоцианатов. Например, за 30 мин электролиза при токе 0.50 А эффективность составила 96% при наработке в газодиффузионном электроде пероксида водорода, тогда как только при анодном окислении – 62%. Установлено, что в кислой среде окисление тиоцианатов более эффективно протекает в ячейке без мембраны, чем по классической схеме реагентом Фентона в ячейке с мембраной. Конверсия тиоцианатов за 30 мин электролиза составила 71 и 52% соответственно.

При проведении процесса в ячейке без мембраны следует учитывать тот факт, что прямое окисление  $\text{SCN}^-$  в кислой среде протекает до  $\text{CN}^-$ -ионов, которые могут подвергаться либо дальнейшему окислению, либо гидролизу с образованием токсичного цианистого водорода.

Необходимо отметить, что при высоких исходных концентрациях тиоцианатов возможно проведение процесса в ячейке без мембраны с целью регенерации цианидов и их повторного использования в процессе выщелачивания [81]. Однако при низких концентрациях такой способ экономически нецелесообразен, а без организации улавливания выделяющегося  $\text{HCN}$  экологически небезопасен. В этом случае наиболее приемлемым является, на наш взгляд, способ окисления тиоцианатов в щелочной среде.

### ПРОЦЕССЫ *ex situ*

*Непрямой электросинтез пероксосолеватов – продуктов молекулярного присоединения*

Известно, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  образует с большим количеством различных веществ молекулярные соединения, которые обладают высокой стабильно-

стью и их можно выделить в твердом состоянии (пероксосолеваты, пероксогидраты) и долго хранить [83]. В [84] нами проведено исследование электросинтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  из кислорода в газодиффузионном электроде на основе тухглерода А437-Э в растворах солей, образующих с ним молекулярные соединения, а также последующего получения их концентрированных растворов и выделения в твердом виде. В качестве электролитов были выбраны KF, натриевые и калийные соли фосфорной кислоты различного состава.

После электролиза некоторые полученные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  подвергали концентрированию. Для этого растворы держали на воздухе в открытых полиэтиленовых сосудах при комнатной температуре в условиях, не допускающих воздействия прямого солнечного света и искусственного освещения, в течение 10–15 сут. Как было отмечено выше, в таких условиях происходит увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  [13]. Концентрирование растворов с KF и KCl проводили до выделения соединений в твердом виде и последующей их сушке. При концентрировании растворов фосфатов получали густую гелеобразную массу. Установлено, что использование для электросинтеза веществ, образующих соединения с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , позволяет получать высокие концентрации пероксида водорода с высоким выходом по току. Наилучшие результаты получены в растворах KF (pH 7–8), который образует наиболее прочные соединения с  $\text{H}_2\text{O}_2$ : за 7.5 ч при плотности тока  $1500 \text{ А/м}^2$  получен раствор пероксида водорода с концентрацией 3.6 М с выходом по току 92%. Близкие результаты получены в растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Меньше всего выход по току и концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворах фосфатов калия. Полученные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  подвергли концентрированию, например, раствор с KF был сконцентрирован до 20 М и далее в течение 20 сут подвергнут хранению в закрытом сосуде с целью предотвращения испарения воды и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наименьшие потери  $\text{H}_2\text{O}_2$  получены при концентрировании растворов с KF. Так при концентрировании растворов с KF с добавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до pH 5–6 получен раствор с содержанием пероксида водорода 26.9 М и целевой продукт в твердом состоянии с концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 50.0$  мас. %, с соотношением компонентов в молях  $1 \text{ KF} + 1.7 \text{ H}_2\text{O}_2$ . Установлено, что в течение этого времени концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  практически не изменилась, что показывает высокую стабильность полученных растворов и твердых пероксосолеватов. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что водные растворы солей, образующих соединения с электросинтезированным  $\text{H}_2\text{O}_2$  в условиях *in situ*, в условиях *ex situ* могут представить интерес для использования их для концентрирования разбав-

ленных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  вплоть до 26.9 М, а также получения целевого продукта в твердом состоянии  $\text{KF} \cdot 1.7 \text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией  $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 50.0$  мас. % (см. табл. 2 в [84]).

*Электросинтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водных растворах минерализованных жидких и твердых отходов жизнедеятельности человека*

Одной из важных проблем создания систем автономного жизнеобеспечения (САЖО) является переработка отходов жизнедеятельности человека на основе биологических массообменных процессов. Наиболее успешно эта задача решается при жидкофазном окислении экзометаболитов в присутствии 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  под воздействием переменного тока [85]. В то же время существенным недостатком этого способа является необходимость хранения значительных объемов пероксида водорода в замкнутой системе, что небезопасно и существенно ограничивает ресурс жизнеспособности системы в целом. В связи с этим для повышения безопасности и ресурса САЖО необходимо *in situ* получать растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  из имеющихся в замкнутом пространстве веществ и концентрировать их в условиях *ex situ*. Электросинтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в ГДЭ отвечает всем этим требованиям.

В [86] нами исследован процесс электросинтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водных растворах (рН 1–9) минерализованных жидких и твердых отходов жизнедеятельности человека. В качестве католита использовали раствор минерализованных экзометаболитов (МЭМ), полученный в Институте биофизики СО РАН (г. Красноярск, Россия), анолита – одномолярный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что генерация пероксида водорода проходит при потенциалах более положительных, чем потенциал выделения водорода в этих условиях, что повышает безопасность и эффективность его производства. Очевидно, что скорость накопления  $\text{H}_2\text{O}_2$  в электролите определяется разностью скоростей электросинтеза в ГДЭ и его химического разложения в электролите [12]. В растворах МЭМ достигается его более высокая концентрация и выход по току, чем в 0.5 М КОН, причем изменение рН растворов не влияет на эффективность синтеза целевого продукта. Высокая во всех синтезах селективность процесса показывает, что в объеме электрода не происходит разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  или дальнейшее его восстановление до воды. Это свидетельствует о том, что присутствие в МЭМ большого числа различных соединений не ухудшает показатели процесса синтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а даже способствует его накоплению. Подобное явление мы наблюдали при электросинтезе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в щелочной водной суспензии бурого угля, которая содержит большое количество разнообразных органических и неорганических соединений [87, 88]. При

плотности тока  $2000 \text{ A/m}^2$  в этом растворе значение  $\gamma$  составляло 0.97–0.95.

Результаты электросинтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  в ГДЭ с рабочей поверхностью  $64 \text{ cm}^2$  при плотности тока  $1000 \text{ A/m}^2$  свидетельствуют о накоплении целевого продукта до 1.6 М при ВТ 50%. Более низкие показатели ВТ в данном случае связаны с повышением температуры электролиза до  $40^\circ\text{C}$  и разложением пероксида. Для проверки устойчивости полученных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  их держали в условиях *ex situ* на воздухе в закрытых полиэтиленовых стаканах в течение 10 сут – опыты показали, что растворы устойчивы и целевой продукт практически не разлагается. При нахождении растворов в открытых сосудах в течение 5 сут концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  увеличилась с 2.4 до 11.3 М, а в течение следующих 5 сут – до 19 М. Потери  $\text{H}_2\text{O}_2$  при этом составили менее 20%. Эти эксперименты показали возможность концентрирования пероксида водорода в растворах МЭМ, и перспективность электролитического метода его получения на основе биологических массообменных процессов, что практически принципиально важно для процесса минерализации экзометаболитов в САЖО.

Полученные результаты принципиально показывают возможность значительного расширения области применения электросинтезированных в ГДЭ из кислорода растворов пероксида водорода в условиях *ex situ*, например, для их концентрирования, непрямого электросинтеза органических пероксокислот, жидких и твердых неорганических продуктов с высоким содержанием активного кислорода, и минерализации экзометаболитов в САЖО.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании всей совокупности известных из литературы и полученных нами экспериментальных результатов можно констатировать, что растворы пероксида водорода, электросинтезированные из кислорода и воды могут быть с высокой эффективностью использованы в условиях *in situ* в традиционной области для отбелики целлюлозных полуфабрикатов, непрямого электросинтеза целевых органических и неорганических продуктов, а также разрушения и минерализации органических и неорганических поллютантов в технологических и сточных водах различного происхождения. В условиях *ex situ* такие растворы можно концентрировать до значительных величин (26.9 М и более) и использовать для получения органических пероксокислот, неорганических пероксогидратов и минерализации экзометаболитов в САЖО. Следует отметить, что из двух направлений использования электросинтезированных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  в настоящее время наиболее развито направление *in situ* и менее раз-

вита *ex situ*, с которым связаны, на наш взгляд, большие перспективы.

Кроме того, высокоэффективная катодная генерация растворов пероксида водорода из кислорода с концентрацией более 3 М в сажевых газодиффузионных электродах на основе ацетиленовой сажи А437-Э и мезоструктурированного углерода СМК-3 в ячейках – электролизерах разнообразных конструкций и получение на его основе активных форм кислорода, обладающих несходной окислительной способностью, позволяет осуществлять окислительные процессы различной глубины, а использование различных схем электролиза (парный электролиз) позволяет проводить этот процесс с высокой эффективностью. Необходимо отметить, что производство таких растворов можно наладить в местах их конкретного потребления, например, в малодоступных районах, достаточно обеспеченных электроэнергией, из кислорода “технической” чистоты, а также из кислорода воздуха со снижением показателей электролиза на ~25–30%. Полученные результаты могут быть полезными при выборе наиболее рационального варианта использования растворов пероксида водорода, электросинтезированных из кислорода, для решения конкретных задач.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность руководству ООО “Омсктехуглерод” за предоставленные образцы различных марок технического углерода для их электрокаталитического тестирования.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Комплексное исследование выполнено при поддержке грантов ККФН-РФФИ – Енисей № 07-03-96801, РФФИ – Сибирь № 09-03-98000, РФФИ – Сибирь № 11-03-98000, а также в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (Проект № 0356-2016-05 02. V.45.3.3.).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anastas, P.T. and Warner, J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. London: Oxford University Press, 1998. 144 p.
2. Pletcher, D., Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide, *Acta Chem. Scand.*, 1999, vol. 53, p. 745.
3. Корниенко, В.Л. Непрямое окисление органических веществ пероксидом водорода, электрохимически генерированным *in situ* из кислорода. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10.

- С. 391. [Kornienko, V.L., Indirect oxidation of organics by hydrogen peroxide electrochemically generated *in situ* from oxygen, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2002, vol. 10, p. 391.]
4. Огибин, Ю.Н., Элинсон, М.Н., Никишин, Г.И. Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления. *Успехи химии*. 2009. Т. 78. С. 99. [Ogibin, Yu.N., Elinson, M.N., and Nikishin, G.I., Mediator oxidation systems in organic electrosynthesis, *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78, p. 89.]
5. Brillas, E., Bastida, R.M., and Llosa, E., Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon–PTFE–O<sub>2</sub> Fed Cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 1733.
6. Brillas, E., Sires, I., and Oturam, M.A., Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 6570.
7. Giomo, M., Boso, A., Sandona, G., Boye, B., and Farnia, G., A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 54, p. 808.
8. Noyori, R., *Pursuing practical elegance in chemical synthesis*, *Chem. Comm.*, 2005, p. 1807.
9. Шамб, У., Сеттерфилд, Ч., Вентворс, Р. Перекись водорода. М.: Изд-во ин. лит., 1958. 578 с. [Schumb, W.C., Satterfield, C.N., and Wentworth, R.L., *Hydrogen peroxide*. N. Y., Chapman and London, Hall Ltd., 1958. 578 p.]
10. *Химия и технология перекиси водорода*. Под ред. Серышева, Г.А., Л.: Химия, 1984. 200 с. [*Chemistry and technology of hydrogen peroxide*, Seryshev, G.A., Ed., L.: Chemistry, 1984, 200 p.]
11. Berl, V.E., A new cathodic process for the production H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1939, vol. 76, p. 359.
12. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Салтыков, Ю.В. Электросинтез H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> на углеродистых электродах в щелочной среде. *Журн. прикл. химии*. 1999. Т. 72. С. 353. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Saltykov, Yu.V., Electrosynthesis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from O<sub>2</sub> at carbon electrodes in alkali medium, *Russ J. Appl. Chem.*, 1999, vol. 72, p. 353.]
13. Титова, В.К., Никольская, В.П., Буянов, В.В., Супрун, И.П. Способы концентрирования и получения безводного пероксида водорода. *Журн. прикл. химии*. 2002. Т. 75. С. 1943. [Titova, V.K., Nikol’skaya, V.P., Buyanov, V.V., and Suprun, I.P., Method for concentration of hydrogen peroxide to obtain it in anhydrous form, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2002, vol. 75, p. 1903.]
14. Высоцкая, Н.А. Реакционная способность радикалов HO•, O•-, HO<sub>2</sub>• и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений. *Успехи химии*. 1973. Т. 42. С. 1843. [Vysotskaya, N.A., Reactivity of HO•, O•-, HO<sub>2</sub>• radicals and oxygen atoms in aqueous solutions of aromatic compounds, *Uspekhi Khimii* (in Russian), 1973, vol. 42, p. 1843.]
15. Корниенко, В.Л., Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В. Непрямое электрохимическое окисление органических веществ активными формами кислорода. В кн.: *Электрохимия органических соединений в начале XXI века*. Под ред. Гулятя, В.П., Кривенко, А.Г.,

- Томилова, А.П., М.: Комп. Спутник+, 2008. С. 147–177. [Kornienko, V.L., Chaenko, N.V., and Kornienko, G.V., *Indirect electrochemical oxidation of organics by active oxygen forms, in Electrochemistry of organic compounds in the beginning of XXI century (in Russian)*, Gulyay, V.P., Krivenko, A.G., and Tomilov, A.P., Eds., M.: Sputnik+, 2008, p. 147–177.]
16. Нагиев, Т.М. Сопряженные реакции окисления перекисью водорода. *Успехи химии*. 1985. Т. 54. С. 1654. [Nagiev, T.M., Conjugate reactions of oxidation by hydrogen peroxide, *Uspekhi Khimii* (in Russian), 1985, vol. 54, p. 1654.]
  17. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Салтыков, Ю.В. *Электросинтез в гидрофобизированных электродах*. Отв. ред. А.П. Томилов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С.109–132. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., and Saltykov, Yu.V., *Electrosintez v gidrofobizirovannykh elektrodakh* (in Russian) (Electrosynthesis in Hydrobized Electrodes), Tomilov, A.P., Ed., Novosibirsk: Sib. Otd. Nauk, 2011. p. 109–132.]
  18. Brillas, E., Mur, E., and Casado, I., Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon–PTFE–O<sub>2</sub> Fed Cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. L.49.
  19. Brillas, E., Sauleda, R., and Casado, I., Peroxi-coagulation of Aniline in Acidic Medium Using an Oxygen Diffusion Cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 2374.
  20. Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., and Vilar, V.J.P., Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2017, vol. 202, p. 217.
  21. Kahoush, M., Behary, N., Cayla, A., and Nierstrasz, V., Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater, *Process Biochem.*, 2018, vol. 64, p. 237.
  22. Chen, Z., Dong, H., Yu, H., Yu, H., Zhao, M., and Zhang, X., Performance and mechanism of *in situ* electro-catalytic flue gas desulfurization via carbon black-based gas diffusion electrodes doped with MWCNTs, *Electrocatal.*, 2017, vol. 8, p. 103.
  23. Vijapur, S. H., Hall, T.D., Snyder, S.T., Inman, M., Taylor, E.J., and Skinn, B.T., Electrochemical Peroxide Generation, *ECS Trans.*, 2017, vol. 77, p. 947.
  24. Fukuzumi, S. and Yamada, Y., Hydrogen Peroxide used as a Solar Fuel in One-Compartment Fuel Cells, *ChemElectroChem.*, 2016, vol. 3, p. 1978.
  25. Grivotto, G., Di Carlo, S., Ondruschka, B., Tumiatti, V., and Roggero, C.M., Decontamination of soil containing POPs by the combined action of solid Fenton-like reagents and microwaves, *Chemosphere*, 2007, vol. 69, p. 1326.
  26. Mousset, E., Trelu, C., Oturan, N., Rodrigo, M.A., and Oturan, M. A., Soil Remediation by Electro-Fenton Process: in Electro Fenton Process, *HEC*, 2017, vol. 61, p. 399.
  27. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Чаенко, Н.В., Кошелева, А.М., Кенова, Т.А. Васильева, И.С. Использование водных растворов пероксида водорода, полученных катодным восстановлением кислорода, для непрямого окисления химических веществ в условиях *in situ*: Достижения и перспективы. *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. С. 3. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Chaenko, N.V., Kosheleva, A.M., Kenova, T.A., and Vasil'eva, I.S., Use of aqueous hydrogen peroxide solutions prepared by cathodic reduction of oxygen for indirect oxidation of chemical substances *in situ*: achievements and prospects, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, p. 3.]
  28. Garcia-Rodriguez, O., Lee, Y.Y., Olvera-Vargas, H., Deng, F., Wang, Z., and Lefebvre, O., Mineralization of wastewater by electro-Fenton with an enhanced graphene – based gas diffusion cathode, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 276, p. 12.
  29. Zhang, Z., Meng, H., Wang, Y., Shi, L., Wang, X., and Cha, S., Fabrication of graphene graphite-based gas diffusion electrode for improving H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation in electro-Fenton process, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 112.
  30. Luo, H., Li, C., Wu, C., Zheng, W., and Dong, X., Electrochemical degradation of phenol by *in situ* electro-generated and electro-activated hydrogen peroxide using an improved gas diffusion cathode, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 186, p. 486.
  31. Харламова, Т.А., Алиев, З.М. Применение электролиза под давлением для деструктивного окисления фенола и азокрасителей. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 291. [Kharlamova, T.A. and Aliev, Z.M., Use of electrolysis under pressure for destructive of phenol and azodyes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 251.]
  32. Perazzolo, V., Durante, C., and Gennaro, A., Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon cathodes for water treatment, *J. Electroanal. Chem.* 2016, vol. 782, p. 264.
  33. Корниенко, Г.В., Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л., Парфенов, В.А. Исследование углеграфитовых материалов для электросинтеза H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> в газодиффузионных электродах. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1104. [Kornienko, G.V., Kolyagin, G.A., Kornienko, V.L., and Parfenov, V.A., Graphitized Carbon Materials for Electrosynthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from O<sub>2</sub> in Gas – Diffusion Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 983.]
  34. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Парфенов, В.А., Петин, А.А. Электросинтез H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из O<sub>2</sub> в газодиффузионных электродах на основе сажи СН 600. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1487. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Parfenov, V.A., and Petin, A.A., Electrosynthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from O<sub>2</sub> in Gas Diffusion Electrodes Based on Soot CH600, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1329.]
  35. Соляникова, А.С., Чайка, М.Ю., Боряк, А.В., Кравченко, Т.А., Глозов, А.В., Пономаренко, И.В., Кирик, С.Д. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 470. [Solyanikova, A.S., Chaika, M.Yu., Boryak, A.V., Kravchenko, T.A., Glotov, A.V., Ponomarenko, I.V., and Kirik S.D., Composite electrodes of electrochemical capacitors based on carbon materials with different structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 419.]
  36. Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Корниенко, В.Л., Пономаренко, И.В. Электровосстановление кислорода до пероксида водорода в газодиффузионном электроде на основе мезопористого углерода. *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. С. 935. [Kolyagin,

- G.A., Kornienko, G.V., Kornienko, V.L., and Ponomarenko I.V., Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in gas–diffusion electrode based on mesoporous carbon, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, p. 1143.]
37. Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А., Корниенко, Г.В., Парфенов, В.А., Пономаренко, И.В. Электросинтез  $H_2O_2$  из  $O_2$  в газодиффузионном электроде на основе мезоструктурированного углерода СМК-3. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 299. [Kornienko, V.L., Kolyagin, G.A., Kornienko, G.V., Parfenov, V.A., and Ponomarenko, I.V., Electrosynthesis of  $H_2O_2$  from  $O_2$  in Gas Diffusion Electrodes Based on Mesoporous Carbon СМК-3, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 192.]
38. Luo, H., Li, C., Wu, C., and Dong, X., *In situ* electrosynthesis of hydrogen peroxide with an improved gas diffusion cathode rolling by carbon black and PTFE, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, p. 6527.]
39. Васильева, И.С., Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л. Высокоселективное непрямо электрохимическое окисление формальдегида *in situ*  $HO_2^-$ , генерированным из  $O_2$  в газодиффузионном электроде в щелочном электролите. *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73. С. 1036. [Vasil'eva, I.S., Kolyagin, G.A., and Kornienko, V.L., Highly selective indirect electrochemical oxidation of formaldehyde *in situ*  $HO_2^-$  generated from  $O_2$  in a gas diffusion electrode in alkali medium, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000, vol. 73, p. 1036.]
40. Чаенко, Н.В., Павленко, Н.И., Корниенко, В.Л. Непрямо электрохимическое окисление малеиновой кислоты пероксидом водорода, генерированным *in situ* из кислорода в газодиффузионном электроде. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 497. [Chaenko, N.V., Pavlenko N.I., and Kornienko, V.L., Indirect electrochemical oxidation of maleic acid by hydrogen peroxide *in situ* generated from oxygen in a gas diffusion electrode, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2002, vol. 10, p. 497.]
41. Sato, K., Aoki, M., and Noyori, R.A., A "green" route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide, *Science*, 1998, vol. 281, № 5385, p. 1646.
42. Лялин, Б.В., Петросян, В.А. Электросинтез адипиновой кислоты в условиях бездиафрагменного электролиза. *Изв. АН Сер. хим.* 2004. С. 657. [Lyalin, B.V. and Petrosyan, V.A., Electrosynthesis of adipic acid in conditions of diaphragm free electrolysis, *Russ. Chem. Bull.*, 2004, p. 657.]
43. Лялин, Б.В., Петросян, В.А. Окисление органических соединений на NiOOH-электроде. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 1283. [Lyalin, B.V. and Petrosyan, V.A., Oxidation of organic compounds on NiOOH electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 1199.]
44. Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В., Соколенко, В.А., Корниенко, В.Л. Редокс-медиаторное окисление циклогексанола до адипиновой кислоты на оксидно-никелевом аноде с участием активных форм кислорода. *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. С. 451. [Chaenko, N.V., Kornienko, G.V., Sokolenko, V.V., and Kornienko, V.L., Redox-mediated oxidation of cyclohexanol to adipic acid on oxide-nickel anode, with active forms of oxygen involved, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, p. 444.]
45. Pillai, U.R. and Sahle-Demessie, Oxidation of alcohols over  $Fe^{3+}$ /montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, vol. 245, p. 103.
46. Реморов, Б.С., Авруцкая, И.А., Фиошин, М.Я. Влияние материала электрода на электроокисление изобутилового спирта в щелочной среде. *Электрохимия*. 1981. Т. 17. С. 1547. [Remorov, B.S., Avrutskaya, I.A., and Fioшин, M.Ya., Effect of Electrode Material on Isobutyl Alcohol Electrooxidation in Alkaline Solution, *Sov. Electrochem.* 1981, vol. 17, p. 1287.]
47. Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В., Кошелева, А.М., Максимов, Н.Г., Корниенко, В.Л. Непрямо электрохимическое окисление алифатических спиртов до карбоновых кислот активными формами кислорода в водных средах. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1228. [Chaenko, N.V., Kornienko, G.V., Kosheleva, A.M., Maksimov, N.G., and Kornienko, V.L., Indirect electrochemical oxidation of aliphatic alcohols to carboxylic acids by active oxygen forms in aqueous media, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1146.]
48. Кошелева, А.М., Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В., Власенко, В.И., Корниенко, В.Л. Окисление нонанола-1 на оксидоникелевом электроде с использованием активных форм кислорода. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 105. [Kosheleva, A.M., Chaenko, N.M., Kornienko, G.V., Vlasenko, V.I., and Kornienko, V.L., Nonanol-1 oxidation on nickel oxide electrode with the involvement of active oxygen forms, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 96.]
49. Кошелева, А.М., Максимов, Н.Г., Корниенко, Г.В., Корниенко, В.Л. Исследование кинетики непрямого электрокаталитического окисления алифатических спиртов до карбоновых кислот *in situ* активными формами кислорода. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1216. [Kosheleva, A.M., Maksimov, N.G., Kornienko, G.V., and Kornienko, V.L., Studies of kinetics of indirect *in situ* electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols to carboxylic acids by active forms of oxygen, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1079.]
50. Корниенко, В.Л., Кошелева, А.М., Корниенко, Г.В. Электросинтез карбоновых кислот непрямым электрокаталитическим окислением алифатических спиртов с участием активных форм кислорода. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. С. 613. [Kornienko, V.L., Kosheleva, A.M., and Kornienko, G.V., Electrosynthesis of carboxylic acids by indirect electrocatalytic oxidation with active forms of oxygen, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2016, vol. 24, p. 613.]
51. Llanos, J., Moraleda, I., Sáez, C., Rodrigo, M.A., and Cañizares, P., Optimization of a cell for the electrochemical synergistic production of peroxyacetic acid, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 260, p. 177.
52. Kitis, M., Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review, *Environ. Int.*, 2004, vol. 30, p. 47.
53. Saha, M.S., Denggerile, A., Nishiki, Y., and Ohsaka, T., Synthesis of peroxyacetic acid using *in situ* electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode, *Electrochem. Commun.*, 2003, vol. 5, p. 445.
54. Saha, M.S., Nishiki, Y., Furuta, T., and Ohsaka, T., Electrolytic Synthesis of Peroxyacetic Acid Using In Si-

- tu Generated Hydrogen Peroxide on Gas Diffusion Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. 93.
55. Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В., Корниенко, В.Л. Непрямой электросинтез перуксусной кислоты с использованием *in situ* генерированного пероксида водорода в газодиффузионном электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 246. [Chaenko, N.V., Kornienko, G.V., and Kornienko, V.L., Indirect electrosynthesis of peracetic acid using hydrogen peroxide generated *in situ* a gas diffusion electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 230.]
56. Колягин, Г.А., Васильева, И.С., Корниенко, В.Л. Влияние состава кислых растворов и присутствия органических кислот на электровосстановление кислорода до пероксида водорода в газодиффузионном электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 303. [Kolyagin, G.A., Vasil'eva, I.S., and Kornienko, V.L., Effect of the composition of acid solutions and the presence of organic acid on oxygen electroreduction to hydrogen peroxide in a carbon black gas-diffusion electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 282.]
57. Grangaard, D.H., Method for the production of peroxide, Patent 3591470 (US). 1971.
58. Васильева, И.С., Корниенко, В.Л., Колягин, Г.А. Непрямое электрохимическое окисление формальдегида пероксидом водорода, генерированным из кислорода, в присутствии солей Fe(II) в кислых растворах. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. С. 529. [Vasil'eva, I.S., Kornienko, V.L., and Kolyagin, G.A., Indirect electrochemical oxidation of formaldehyde by hydrogen peroxide generated from oxygen in the presence of Fe(II) salts in acidic solutions, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2001, vol. 9, p. 529.]
59. Васильева, И.С., Корниенко, В.Л. Минерализация муравьиной кислоты интермедиатами  $\text{OH}^{\bullet}$  и  $\text{HO}_2^{\bullet}$  в электролизере без мембраны в электролитах с различным pH. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. Т. 11. С. 713. [Vasil'eva, I.S., and Kornienko, V.L., Mineralization of formic acid by intermediates  $\text{OH}^{\bullet}$  and  $\text{HO}_2^{\bullet}$  in cell without membrane in electrolytes with different pH, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2003, vol. 11, p. 713.]
60. Корниенко, Г.В., Корниенко, В.Л., Максимов, Н.Г., Павленко, Н.И. Окисление фенола пероксидом водорода, генерированном *in situ* в газодиффузионных электродах в щелочном электролите. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. С. 35. [Kornienko, G.V., Kornienko, V.L., Maksimov, N.G., and Pavlenko, N.I., Oxidation of phenol by hydrogen peroxide *in situ* generated in a gas-diffusion electrode in alkali electrolyte, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2001, vol. 9, p. 35.]
61. Корниенко, Г.В., Максимов, Н.Г., Корниенко, В.Л., Павленко, Н.И. Деструктивное окисление фенола пероксидом водорода в щелочной среде в электролизере без мембраны. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2002. Т. 10. С. 321. [Kornienko, G.V., Maksimov, N.G., Kornienko, V.L., and Pavlenko, N.I., Destructive oxidation of phenol by hydrogen peroxide in alkali medium in cell without membrane, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2002, vol. 10, p. 321.]
62. Корниенко, Г.В., Чаенко, Н.В., Корниенко, В.Л. Непрямое электрохимическое окисление фенола пероксидом водорода, генерированным *in situ* в газодиффузионном электроде в кислой и нейтральной средах. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2006. Т. 14. С. 23. [Kornienko, G.V., Chaenko, N.V., and Kornienko, V.L., Indirect electrochemical oxidation of phenol by hydrogen peroxide *in situ* generated in a gas-diffusion electrode in acidic and neutral mediums, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2006, vol. 14, p. 23.]
63. Turkey, O., Barisci, S., Ozturk, B., Öztürk, H., and Dimoglo, A., Electro-peroxone treatment of phenol: Process comparison, the effect of operational parameters and degradation mechanism, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. 180.
64. Yalfani, M.S., Contreras, S., Medina, F., and Sueiras, J., Phenol degradation by Fenton's process using catalytic *in situ* generated hydrogen peroxide, *Appl. Catal.*, 2009, vol. 89, p. 519.
65. Mousset, E., Frunzo, I., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Oturan, N., and Oturan, M. A., A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2016, vol. 180, p. 189.
66. Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., and Oturan, M.A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, *Appl. Catal.*, 2008, vol. 83, p. 140.
67. Максимов, В.Ф., Вольф, И.В., Винокурова, Т.А. *Очистка и рекуперация промышленных выбросов*, М.: Лесн. пром-сть, 1989. 416 с. [Maksimov, V.F., Volf, I.V., and Vinokurova, T.A., *Purification and recuperation of industrial emissions*, M.: Forest Ind., 1989. 416 p.]
68. Корниенко, Г.В., Чаенко, Н.В., Корниенко, В.Л., Максимов, Н.Г. Обезвреживание *N*-метил-*n*-аминофенола путем непрямого электрохимического окисления активными формами кислорода при различных pH. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2007. Т. 15. С. 441. [Kornienko, G.V., Chaenko, N.V., Kornienko, V.L., and Maksimov, N.G., Neutralization of *N*-methyl-*n*-aminophenol by indirect electrochemical oxidation with reactive oxygen species different pH, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2007, vol. 15, p. 171.]
69. Корниенко, В.Л., Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В. Непрямое деструктивное окисление ароматических соединений активными формами кислорода. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1311. [Kornienko, V.L., Chaenko, N.V., and Kornienko, G.V., Indirect electrochemical destructive oxidation of aromatic compounds with reactive oxygen species, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1243.]
70. Корниенко, Г.В., Чаенко, Н.В., Корниенко, В.Л. Непрямое электрохимическое окисление *N*-метил-*n*-аминофенола активными формами кислорода, *in situ* генерированными из  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . *Журн. прикл. химии*. 2008, Т. 81. С. 1285. [Kornienko, G.V., Chaenko, N.V., and Kornienko, V.L., Indirect electrochemical oxidation of *N*-methyl-*n*-aminophenol by active oxygen species generated *in situ* from  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Russ. J. Appl. Chem.* 2008, vol. 81, p. 1364.]

71. Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Pérez-Bendito, D., and Nickel, U., Identification of metal degradation products under Fenton's reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometry, *Water Res.*, 2000, vol. 34, p. 3400.
72. Aceituno, M., Stalikas, C.D., Lunar, L., Rubio, S., and Pérez-Bendito, D., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of metal identification of intermediates and reaction pathways, *Water Res.*, 2002, vol. 36, p. 3582.
73. Сан. Пин. № 4630-88, *Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнителей*, М.: Минздрав СССР, 1988. 62 с. [SAN. PIN. №4630-88, Sanitary rules and regulations for the protection of surface waters from pollutants, M.: Ministry of Health USSR, 1988. 62 p.]
74. Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G., and Comninellis, Ch., Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 507, p. 206.
75. Корниенко, Г.В., Чаенко, Н.В., Максимов, Н.Г., Корниенко, В.Л. Деструкция β-нафтола активными формами кислорода, генерированными в электрохимических ячейках. *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. С. 961. [Kornienko, G.V., Chaenko, N.V., Maksimov, N.G., and Kornienko, V.L., Oxidation of β-Naphthol by active oxygen species generated in electrochemical cells, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, vol. 82, p. 1018.]
76. Чаенко, Н.В., Корниенко, Г.В., Корниенко, В.Л. Электрохимическая минерализация β-нафтола *in situ* активными формами кислорода. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010. Т. 18. № 2. С. 171. [Chaenko, N.V., Kornienko, G.V., and Kornienko, V.L., Electrochemical mineralization of β-Naphthol by *in situ* active oxygen species, *Chemistry for sustainable development* (in Russian), 2010, vol. 18, no. 2, p. 171.]
77. Panizza, M., Vocca, C., and Cerisola, G., Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants, *Water Res.*, 2000, vol. 34, p. 2601.
78. Le Naour, C., Moisy, P., Arpigny, S., and Madic, C., Electro-oxidation of dihydroxymalonic acid on polycrystalline platinum electrode, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, p. 3505.
79. Oliveira, R.T.S., Salazar-Banda, G.R., Santos, M.C., Calegari, M. L., Miwa, D. W., Machado, S.A.S., and Avaca, L. A., Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes, *Chemosphere*, 2007, vol. 66, p. 2152.
80. Корниенко, Г.В., Кенова, Т.А., Корниенко, В.Л., Максимов, Н. Г., Бахарева, М.Ю. Непрямое электрохимическое окисление анилина в кислом электролите с участием активных форм кислорода. *Журн. прикл. химии*. 2016, Т. 89. С. 1290. [Kornienko, G.V., Kenova, T.A., Kornienko, V.L., Maksimov, N.G., and Balhareva, M.Ya., Indirect electrochemical oxidation of aniline in acid electrolyte with active oxygen species, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2016, vol. 89, p. 1612.]
81. Кенова, Т.А., Корниенко, В.Л., Махова, Н.В. *Материалы IV Международного симпозиума "Золото Сибири: геохимия, технология, экономика"*, Красноярск: КНИИГ и МС, 2006. С. 96. [Kenova, T.A., Kornienko, V.L., and Machova, N.V., Materials of IV International symposium "Gold of Siberia: geochemistry, technology, economy" (in Russian), Krasnoyarsk: KNIIG MS, 2006. p. 96.]
82. Кенова, Т.А., Корниенко, В.Л., Дроздов, С.В. Влияние H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на эффективность электрохимического окисления тиоцианатов в растворах цианирования золотосодержащих руд и концентратов. *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83. С. 1489. [Kenova, T.A., Kornienko, V.L., and Drozdov, S.V., On electrochemical oxidation of thiocyanates in solutions for cyanidation of gold-containing ores and concentrates, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83, p. 1589.]
83. Титова, К.В. Пероксид водорода в синтезе пероксосолюватов, *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. С. 320. [Titova, K.V., Hydrogen peroxide in synthesis peroxo solvates, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2000, vol. 45, p. 320.]
84. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л. Электросинтез пероксида водорода в растворах солей, образующих с ним продукты молекулярного присоединения – пероксосолюваты. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 884. [Kolyagin, G.A. and Kornienko, V.L., Electrosynthesis of hydrogen peroxide in solutions of salts that form molecular addition products (peroxo solvates) with it, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 798.]
85. Куденко, Ю.А., Павленко, Р.А. Способ утилизации отходов жизнедеятельности человека и несъедобной биомассы растений, приводящей к получению из них удобрений. Пат. 2111939 (Россия). 1998. [Kudenko, Ya.A. and Pavlenko, R.A., Method of recycling of human waste and inedible plant biomass, resulting in the production of fertilizers from them. Patent 2111939 (Russia). 1998.]
86. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л., Куденко, А.А., Тихомиров, А.А., Трифонов, С.В. Электросинтез пероксида водорода из кислорода в газодиффузионном электроде в растворах минерализованных экзометаболитов. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 1120. [Kolyagin, G.A., Kornienko, V.L., Kudenko, A.A., Tikhomirov, A.A., and Trifonov, S.V., Electrosynthesis of hydrogen peroxide from oxygen in gas-diffusion electrode in solutions of mineralized exometabolites, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 1004.]
87. Kornienko, V.L. and Kolyagin, G.A., Indirect Electrochemical oxidation of brown coal on gas-diffusion electrodes in aqueous electrolyte, *Transactions of the SAEST*, 1999, vol. 34, p. 32.
88. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л., Ветошкина, О.В. Непрямое электрохимическое окисление бурого угля пероксидом водорода, генерируемым из кислорода в газодиффузионном электроде. *Журн. прикл. химии*. 2000. Т. 73. С. 1734. [Kolyagin, G.A., Kornienko, V.L., and Vetoshkina, O.V., Indirect electrochemical oxidation of brown coal by hydrogen peroxide generated from oxygen in a gas-diffusion electrode, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2000, vol. 73, p. 1734.]