

POLYMER-MODIFIED COPPER CATALYSTS ON CARBON-CONTAINING SUPPORT FOR REACTIONS OF H₂O₂ DECOMPOSITION AND CYCLOHEXANE OXIDATION

S. Auezkhanova, K.A. Altynbekova, S. Efremova *, J. Kadysheva **, A.K. Zharmagambetova

Polymer-copper catalysts supported on a carbon-containing sorbent (CS), obtained by rice husk pyrolysis have been studied in the reactions of hydrogen peroxide decomposition and cyclohexane oxidation by hydrogen peroxide at 40°C and atmospheric pressure. The effect of the polymer nature on the activity of the developed catalysts have been shown. Polyhexamethyleneguanidine (PHMG) was an optimal modifier for the developed catalysts. The calculated number of catalytic cycles (TON) for 7% Cu-PGMG/CS was 450.

УДК 541.13

ПРИМЕНЕНИЕ КУСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Башов, А.Е. Конурбаев, Н.С. Иванов, Т. Гаипов

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г.Алматы, Республика Казахстан, E-mail: ioce.kz@gmail.com.

В данной статье приводятся результаты исследований, посвященных разработке электрохимических способов обезвреживания фенолсодержащих сточных вод в стационарном и проточном режиме. Показано, что применение кусковых электродов позволяет провести деструкцию органических примесей, содержащихся в сточных водах. Установлены параметры процесса электрохимического окисления фенола.

Органические соединения ароматического ряда (фенол, анилин, азокрасители) являются одними из наиболее токсичных и биологически устойчивых загрязнителей сточных вод, оказывающих на окружающую среду комплексное негативное воздействие и имеющих низкие значения предельно-допустимых концентраций для сброса. Присутствие их в сточных водах характерно для большинства таких отраслей промышленности, как химическая, коксо- и нефтехимическая, текстильная.

В настоящее время для удаления фенола из сточных и природных вод применяют экстракцию, адсорбцию, электрохимические способы, химическое и радиационное окисление, биологическую очистку.

Электрохимические способы наиболее перспективны для очистки от органических примесей различного состава, так как при этом, как правило, не изменяется солевой состав очищенной воды, осадок не образуется или образуется в небольшом количестве. Установки характеризуются высокой производительностью, достаточно компактны, процессы управления автоматизированы.

Известные электрохимические методы можно разделить на метод прямого окисления (окисление на аноде) [1, 2], метод непрямого окисления (окисление перекисью водорода и активными формами кислорода (АФК) – OH^\cdot , HO_2^\cdot , HO_2^- , синтезируемыми на катоде в результате восстановления кислорода) и комбинированный метод [3-9].

Применение электрохимических методов для обезвреживания сточных вод, содержащих органические соединения, известно давно. Недостатком их пока остается относительно высокий расход электроэнергии. Кроме этого, полезное применение, в основном, нашел только анодный процесс.

В последние годы возник существенный интерес к развитию эффективных деструктивных электрохимических технологий, позволяющих полезно использовать оба электродных процесса за счет одновременного использования анодного окисления органических соединений и их непрямого окисления продуктами катодного восстановления кислорода (OH^\cdot , HO_2^\cdot , HO_2^- , и др.), обладающих высокой окислительной активностью. Поскольку при атмосферном давлении катодное восстановление кислорода протекает с низким выходом по току, перспективным является проведение процесса при повышенном давлении. Преимущества электролиза под давлением перед процессом при атмосферном давлении известны. В этом случае снижаются потери электроэнергии за счет уменьшения газонаполнения и открываются новые возможности для проведения процесса с участием газообразного кислорода, растворимость которого при повышенных давлениях возрастает.

Однако процессы, проводимые при повышенных давлениях, имеют свои недостатки, которые сопряжены со сложностью оборудования, усилением требований к технике безопасности и т.д.

Следовательно, необходимо изыскивать другие способы повышения эффективности электродных процессов, проводимых при атмосферном давлении. В этой связи считаем целесообразным повысить эффективность процессов окисления за счет увеличения рабочей поверхности электродов. Целью нашей работы является окисление органических примесей на кусковых электродах с развитой поверхностью.

Устройство для электрохимической очистки сточных вод состоит из электроизоляционного корпуса, электродов (анод и катод), установленных в корпусе. В корпус устанавливаются перфорированные перегородки с отверстиями, которые заполняются гранулированным электродным углеродным материалом. Токоподводящие электроды отделены друг от друга изолирующими перегородками, представляющими решетчатую форму. Компактный катод расположен между перегородками засыпки (рис. 1). Благодаря изолирующему промежутку между засыпкой и катодным электродом обеспечивается возникновение электролитического процесса, при котором на катоде будет выделяться водород, а в засыпке - атомарный кислород, окисляющий вредные примеси, адсорбируемые углеродной засыпкой. Благодаря медленному протеканию электролитического процесса пузырьки водорода и кислорода будут отрываться и подниматься вверх, что обеспечит хорошую флотацию, а атомы кислорода не будут сразу объединяться в молекулы, успевая окислить вредные примеси. При этом образование атомарного кислорода и окислительные процессы будут происходить по всему активному слою засыпки, а не в отдельных ее местах, как при образовании микродуг. Все это обеспечивает интенсивное окисление вредных примесей и тем самым улучшает качество очистки, позволяя, в частности, избавляться от вредных водорастворимых примесей, разрушать изолирующую пленку органических веществ, образуемую на частицах засыпки органическими веществами, нерастворимых в воде, и др.

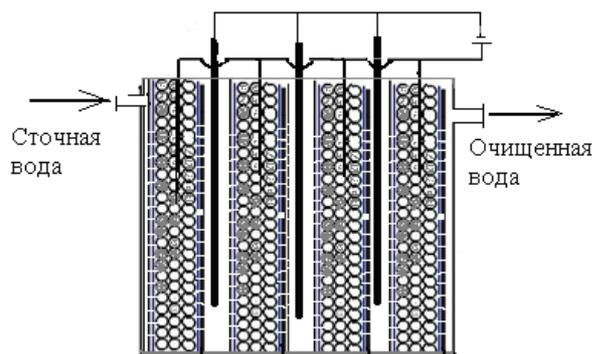


Рисунок 1 – Электролизер с кусковыми электродами

На сегодняшний день имеется большое число работ, посвященных электрохимическому окислению фенола, однако основной упор делается не на прямое окисление фенола, а на реагентное, в частности, очень популярна перекись водорода, которая является дорогостоящим реактивом. При прямом окислении сложно добиться глубокой очистки вследствие маленькой площади контакта раствора с электродом, увеличение этого показателя неизбежно ведет к увеличению габаритных размеров конечной установки. Применение кусковых электродов решает обе проблемы, а использование импульсного тока существенно снижает напряжение и позволяет обходиться без выпрямителя.

Проводилось исследование модельных растворов, содержащих: фенол – 10-50 мг/л и сульфат натрия – 0,25-2,0 г/л. Концентрация фенола определялась фотометрическим методом.

Исследовано влияние плотности тока на анодных кусковых электродах на степень электрохимической деструкции фенола. До плотности тока 120 А/м^2 наблюдается линейный рост степени очистки (рис. 2). Сила тока составляла 2А, для упрощения расчетов плотность тока рассчитывалась не на объемную площадь, а на площадь поверхности приграничных электродов. При продолжительности электролиза, равной 10 мин., степень очистки при плотности тока, равной 120 А/м^2 составила более 90 %.

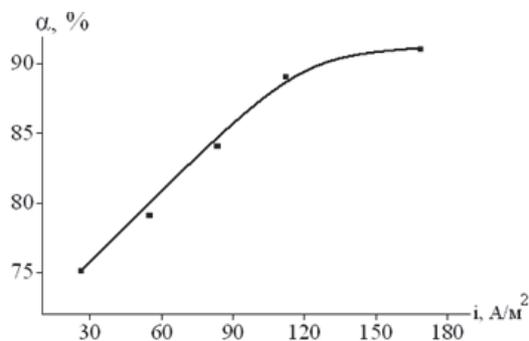
Нами также исследовалось электрохимическое обезвреживание моделированного фенолсодержащего раствора с использованием классической схемы подключения электродов. В качестве катода использовали три железных электрода, а анода - четыре блока кусковых графитовых

электродов. При этом степень очистки сточной воды от фенола достигает 96% при продолжительности электролиза – 10 мин., силе тока – 0,8-1,0 А, а максимальная степень очистки, равная 95,8% достигнута при продолжительности электролиза – 20 минут. Электролизная очистка в присутствии ионов сульфида и нефтепродуктов в сточной воде не влияет на степень очистки от фенола. Электролиз в проточном режиме уменьшает степень очистки до 65% при скорости потока – 50 мл/мин.

Как видно из рисунка 3, после 15 минут электролиза степень очистки практически не меняется, что связано с резким уменьшением концентрации фенола в растворе в первые 10 минут, следовательно, при данных условиях очистки полная деструкция фенола будет достигнута по истечении длительного времени и практичнее остаточную концентрацию уменьшить другими методами.

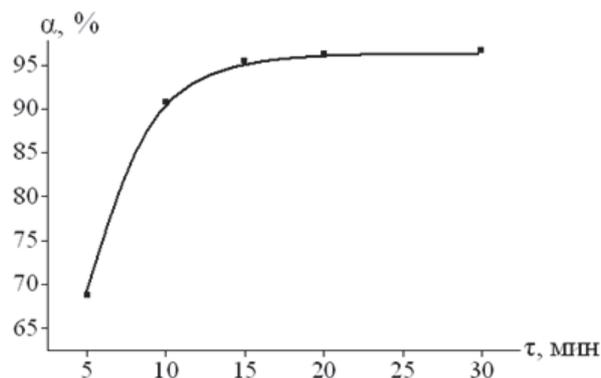
Исследовано влияние начальной концентрации фенола на степень очистки при прочих равных условиях. Как показано на рис.4, как и следовало ожидать, с повышением исходного содержания фенола в модельных растворах снижается степень очистки.

Поскольку в качестве фона был выбран сульфат натрия, необходимо было изучить и его влияние на изучаемый процесс. Концентрация фона менялась в диапазоне 0,25-2,0 г/л, и как видно из рисунка 5, увеличение концентрации соли снижает эффективность процесса, однако при этом закономерно снижается напряжение между электродами.



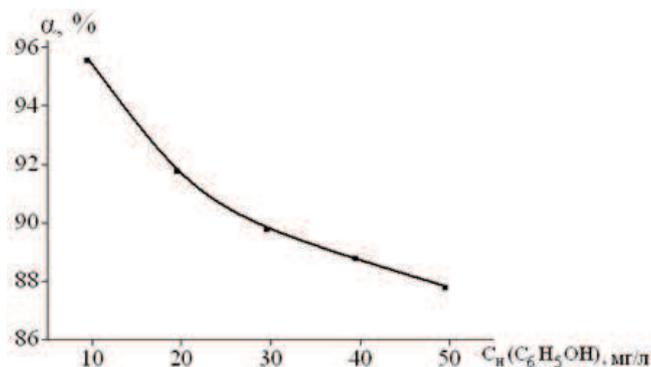
$C(C_6H_5OH)=50$ мг/л, $[Na_2SO_4]=1$ г/л, $\tau=10$ мин

Рисунок 2 – Степень очистки от фенола при разных плотностях тока



$C(C_6H_5OH)=50$ мг/л, $[Na_2SO_4]=1$ г/л, $i=120$ А/м²

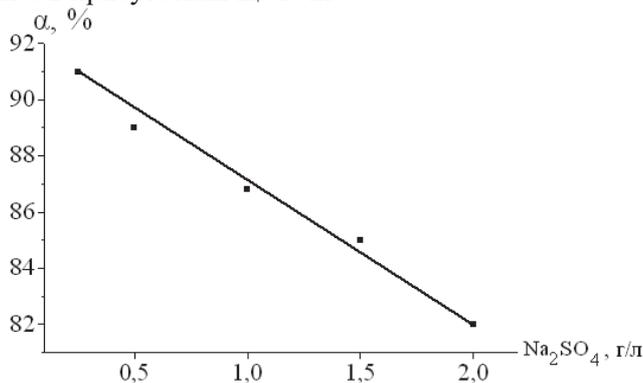
Рисунок 3 – Влияние продолжительности электролиза на степень очистки от фенола



$\tau=10$ мин, $[Na_2SO_4]=1$ г/л, $i=120$ А/м²

Рисунок 4 – Влияние значений начальных концентрации фенола на степень очистки

Также при очистке сточных вод необходимо контролировать еще один важный показатель – рН. Водные растворы фенолов имеют кислую реакцию, в частности, при концентрации фенола 50 мг/л рН составлял 5,5. Установлено, что после электролиза в течение 10 минут рН дополнительно смещается в кислую сторону до 3,3. Для корректировки кислотности изучено влияние концентрации гидроксида натрия в интервале 50 – 300 мг/л. В таблице 1 приведены значения рН растворов после электролиза в присутствии щелочи.

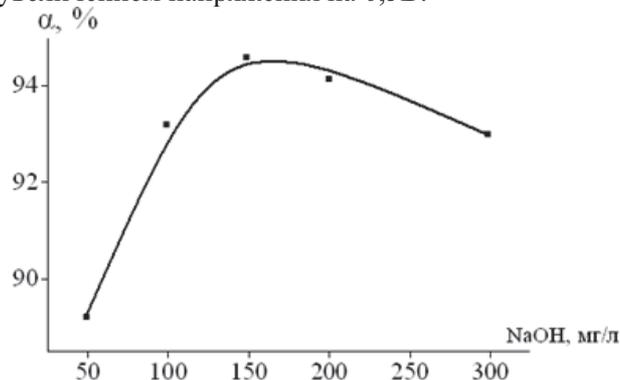


$\tau=15$ мин, $C(C_6H_5OH)=50$ мг/л, $i=120$ А/м²

Рисунок 5 – Влияние концентрации сульфата натрия на степень очистки сточной воды от фенола
Таблица 1 – Влияние концентрации гидроксида натрия на рН растворов после электролиза

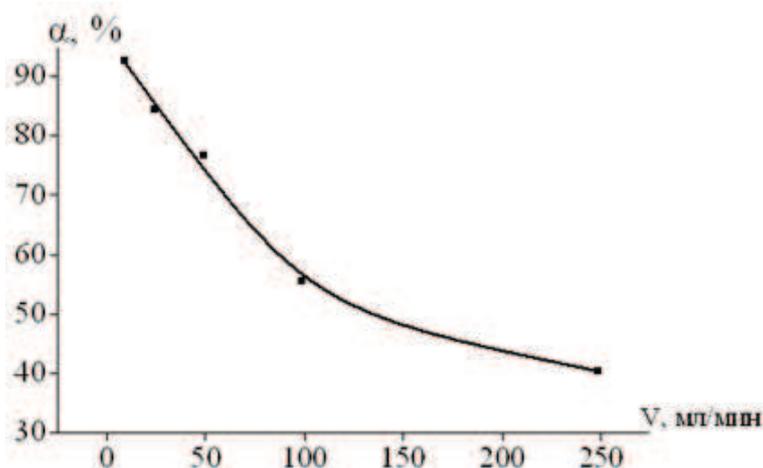
NaOH, мг/л	50	100	150	200	300
рН	5,6	6,3	6,4	6,6	6,8
Примечание: $\tau=15$ мин, $C(C_6H_5OH)=50$ мг/л, $i=115$ А/м ²					

При этом, как показано на рисунке 6, также происходило незначительное изменение степени очистки, а процесс сопровождался увеличением напряжения на 0,5В.



$\tau=15$ мин, $C(C_6H_5OH)=50$ мг/л, $i=120$ А/м², $[Na_2SO_4]=1$ г/л

Рисунок 6 – Влияние концентрации гидроксида натрия на степень очистки от фенола



$C(C_6H_5OH)=50$ мг/л, $i=120$ А/м², $[Na_2SO_4]=1$ г/л

Рисунок 7 – Влияние скорости потока раствора на степень очистки от фенола

Также процесс очистки от фенола проводился на проточной установке объемом 1,5 л из 9 секций и накопительной камеры объемом 75 мл. Дополнительно электродные пространства разделяли непроницаемыми перегородками, чтобы обеспечить протекание электролита полностью через камеры электролизера, а не сквозь них. Количество пропущенного модельного раствора составляло 1 л. Как видно из рисунка 7, с увеличением скорости потока степень очистки закономерно уменьшается.

Таким образом, нами исследован процесс электрохимического обезвреживания фенолсодержащего раствора в стационарном и проточном режиме. Показано, что применение кусковых электродов позволяет провести деструкцию органических примесей, а именно фенола, содержащегося в сточных водах. Установлены параметры процесса электрохимического окисления фенола.

Литература

1. Andreescu S., Andreescu D., Sadik O. A. A new electrocatalytic mechanism for the oxidation of phenols at platinum electrodes. *Electrochemistry Communications*, 5, 681-688, 2003.
2. Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere*, 58, pp. 1049-1070, 2005.
3. Корниенко Г. В., Чаенко Н. В., Максимов Н. Г., Корниенко В. Л., Варнин В. П. Электрохимическое окисление фенола на допированном бором алмазном электроде. // *Электрохимия*. 2011. Т. 47, №2 С. 240-245.
4. Волгина Т. Н., Кукурина О. С., Новиков В. Т. Исследование деструкции фенола окислительным способом. // *Химия в интересах устойчивого развития* №13 (2005) С. 41–44.
5. Желовицкая А. В., Ермолаева Е. А., Дресвянников А. Ф. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2004. №6, С.211-229.
6. Корниенко В. Л., Колягин Г.А. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах. *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.В. Менделеева*, 2005, Т. XLIX, №5, С. 129-136.
7. Bremner, D. H., Burgess A. E., Houllmare, D., Namkung K-C. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, pp.15-19, 2006.
8. Kavitha V., Palanivelu K. The role of ferrous in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55, pp. 1235-1243, 2004.
9. Maciel R., Sant-Anna G. L. J., Dezotii M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 57, pp. 711-719, 2004.

АҒЫЗЫНДЫ СУЛАРДЫ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДАН ТАЗАРТУ ҮШІН ТҮЙІРШІКТІ ЭЛЕКТРОДТАРДЫ ПАЙДАЛАНУ

А. Баешов, А.Е. Конурбаев, Н.С. Иванов, Т. Гаипов

Мақалада құрамында фенол бар ағызынды суларды электрохимиялық залалсыздандыру тәсілдері зерттелініп, фенолдың тотығу параметрлері келтірілген. Түйіршікті электродтарды қолдану арқылы

ағызынды су құрамындағы органикалық қосылыстардың құрылысын бұзуға болатындығы көрсетілген және түйіршікті электродтарды практикада қолдануға болатындығы келтірілген.

USE THE LUMPY ELECTRODES FOR SEWAGE CLEAR FROM ORGANIC COMPOUNDS

A. Baeshov, A.E. Konurbaev, N.S. Ivanov, T. Gaipov

Electrochemical research a neutralisation phenol containing sewage in a stationary and flowing mode to given in article. Parametres of electrochemical oxidation of phenol are established. Uses of lumpy electrodes allows to spend destruction the organic compounds containing in sewage, so these method with application of lumpy electrodes it is possible to carry out in practice.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

М.И. Байкенов, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Е.В. Кочегина, З.С. Халикова, А.Б. Каримова

Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда

В работе представлены результаты расчета диаграммы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Определены области устойчивости арсената висмута. Показано, что данное соединение стабильно в обширных пределах.

Термодинамические предпосылки позволяют определить вероятность осуществления, условия проведения процесса. Термодинамический анализ взаимодействий в водных растворах можно провести с использованием расчета и построения диаграммы Е-рН.

Поведение ионов висмута в сложных системах плохо изучено, в связи с этим нами рассчитана и построена диаграмма Е-рН системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Расчеты проведены на основании диаграмм Е-рН для систем $\text{As-H}_2\text{O}$, $\text{Bi-H}_2\text{O}$ авторов /1-5/.

Впервые рассчитана и построена диаграмма Е-рН при 25°C и давлении 1 атм системы арсенат висмута-вода (в соответствии с таблицей 1 и рисунком 1). Номера линий на диаграмме Е-рН соответствуют номерам химических электродных уравнений (в соответствии с таблицей 1).

Согласно диаграмме Е-рН системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ определены области существования твёрдого арсената висмута.

Таблица 1

Уравнения реакций и расчетные уравнения межфазных переходов соединений висмута и мышьяка для системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

№	Уравнение химической реакции	Уравнение электродной реакции
1	$2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{O}_{2(г)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 4\text{e}$	$E = 1,23 - 0,059\text{pH}$; при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм.
2	$\text{H}_{2(г)} = 2\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = -0,059/2 \lg P_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}$; При $P_{\text{H}_2} = 1$ атм.
3	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + 3\text{H}^+_{(ж)} + 3\text{e}$	$E = 0,23 + 0,0197 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059\text{pH}$
4	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 9,2 - \text{pH}$; $\text{pH} = 9,2$
5	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(ж)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 4\text{e}$	$E = 0,32 + 0,0147 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_3^-] - 0,059\text{pH}$
6	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(ж)} = \text{HAsO}_3^{2-}_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{HAsO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]} = 10,9 - \text{pH}$; $\text{pH} = 10,9$
7	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HAsO}_3^{2-}_{(ж)} + 5\text{H}^+_{(ж)} + 3\text{e}$	$E = 0,65 + 0,0197 \lg [\text{HAsO}_3^{2-}] - 0,098\text{pH}$
8	$\text{HAsO}_3^{2-}_{(ж)} = \text{AsO}_3^{3-}_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{AsO}_3^{3-}]}{[\text{HAsO}_3^{2-}]} = 13,45 - \text{pH}$; $\text{pH} = 13,45$
9	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{AsO}_3^{3-}_{(ж)} + 6\text{H}^+_{(ж)} + 3\text{e}$	$E = 0,91 + 0,0197 \lg [\text{AsO}_3^{3-}] - 0,118\text{pH}$
10	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_3\text{AsO}_{4(ж)} + 2\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,59 + 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_4] - 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059\text{pH}$
11	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 2,2 - \text{pH}$; $\text{pH} = 2,2$
12	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(ж)} + 3\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,65 + 0,0295 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,0885\text{pH}$
13	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(ж)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 7,0 - \text{pH}$; $\text{pH} = 7,0$
14	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(ж)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,88 + 0,0295 \lg [\text{HAsO}_4^{2-}] - 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,118\text{pH}$
15	$\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}_{(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(ж)} + 3\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,57 + 0,0295 \lg [\text{HAsO}_4^{2-}] - 0,0295 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}] -$