

DOI: 10.6060/tcct.20165912.5422

Для цитирования:

Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Филатова Е.А., Пирогов А.В. Электрохимическая очистка сточных вод, содержащих азобензол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 118–126.

For citation:

Kuznetsov V.V., Efremova E.N., Filatova E.A., Pirogov A.V. Electrochemical purification of wastewaters containing azobenzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 118–126.

УДК: 544.653.2/.3

В.В. Кузнецов, Е.Н. Ефремова, Е.А. Филатова, А.В. Пирогов

Виталий Владимирович Кузнецов (✉), Екатерина Николаевна Ефремова

Кафедра общей и неорганической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047

E-mail: vitkuzn1@mail.ru (✉), katmih@mail.ru

Елена Алексеевна Филатова

Кафедра аналитической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047

E-mail: filatova1604@mail.ru

Андрей Владимирович Пирогов

Кафедра аналитической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, ГСП-1, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: pirogov@analyt.chem.msu.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ АЗОБЕНЗОЛ

Исследована возможность применения электрохимической обработки для обезвреживания сточных вод, содержащих азобензол. Особенное внимание уделено идентификации продуктов восстановления и окисления азобензола. Показано, что электрохимическое восстановление может приводить к образованию токсичных бензидинов, в то время как продуктами электрохимического окисления являются полифенолы, что более приемлемо с экологической точки зрения.

Ключевые слова: очистка сточных вод, азобензол, электрохимическое восстановление, электрохимическое окисление, продукты восстановления, продукты окисления

V.V. Kuznetsov, E.N. Efremova, E.A. Filatova, A.V. Pirogov

Vitaly V. Kuznetsov (✉), Ekaterina N. Efremova

Department of General and Inorganic Chemistry, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: vitkuzn1@mail.ru (✉), katmih@mail.ru

Elena A. Filatova

Department of Analytical Chemistry, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: filatova1604@mail.ru

Andrey V. Pirogov

Department of Analytical Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, GSP-1, Moscow, 119991, Russian Federation

E-mail: pirogov@analyt.chem.msu.ru

ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF WASTEWATERS CONTAINING AZOBENZENE

The possibility of electrochemical purification of wastewaters containing azobenzene was studied. The electrolysis was carried out in the electrochemical cell with separated cathode and anode compartments and platinum electrodes. Firstly, the electrochemical behaviour of azobenzene at platinum electrode was investigated. The insertion of azobenzene in the 0.1 M solution of sulfuric acid led to the appearance of cathodic currents in the "hydrogen" region of cyclic voltammograms (CVs). These currents corresponded to the electrochemical reduction of azobenzene. It is important that these reactions occurred at the "hydrogen" region of potentials where the hydrogen adatoms existed at the surface of platinum. More likely, that the reduction of azobenzene proceeds through the interaction of hydrogen adatoms with azobenzene molecules at the electrode surface. The "double-layer" region of CVs did not change significantly; the currents measured in it were less in comparison with pure solution of 0.5 M H₂SO₄. There were no sharp differences between the pure solution of sulphuric acid and solution containing azobenzene. Nevertheless, the visible disappearance of the color of azobenzene was observed during the electrochemical treatment. Probably, the oxidation of azobenzene was caused by the interaction of its molecules with the active forms of oxygen generating at the platinum anode in the course of electrolysis. The particular attention was paid to the identification of the products of electrochemical transformation. It was shown that the cathode reduction is not unsuitable for this purpose due to the formation of toxic benzidines in the solutions under treatment. This may be result of benzidine rearrangement which occurs in acid solutions. However, the use of neutral and alkaline solutions is impossible because the electroreduction of azobenzene does not take place under these conditions. The electrooxidation leads to formation of less toxic products. Among them the polyphenols have been supposed. Based on this fact the electrochemical oxidation may be considered as a possible technique for destruction of azobenzene.

Key words: wastewater treatment, azobenzene, electroreduction, electrooxidation, products of reduction and oxidation

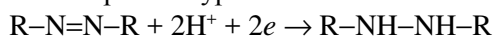
ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы очистки сточных вод различных производств, содержащих органические загрязнители, находят все большее

применение по причине их относительной простоты, «экологичности», отсутствия необходимости использования больших количеств реагентов [1, 2]. В частности, электрохимическая обработка была предложена для обезвреживания промышленных

стоков предприятий анилинокрасочной промышленности [3-6]. Однако следует отметить, что вопрос о продуктах электрохимических превращений азосоединений авторами [3-6] практически не затрагивался или обсуждался крайне бегло [3]. Отсутствие надежных данных о продуктах, образующихся в растворе при обработке сточных вод, не позволяет рекомендовать метод электродеструкции для их очистки, поскольку при электролизе в растворе могут накапливаться достаточно токсичные метаболиты [7]. Это заставляет проводить новые исследования, связанные с установлением химизма процессов, происходящих при электрохимическом окислении и восстановлении азосоединений.

Литературных данных, посвященных электрохимическому поведению азосоединений, относительно немного. Известно, что при электрохимическом восстановлении азосоединений в протонных средах, согласно литературным данным, происходит образование гидроазосоединений (или их протонированных форм) [8-11]. Эта реакция может быть выражена уравнением:



Сообщается [11, 12], что в дальнейшем возможен разрыв связи азот-азот с образованием аминов (солей аминов).

Возможны два пути электроокисления органических веществ. Во-первых, электрохимически активные вещества могут быть окислены по собственной электрохимической реакции. Однако гораздо чаще реализуется другой путь окислительной трансформации органических загрязнителей – химическое взаимодействие с активными формами кислорода, генерированными на аноде. В этом случае разрушение молекул азосоединений при электролизе происходит в результате их взаимодействия с активными радикальными частицами (OH^\bullet , HO_2^\bullet), которые могут образоваться при анодной поляризации оксидов [4, 14-16], использовании реакции Фентона [17-19] и иногда даже в ходе двухэлектронного процесса восстановления кислорода на модифицированных электродах.

Основным продуктом непрямого электрохимического окисления могут быть различные хиноны (азохиноны) [21] и полифенолы [22]. В [3, 22] сообщается, что в процессе электролиза происходил разрыв $-N=N-$ связей в молекуле азокрасителя. Однако в работе [3] с этой целью в раствор были введены хлорид-ионы, что создает опасность выделения токсичного хлора на аноде, а также может являться причиной образования токсичных хлорорганических соединений в сточных

водах, подвергнутых обработке. В то же время вопрос о продуктах непрямого окисления азосоединений в отсутствие хлорид-ионов остается на настоящий момент времени открытым.

Целью данной работы было получение новой информации об электрохимическом поведении азобензола в водных растворах, необходимой для оценки перспектив применения электрохимических методов для очистки сточных вод, содержащих азосоединения.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для электрохимического окисления использовали насыщенный раствор азобензола (Merck, Germany) в 0,1 М растворе серной кислоты (ос.ч.), для приготовления растворов использовали бидистиллят. Согласно литературным данным [23], растворимость азобензола при 25 °С составляет приблизительно $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Чистоту исходного препарата контролировали методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

Для получения данных об электрохимическом поведении азобензола были получены циклические вольтамперограммы в растворе, содержащем азобензол, а также в фоновом растворе серной кислоты. Исследования были проведены с помощью цифрового потенциостата IPC Pro MF на гладком Pt-электроде ($S_{\text{геом}} = 1 \text{ см}^2$, фактор шероховатости $f \approx 3$). Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с, диапазон циклирования 0,05-1,10 В. В качестве электрода сравнения использовали обратимый водородный электрод в том же растворе, содержащем все компоненты, кроме азобензола. Кроме циклических вольтамперограмм в работе были получены квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые с относительно медленной скоростью развертки потенциала (2 мВ/с).

Электрохимическое окисление и восстановление азобензола проводили в ячейке с разделенными при помощи керамической диафрагмы (Al_2O_3) катодным и анодным пространствами. Объем анолита составил 0,1 л. Электролиз проводили в гальваностатических условиях (0,8 А); температура раствора составляла 25 ± 3 °С. Катодом и анодом служили Pt/Ti-электроды (платинированный титан) ($S_{\text{геом анода}} \approx 2 \text{ см}^2$).

Анализ продуктов окисления проводили с использованием тандемного гибридного масс-спектрометра QTrap 3200 AB Sciex (Канада), оснащенного двумя источниками ионизации – Turbo Spraytm (электрораспылительная ионизация) и

Heated Nebulizertm (химическая ионизация при атмосферном давлении). Условия проведения анализа приведены в табл. 1. В процессе масс-спектрометрического анализа регистрировали положительные ионы, поскольку это более предпочтительно для азосоединений (азокрасителей), имеющих катионную и нейтральную природу [24]. Идентификацию продуктов превращения азобензола проводили по полученным масс-спектрам с учетом наиболее характерных реакций фрагментации азосоединений при проведении LC/MS-MS анализа [24].

Таблица 1

Условия проведения анализа методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии

Table 1. The conditions of analysis by the method of liquid chromatomassspectroscopy (LC-MS)

Хроматографические условия		
Объем вводимой пробы	0,020 мл	
Температура термостата колонки	25 °C	
Скорость подачи элюента	0,4 мл/мин	
Программа градиентного элюирования. Использовались смеси элюентов: – 0,5 % раствор муравьиной кислоты в воде (А) – ацетонитрил (В)	Программа градиентного элюирования:	
	Время анализа, мин	0-2
	Содержание элюента В, об. %	20
		Повышение содержания В от 20 до 100 по линейному закону
		31-35 100
	35-39 20	
Тип колонки	Acclaim RSLC 3 мкм	
Масс-спектрометрические условия		
Параметр	Описание	
Полярность регистрируемых ионов	Положительные	
Напряжение источника ионизации	+5,5 кВ	
Температура источника ионизации	300 C	
Давление газа-завесы	15 psi	
Давление газа-распылителя	40 psi	
Режим регистрации	Сканирование в диапазоне 100-1070 m/z (Высокое разрешение в варианте ионной ловушки)	
Напряжение на фрагменторе	+50 В	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение азобензола в кислых растворах на Pt-электроде

Введение азобензола в 0,5 М раствор серной кислоты существенно изменяло вид циклической вольтамперограммы (ЦВА) Pt/Pt-электрода (рис. 1, кр. 1 и 2). В «водородной» области потенциалов в растворе, содержащем азобензол, через электрод протекали катодные токи, которые были зафиксированы как на катодном, так и на анодном скане ЦВА. Поскольку электрохимическое восстановление азобензола с образованием анион-радикала азобензола протекает при существенно более отрицательных потенциалах катода [25], следует предположить протекание гетерогенной химической реакции между атомами водорода, адсорбированными на поверхности платины, и молекулами азобензола, что приводит к восстановлению азобензола и сопровождается обесцвечиванием раствора. В пользу такого предположения свидетельствовал тот факт, что на стеклоуглеродном электроде в этой области потенциалов не наблюдалось сколь-нибудь значимых катодных токов.

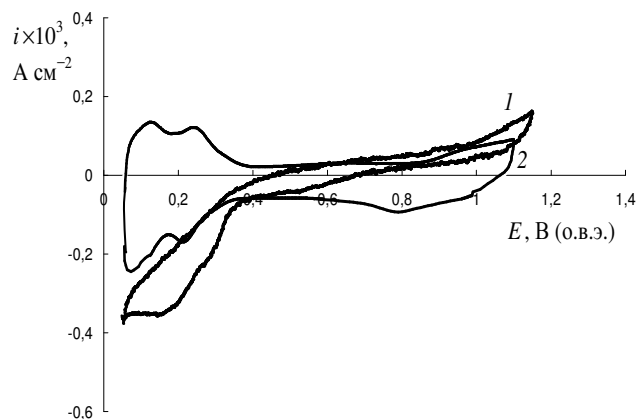


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) гладкого Pt-электрода ($f \approx 3$). 1 – Насыщенный раствор азобензола в 0,5 М растворе H_2SO_4 ; 2 – фоновая кривая в 0,5 М растворе H_2SO_4
Fig. 1. The cyclic voltammogram (CV) of smooth platinum electrode ($f \approx 3$) in the saturated solution of azobenzene in 0.5 M H_2SO_4 (1) and (2)- background curve in 0.5 M H_2SO_4

В «двойнослойной» области потенциалов Pt-электрода (0,35-0,8 В, анодный ход ЦВА) не наблюдалось существенных различий между фоновой кривой и зависимостью, полученной в растворе азобензола. Можно отметить лишь некоторое "сужение" циклической вольтамперограммы относительно оси потенциалов. По-видимому, оно было связано с адсорбцией молекул органического вещества на поверхности электрода, что привело к уменьшению емкости его двойного слоя.

В «кислородной» области потенциалов протекающие через электрод в растворе азобензола токи лишь немного превышали токи, зафиксированные в фоновом растворе. Следовательно, можно сделать вывод, что электрохимическое окисление азобензола, по крайней мере в этой области потенциалов, протекало с низкой скоростью или отсутствовало вообще.

В области потенциалов выделения молекулярного кислорода ($E = 1,23-1,8$ В) квазистационарные потенциодинамические поляризационные кривые в присутствии азобензола и в фоновом растворе совпадали. Однако при проведении электролиза наблюдалось постепенное исчезновение окраски анолита. По-видимому, оно происходило в результате взаимодействия между молекулами азобензола и активными формами кислорода, образующимися на аноде в ходе электролиза, что и приводило к окислению и деструкции молекул азобензола.

В пользу высказанного предположения свидетельствует тот факт, что при электролизе с ОРТА анодами исчезновения окраски раствора не происходило (или же оно было слишком медленным). По-видимому, при электролизе с ОРТА концентрация активных форм кислорода в растворе, достаточная для окисления молекул азобензола, не достигалась вследствие недостаточно положительного потенциала анода [6, 26].

В отличие от ОРТА на диоксидсвинцовых анодах при электролизе устанавливались даже более положительные потенциалы, чем на Pt/Ti [6], что приводило к выделению озона. В результате при электролизе с диоксидсвинцовыми анодами происходило более быстрое, чем при применении Pt/Ti-электродов, обесцвечивание раствора.

Для дальнейших исследований были выбраны Pt/Ti-аноды, поскольку, с одной стороны, при их использовании происходило достаточно быстрое исчезновение окраски азобензола, но, с другой стороны, не происходило выделения озона, который в больших концентрациях токсичен. Вопрос о продуктах озонолиза азобензола является предметом отдельного исследования. В данной работе он не рассматривался.

Электрохимическое восстановление азобензола. Идентификация продуктов

Электрохимическая обработка приводила к относительно быстрому (~20 мин) обесцвечиванию католита. Хроматограмма полученного при этом раствора приведена на рис. 2. Совокупность хроматографических пиков, наблюдавшихся на малых временах удерживания, соответствовала соединениям, представленным в табл. 2. Электро-

восстановление азобензола протекало до дигидроазобензола (пик 1 на рис. 2), на масс-спектрах идентифицировалась его протонированная форма.

Следовательно, первоначальное восстановление азобензола происходило до дигидроазобензола, по-видимому, в результате взаимодействия его молекул с $H_{адс}$, образующимися на поверхности платинового электрода.

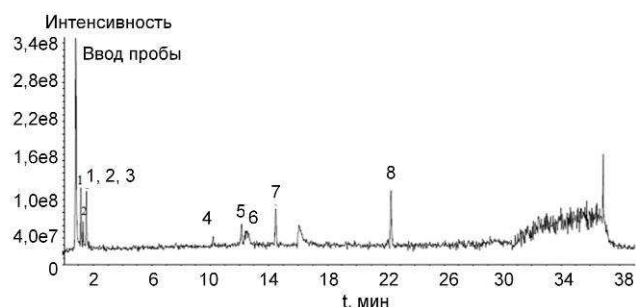


Рис. 2. Хроматограмма католита, полученного в результате электрохимического восстановления раствора азобензола на Pt/Ti-электроде. Расшифровка пиков, отмеченных цифрами, приведена в табл. 2

Fig. 2. The chromatogram of the solution in the cathode compartment of electrochemical cell after the electrochemical reduction of azobenzene on Pt/Ti electrode. The identification of peaks marked by numbers is given in Table 2

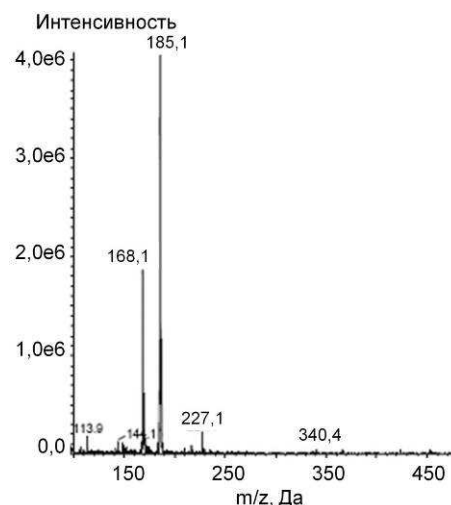


Рис. 3. Масс-спектр соединения, обнаруженного в католите. Время удерживания на хроматограмме 1,5 мин. Масс-спектр указывает, что соединение может быть идентифицировано как бензидин

Fig. 3. The mass-spectrum of the compound found in the cathode compartment of the cell. The retention time is 1.5 min. The mass-spectrum shows that this substance may be identified as benzidine

Кроме дигидроазобензола в продуктах восстановления были обнаружены изомерные бензидины (пики 2,3, рис. 2, рис. 3). Их образование явилось следствием бензидиновой перегруппировки, протекающей в кислых растворах. Сам факт образования бензидинов следует признать

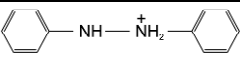
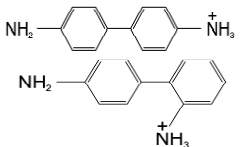
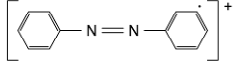
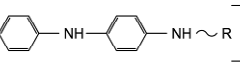
крайне неблагоприятным с точки зрения обезвреживания сточных вод, содержащих азобензол, поскольку бензидины являются канцерогенными соединениями [27]. Уменьшить их количество можно было бы путем уменьшения кислотности раствора, однако это приводит к сильному снижению его электропроводности и, как следствие, затрудняет процесс электрохимического обезвреживания сточных вод. Кроме того, в нейтральных и щелочных растворах не происходило исчезновения окраски азобензола.

Кроме указанных продуктов восстановления азобензола в пробе были обнаружены остаточные количества азобензола (пик 4 рис. 2), а также ряд продуктов его восстановительной конденсации.

Таблица 2

Продукты электрохимического восстановления азобензола

Table 2. The products of azobenzene electrochemical reduction

№ пика	t _r , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,1	Дигидроазобензол (протонированная форма)	 Ион типа [M-H] ⁺
2,3	1,1 1,5	Изомерные <i>o</i> - и <i>n</i> -бензидины (протонированные формы)	 Ионы типа [M-H] ⁺
4	10,2	азобензол	 Ион типа M ⁺
5,6,7,8	12,1 12,5 14,5 22,2	Продукты восстановительной конденсации азобензола	 Характеризуется большими молекулярными массами молекулярного пика. Ион типа [M-H] ⁺

Возможность образования при электролизе бензидинов не позволяет рекомендовать электрохимическое восстановление для обработки сточных вод, содержащих азобензол.

Электрохимическое окисление азобензола.

Идентификация продуктов

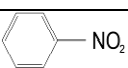
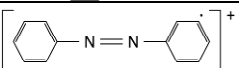
Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления азобензола на платиновом электроде, приведена на рис. 4. Идентифицированные продукты электроокисле-

ния перечислены в табл. 3. Пик 1 (рис. 4), обладавший относительно небольшой интенсивностью, соответствовал нитробензолу. Очевидно, что образование C₆H₅NO₂ было вызвано окислительной деструкцией связи азот-азот.

Несмотря на то, что согласно литературным данным, на первой стадии окисления азобензола образуется азоксибензол, этого соединения в анолите обнаружено не было. По-видимому, образуясь в процессе электрохимического окисления, он быстро окисляется дальше, и поэтому не накапливается в анолите и не фиксируется в образце, подвергнутом анализу.

Таблица 3

Продукты электрохимического окисления азобензола
Table 3. The products of azobenzene electrochemical oxidation

№ пика	t _r , мин	Возможное соединение	Формула
1	1,3	Нитробензол	
4	10,2	Азобензол	 Ион типа M ⁺
3	16,1	Полифенол	Фрагмент массы 153, соответствует - [C ₆ H ₂ (OH) ₃ -N=N] ⁺ . Конкретная молекулярная структура соединения пока не установлена.

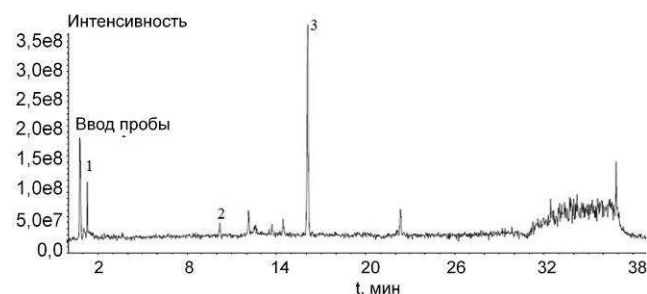


Рис. 4. Хроматограмма анолита, полученного в результате электрохимического окисления раствора азобензола на Pt/Ti-электроде. Расшифровка пиков, отмеченных цифрами, приведена в табл. 3

Fig. 4. The chromatogram of the solution in the anode compartment of electrochemical cell after the electrochemical reduction of azobenzene on Pt/Ti electrode. The identification of peaks marked by numbers is given in Table 3

Основной пик продуктов окисления азобензола был зафиксирован при времени удерживания 16,1 мин. При интерпретации масс-спектра мы исходили из предположения, что дальнейшее электрохимическое окисление азобензола приводит к образованию полифенолов. Действительно,

фрагмент массы 153, уверенно фиксирующийся на масс-спектрах, соответствовал фрагменту $[C_6H_2(OH)_3-N=N]^+$. Поскольку при разрушении молекул азосоединения в результате протекания реакций фрагментации, часто происходит разрыв связи углерод-азот рядом с азогруппой, появление такого осколка не является неожиданным. Анализ самого масс-спектра позволяет с большой долей вероятности отнести это соединение к полифенолам. Сказанное справедливо и для ряда минорных пиков, зафиксированных при близких временах удерживания (рис. 4). Хиноны в анолите обнаружены не были.

Образование полифенолов как основных продуктов окисления можно считать приемлемым с точки зрения экологии. Поэтому электрохимическое окисление сточных вод, содержащих азобензол, в принципе, возможно.

ВЫВОДЫ

Присутствие азобензола в растворе серной кислоты существенно влияет на циклические вольтамперограммы Pt-электрода. В "водородной" области потенциалов протекает восстановление

молекул азобензола адсорбированными поверхностью платины атомами водорода. Влияние азобензола на «кислородную» область циклической вольтамперограммы минимально. Анализ стационарных поляризационных кривых приводит к предположению о том, что обесцвечивание раствора азобензола происходит в результате взаимодействия его молекул с активными формами кислорода, образующимися на аноде при электролизе.

Электрохимическое восстановление на Pt-электродах нельзя рекомендовать для обработки кислых растворов, содержащих азобензол, поскольку оно приводит к образованию токсичных бензидинов. Переход к нейтральным и щелочным растворам невозможен, поскольку в этих условиях не происходит исчезновения окраски азосоединения.

Электрохимическое окисление растворов, содержащих азобензол, приводит к их обесцвечиванию. Основными продуктами электрохимического окисления, по-видимому, являются различные полифенолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Comninellis Ch., Chen G.** Electrochemistry for the Environment. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 561 p.
2. **Sequeira C.A.C.** Environmental Oriented Electrochemistry. Elsevier Science B.V. 1994. 718 p.
3. **Kariyajjanavar P., Jogtappa N., Nayaka Y.A.** Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. *J. Hazard Mater.* 2011. V. 190. N 1–3. P. 952–961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.032.
4. **Jović M., Stanković D., Manojlović D., Anđelković I., Milić A., Dojčinović B., Roglić G.** Study of electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. N 1. P. 168–183.
5. **Zakaria K., Christensen P.A.** The use of Ni/Sb–SnO₂-based membrane electrode assemble for electrochemical generation of ozone and decolourisation of Reactive Blue 50 dye solutions. *Electrochim. Acta.* 2014. V. 135. P. 11–18. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.013.
6. **Кузнецов В.В., Михеева Е.Н., Ляшенко С.Е., Колесников А.В.** Электрохимическое окисление сточных вод анилинокрасочной промышленности на примере удаления из них красителя оранжевого 2Ж. *Вода. Химия и экология.* 2013. Вып. 3. С. 33–36.
7. **Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A.** Degradation of azo-dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 2003. V. 1. N 1. P. 38–44. DOI: 10.1007/s10311-002-0017-0.
8. **Lund H., Hammerich O.** Organic Electrochemistry. Fourth Edition. Marcel Dekker, Inc. 2001. 1347 p.

REFERENCES

1. **Comninellis Ch., Chen G.** Electrochemistry for the Environment. Ed. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 561 p.
2. **Sequeira C.A.C.** Environmental Oriented Electrochemistry. Elsevier Science B.V. 1994. 718 p.
3. **Kariyajjanavar P., Jogtappa N., Nayaka Y.A.** Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. *J. Hazard Mater.* 2011. V. 190. N 1–3. P. 952–961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.032.
4. **Jović M., Stanković D., Manojlović D., Anđelković I., Milić A., Dojčinović B., Roglić G.** Study of electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. N 1. P. 168–183.
5. **Zakaria K., Christensen P.A.** The use of Ni/Sb–SnO₂-based membrane electrode assemble for electrochemical generation of ozone and decolourisation of Reactive Blue 50 dye solutions. *Electrochim. Acta.* 2014. V. 135. P. 11–18. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.013.
6. **Kuznetsov V.V., Mikheeva E.N., Lyashenko S.E., Kolesnikov A.V.** The electrooxidation of wastewater of dyes industry on pattern of Orange 2G dye removal. *Voda. Khimiya i ekologiya.* 2013. V. 3. P. 33–36 (in Russian).
7. **Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A.** Degradation of azo-dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 2003. V. 1. N 1. P. 38–44. DOI: 10.1007/s10311-002-0017-0.
8. **Lund H., Hammerich O.** Organic Electrochemistry. Fourth Edition. Marcel Dekker, Inc. 2001. 1347 p.

9. Yu H.-Zh., Wang Y.-Q., Cheng J.-Zn, Zhao J.-W., Cai Sh.-M., Inokuchi H., Fujishima A., Liu Zh.-F. Electrochemical behaviour of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*. 1996. V. 12. N 11. P. 2843–2848. DOI: 10.1021/la950632c.
10. Komorsky-Lovric S., Lovric M. Measurements of red-ox kinetics of adsorbed azobenzene by a “quasireversible maximum” in square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. N 11. P. 1781–1785. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00097-X.
11. Wang A., Qu J., Liu H., Ge J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*. 2004. V. 55. N 9. P. 1189–1196. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.024.
12. Liu R.-H., Li W.-W., Sheng G.-P., Tong Zh.-H., Lam M. H.-W., Yu H.-Q. Self-driven bioelectrochemical mineralization of azobenzene by coupling cathodic reduction with anodic intermediate oxidation. *Electrochim. Acta*. 2015. V. 154. P. 294–299. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.063.
13. Martinez-Huitle C. A., Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. N 12. P. 1324–1340. DOI: 10.1039/B517632H.
14. Simond O., Schaller V., Comninellis Ch. Theoretical model of anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. N 13-14. P. 2009–2012. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)85475-8.
15. Scialdone O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surfaces. *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. N 26. P. 6140–6147. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.066.
16. Кузнецов В.В., Кладити С.Ю., Капустин Е.С., Колесников В.А. Анодная электрокристаллизация оксидов таллия и свинца, модифицированных соединениями молибдена(VI). *Теор. осн. хим. технол.* 2015. Т. 49. Вып. 3. С. 253–260. DOI: 10.1134/S0040579515030070.
17. Oturan M.A., Sires I., Oturan N., Perocheau S., Laborde J.-L., Trevin S. Sono-electro-Fenton process: A novel hydride technique for destruction of organic pollutants in water. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 624. N 1-2. P. 329–332. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.08.005.
18. Stergiopoulos D., Dermentzis K., Giannakoudakis P., Sotiropoulos S. Electrochemical decolorization and removal of Indigo Carmine textile dye from wastewater. *Global NEST Journal*. 2014. V. 16. N 3. P. 499–506.
19. Almomani F., Baranova E.A. Kinetic study of Electro-Fenton oxidation of azo-dyes on boron-doped diamond electrode. *Environ Technol.* 2013. V. 34. N 11. P. 1473-1479. DOI:10.1080/09593330.2012.758644.
20. Yue L., Guo J., Yang J., Lian J., Luo X., Wang X., Wang K., Wang L. Studies of electrochemical oxidation of Acid Orange II wastewater with cathodes modified by quinones. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 3. P. 752–758. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.003.
21. Томиллов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия. 1968. 592 с.
9. Yu H.-Zh., Wang Y.-Q., Cheng J.-Zn, Zhao J.-W., Cai Sh.-M., Inokuchi H., Fujishima A., Liu Zh.-F. Electrochemical behaviour of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Langmuir*. 1996. V. 12. N 11. P. 2843–2848. DOI: 10.1021/la950632c.
10. Komorsky-Lovric S., Lovric M. Measurements of red-ox kinetics of adsorbed azobenzene by a “quasireversible maximum” in square-wave voltammetry. *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. N 11. P. 1781–1785. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00097-X.
11. Wang A., Qu J., Liu H., Ge J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*. 2004. V. 55. N 9. P. 1189–1196. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.024.
12. Liu R.-H., Li W.-W., Sheng G.-P., Tong Zh.-H., Lam M. H.-W., Yu H.-Q. Self-driven bioelectrochemical mineralization of azobenzene by coupling cathodic reduction with anodic intermediate oxidation. *Electrochim. Acta*. 2015. V. 154. P. 294–299. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.063.
13. Martinez-Huitle C. A., Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. N 12. P. 1324–1340. DOI: 10.1039/B517632H.
14. Simond O., Schaller V., Comninellis Ch. Theoretical model of anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta*. 1997. V. 42. N 13-14. P. 2009–2012. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)85475-8.
15. Scialdone O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surfaces. *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. N 26. P. 6140–6147. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.066.
16. Kuznetsov V.V., Kladiiti S.Yu., Kapustin E.S., Kolesnikov V.A. Anodic crystallization of thallium and lead oxides modified by Mo(VI) species. *Teor. Osnovy Khim. Tekhnol.* 2015. V. 49. N 3. P. 239–245. DOI: 10.1134/S0040579515030070 (in Russian).
17. Oturan M.A., Sires I., Oturan N., Perocheau S., Laborde J.-L., Trevin S. Sono-electro-Fenton process: A novel hydride technique for destruction of organic pollutants in water. *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 624. N 1-2. P. 329–332. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.08.005.
18. Stergiopoulos D., Dermentzis K., Giannakoudakis P., Sotiropoulos S. Electrochemical decolorization and removal of Indigo Carmine textile dye from wastewater. *Global NEST Journal*. 2014. V. 16. N 3. P. 499–506.
19. Almomani F., Baranova E.A. Kinetic study of Electro-Fenton oxidation of azo-dyes on boron-doped diamond electrode. *Environ Technol.* 2013. V. 34. N 11. P. 1473-1479. DOI:10.1080/09593330.2012.758644.
20. Yue L., Guo J., Yang J., Lian J., Luo X., Wang X., Wang K., Wang L. Studies of electrochemical oxidation of Acid Orange II wastewater with cathodes modified by quinones. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. N 3. P. 752–758. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.003.
21. Tomilov A.P., Mairanovskiy S.G., Fioшин M.Ya., Smirnov V.A. Electrochemistry of organic compounds. L.: Khimiya. 1968. 592 с.

22. **Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra R., Garcia-Segura S., Brillas E., Peralta-Hernández J.M.** Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 2. P. 571–579. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.010.
23. **Кипер Р.А.** Физико-химические свойства веществ. Справочник по химии. Хабаровск. 2013. С. 15. (требуемое данное), 1016 с.
24. **Holcapek M., Volna K., Vanerkova D.** Effect of functional groups on fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 75. N 1. P. 156–165. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.040.
25. **Sadler J.L., Bard A.J.** The electrochemical reduction of azo compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. N 8. P. 1979–1989. DOI: 10.1021/ja01010a010.
26. **Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu. Filatova E.A., Kolesnikov A.V.** Electrochemical behavior of manganese and molybdenum anodes in chloride and sulfate-containing solutions. *Mendeleev Communications* 2014. V. 24. N 6. P. 365–367. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.019.
27. Toxicological Profile for Benzidine. U.S. Department of Health and Human Services. 2001.
22. **Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra R., Garcia-Segura S., Brillas E., Peralta-Hernández J.M.** Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. N 2. P. 571–579. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.010.
23. **Kiper R.A.** Physico-chemical properties of substances. Handbook on Chemistry. Khabarovsk. 2013. 1016 p. (in Russian).
24. **Holcapek M., Volna K., Vanerkova D.** Effect of functional groups on fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra. *Dyes and Pigments.* 2007. V. 75. N 1. P. 156–165. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.040.
25. **Sadler J.L., Bard A.J.** The electrochemical reduction of azo compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. N 8. P. 1979–1989. DOI: 10.1021/ja01010a010.
26. **Kuznetsov V.V., Kladiti S.Yu. Filatova E.A., Kolesnikov A.V.** Electrochemical behavior of manganese and molybdenum anodes in chloride and sulfate-containing solutions. *Mendeleev Communications* 2014. V. 24. N 6. P. 365–367. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.019.
27. Toxicological Profile for Benzidine. U.S. Department of Health and Human Services. 2001.

*Поступила в редакцию 27.06.2016
Принята к опубликованию 31.10.2016*

*Received 27.06.2016
Accepted 31.10.2016*