

А. Ф. Дресвянников, А. В. Желовицкая

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ
В КОАКСИАЛЬНОМ БЕЗДИАФРАГМЕННОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Ключевые слова: коаксиальный электрохимический реактор, не прямое электрохимическое окисление, натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота, циклическая вольтамперометрия.

Предложен способ непрямого электрохимического окисления ароматического соединения – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота в коаксиальном электрохимическом реакторе. Результаты циклической вольтамперометрии подтвердили возможность реализации процесса деструкции органического ингредиента в результате взаимодействия с электрогенерированными метастабильными продуктами

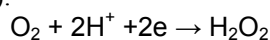
Keywords: diaphragmless coaxial electrochemical reactor, indirect electrochemical oxidation, 3,4-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium salt, cyclic voltammetry.

Method indirect electrochemical oxidation of 3,4-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid sodium salt in a coaxial electrochemical reactor has been proposed. Results of cyclic voltammetry confirm the destruction of organics ingredients.

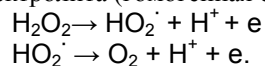
Введение

Согласно литературным источникам ароматические органические соединения содержатся в сточных водах производства и потребления красителей [1]. Характерной особенностью таких вод является содержание в их составе трудноокисляемых и токсичных компонентов, что оценивается высокими значениями химического потребления кислорода и общего органического углерода.

Существующие методы химической и биологической очистки не приводят к полной деструкции органического вещества. По некоторым данным [1] удобными для практической реализации являются технологии, в основе которых лежит использование сильных окислителей (например, пероксида водорода, озона, хлора). Для достижения полной деструкции органических веществ предлагается использовать также электрохимические методы генерирования сильных окислителей [2,3]. На сегодняшний день они считаются перспективными вследствие компактности, простоты автоматизации и управления процессом; отсутствием осадков; в очищаемую воду не вносятся дополнительные загрязнения; характерно глубокое превращение сложных органических молекул под действием метастабильных окислителей с образованием простых соединений, что делает процесс более эффективным [1]. На основе анализа литературных данных электрохимические методы подразделяют на две категории, классифицируемые как прямой и не прямой электролиз [2]. При прямом электролизе органические загрязнители удаляются за счет прямого окисления на аноде, или в результате химической реакции с адсорбированными на электродной поверхности продуктами электродного процесса. Методы непрямого электроокисления заключаются, например, в электрохимической генерации на катоде пероксида водорода или метастабильных радикалов в результате электродной реакции с участием кислорода (гетерогенная стадия):



и последующих химических реакциях интермедиатов ($\text{HO}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$) с органическими субстратами в объеме электролита (гомогенная стадия):



В отличие от прямого электрохимического окисления органических субстратов, в котором практически всегда существуют проблемы коррозионной стойкости электродных материалов, термодинамической устойчивости водных растворов электролитов и осмоления продуктов на поверхности электродов, при не прямом окислении подобные проблемы не возникают. Это обусловлено тем, что процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции реализуются в гомогенной среде [4].

При реализации электрохимического процесса генерирования окисляющих агентов в случае непрямого электролиза существенным является выбор конфигурации электролизера. В обычных электрохимических реакторах с пористой диафрагмой и плоскопараллельными вертикальными электродами для электросинтеза окислительного агента, кислород, образующийся на аноде, переносится к катоду, что сопряжено с весьма ощутимыми энергетическими и материальными потерями [5]. Кроме того, в процессе электролиза поры диафрагмы забиваются малорастворимыми соединениями – побочными продуктами электролиза, что приводит в дальнейшем к росту сопротивления. В этой связи целесообразно реализовать процесс деструкции органических соединений в бездиафрагменном электролизере, в частности с цилиндрическим коаксиальным расположением электродов [6]. Выбор данной конфигурации электролизера объясняется более симметричным распределением электрического поля и существенной разницей, на 2-3 порядка, площадей катода и анода. Ток электролиза при этом близок к предельным токам массообмена [6]. Изменение геометрических характеристик поверхностей электродов и соотношения последних позволяет

управлять удельной скоростью электрохимических процессов на электродах вплоть до незначимой величины (неполяризуемый электрод) и реализовывать различные механизмы электро- и массопереноса. При наличии фонового электролита, ионы которого присутствуют в избытке по сравнению с веществами, участвующими в электродных реакциях, можно пренебречь миграцией в электрическом поле. В этом случае массоперенос будет определяться конвективной диффузией [6]. Микроконвективное перемешивание жидкости вызвано ростом и отрывом газовых пузырьков в непосредственной близости к поверхности электрода. В процессе электролиза градиент концентрации носителей заряда уменьшается и диффузионный ток ослабевает. В то же время усиливается тепловая конвекция, вызванная разогревом раствора вблизи центрального электрода. Тепловые конвекционные потоки, оттесняющие продукты электролиза от катода, направлены по торообразной траектории от центра к периферии. Воздействие электрического поля высокой напряженности на центральном электроде оказывает также непосредственное влияние на раствор, что способствует генерированию реакционно-способных радикалов: $\text{HO}_2^{\cdot}$, $\text{OH}^{\cdot}$ и их дальнейшую способность вызывать деструкцию молекул органических соединений вплоть до CO_2 и H_2O .

Немаловажным аспектом выбора процесса электрохимического непрямого окисления органических соединений является экономическая целесообразность, с которой связана стоимость материала используемых электродов. Материалом катода может служить графит, углеродный войлок, нержавеющая сталь, сетчатый стеклянный углерод, платина [2-4]. В процессах электрохимической деструкции органических красителей высокое перенапряжение выделения водорода сказывается на увеличении непроизводительно расходуемой электроэнергии [1]. В технологии водоочистки практическое развитие и промышленное применение получили титановые аноды, покрытые активным слоем из смешанных изоморфных оксидов TiO_2 и RuO_2 (аноды ОРТА). Целесообразно также использовать катод из высоколегированной нержавеющей стали, обладающий небольшим перенапряжением выделения водорода, альтернативой которому является только платиновый электрод.

Экспериментальная часть

Таким образом, процесс непрямого окисления ароматических соединений предложено реализовать в коаксиальном электрохимическом реакторе благодаря гидродинамическому режиму, реализуемому, прежде всего за счет его геометрической конфигурации, что позволяет обеспечивать перемешивание во всем объеме электролизера и увеличивает равновероятный доступ электрогенерируемого реагента ко всем точкам объема. В качестве материала катода выбраны: платина и сталь X18H10T, а анода – ОРТА. Объектом исследования являлся имитат сточной воды, представляющий собой водный раствор ароматического соединения, относящегося к

классу кислотных красителей – натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (рис.1). Выбор этого соединения определяется его принадлежностью к широкому классу кислотных антрахиноновых красителей – производных антрахинона: оксиантрахиноновый ряд. Соединения этого класса веществ используют в промышленности для окрашивания преимущественно шерсти, шелка, кожи, меховых овчин и полиамидных волокон [1].

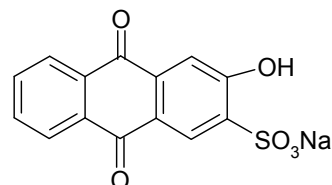


Рис. 1 - Структурная формула натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты

Для исследования процесса электрохимического генерирования окислительных агентов, снимали циклические вольтамперные кривые (ЦВА) на платиновом и стальном (X18H10T) электродах в водном растворе NaOH при различных его концентрациях. В случае платинового электрода предельный потенциал развертки в катодном направлении составлял - 2.0 В, а в анодном - +2.0 В. Аналогичным образом осуществляли развертку потенциала в случае электрода из высоколегированной стали. Потенциалы катода и анода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода (ХСЭ) и пересчитывали относительно нормального водородного электрода.

Результаты и обсуждения

Анализ циклических вольтамперограмм (рис. 2, 3) на платиновом и стальном (X18H10T) электродах в растворах NaOH с концентрацией 0.01 М выявил характерные анодные и катодные пики токов.

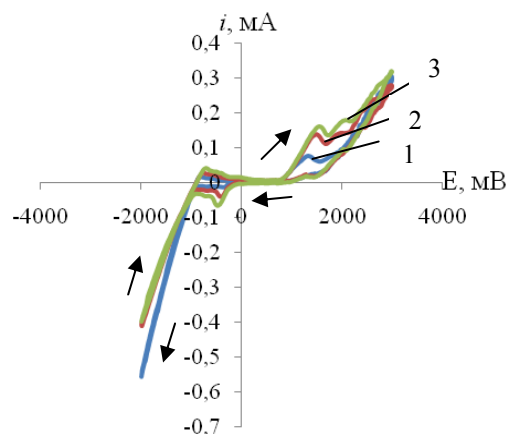


Рис. 2- Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в 0.01 М растворе NaOH (1 – 10 мВ/с, 2 – 50 мВ/с, 3 – 100 мВ/с)

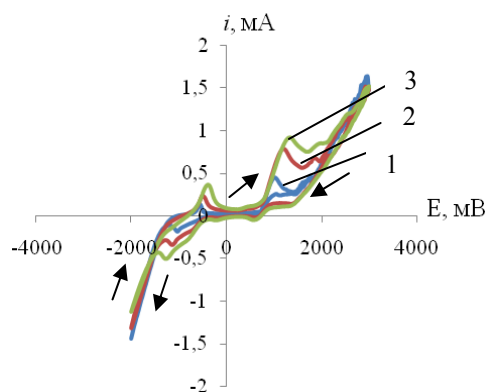


Рис. 3 - Циклическая вольтамперограмма стального электрода (X18H10T) в 0.01 M растворе NaOH (1 – 10 мВ/с, 2 – 50 мВ/с, 3 – 100 мВ/с)

Установлено, что в случае стального электрода катодный пик тока ($i_{\text{пк}}$) относительно анодного пика тока ($i_{\text{па}}$) смещен в более отрицательную область, тогда как на платиновом электроде катодный пик тока ($i_{\text{пк}}$) относительно анодного пика тока ($i_{\text{па}}$) смещен в более положительную область.

На обоих электродах наблюдается выделение водорода в диапазоне потенциалов:

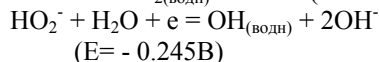
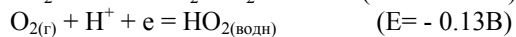
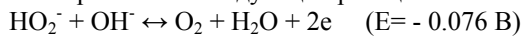
Платина: $E_{\text{к}} = -0.778 \div -1.778$ В (0.01 M NaOH)

Сталь: $E_{\text{к}} = -1.278 \div -1.778$ В (0.01M NaOH)

Увеличение концентрации NaOH при скорости развертки 100 мВ/с сохраняет величину потенциалов окисления и восстановления ($E_{\text{Ох}}$ и E_{Red}) катодной области и величину потенциала окисления анодной области постоянной.

Обобщая полученные результаты, была выделена характерная область потенциалов для платинового электрода: при катодного пике тока она составила $-0.08 \div -0.28$ В, в случае анодных пиков тока: $-0.68 \div -0.48$ В.

В соответствии с данными исследований [5] можно предположить, что на платиновом электроде имеет место протекание следующих реакций:



Таким образом, на электроде реализуются процессы с участием воды, которые в свою очередь приводят к образованию пероксида, пергидроксильных, гидроксильных ионов и радикалов. Эти метастабильные продукты, оттесненные конвективным потоком от центрального электрода, перемещаются в объем раствора и вступают в реакцию с органическими ингредиентами.

Для обоснования возможности протекания окислительного процесса в объеме электролизера были проведены эксперименты с фоновым раствором NaOH и раствором, содержащим натриевую соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновую-2 кислоту. Как пока-

зывают циклические вольтамперограммы рис. 4, анодный пик тока ($i_{\text{па}} = +0.07 \text{ мА}$) и катодный пик тока ($i_{\text{пк}} = -0.06 \text{ мА}$) совпадают с анодным и катодными пиками токов в случае чистого раствора гидроксида натрия (рис. 2). Этот факт подтверждает отсутствие электродных процессов с участием натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты, а также возможность реализации на электроде процессов с образованием окислительных частиц вида $\text{O}_{2(\text{водн})}$, HO_2^- и OH^- . При потенциале -0.48 В ($i_{\text{па}} = +0.07 \text{ мА}$) реализуется процесс восстановления адсорбированного водорода. Также как и в случае чистого раствора гидроксида натрия (рис. 2) в диапазоне потенциалов катодной области ($E = -0.68 \div -1.77 \text{ В}$) наблюдается рост тока, соответствующий выделению водорода (рис. 4).

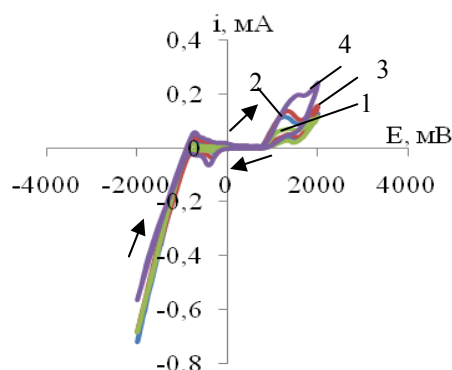


Рис. 4 - Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в водном растворе 0.01M NaOH + натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (0.01 г/л) при скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100

Выводы

Аутентичность кривых циклической вольтамперометрии и их корреляция с литературными данными свидетельствует о протекании электродных реакций с участием воды и возможности образования окислительных частиц вида $\text{O}_{2(\text{водн})}$, HO_2^- и OH^- .

Поскольку превращения органических веществ на электродах коаксиального электрохимического реактора не происходит, а реализуются электродные процессы с участием воды, можно заключить, что имеет место процесс непрямого окисления органических веществ электрогенерированными метастабильными продуктами.

Литература

- [1]. И.Г. Красноборождко Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Л.: Химия, Ленинград. отд-ние, 1988. 192с.
- [2]. J.A. Garrido, E. Brillas, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, R.M. Rodriguez // Portugaliae Electrochimica Acta, 25, 19-41 (2007).

[3]. M.A. Oturan, E. Brillas // *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 1-18 (2007).
[4]. В.Л. Корниенко, Г.А. Колягин // *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*, XLIX, 5, с.129-136 (2005).

[5]. N. Gupta, C. Oloman // *J. Appl. Electrochem*, 34, 8-18 (2005).
[6]. А.Ф. Дресвянников, С.Ю. Ситников, Ф.Н. Дресвянников // *Вестник Казанского технолог. универ-та*, 1-2, 314–321 (2002).

© **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **А. В. Желовицкая** – ст. препод. КНИТУ-КАИ.