

ДХАН Мохамад Зафер

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ
ФОРМАЛЬДЕГИДА**

Специальность 03.02.08 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном
учреждении высшего профессионального образования
“Ивановский государственный химико-технологический университет”
на кафедре «Промышленной экологии»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент Царев Юрий Валерьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Базанов Михаил Иванович,
Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново)

кандидат химических наук, доцент Новиков Василий Тимофеевич,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва)

Ведущая организация:

Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль

Защита состоится « 21 » ноября 2011 г. в 10⁰⁰ часов в аудитории Г 205
на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
Д 212.063.02 в Ивановском государственном химико-технологическом университе-
те по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государствен-
ного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.
Энгельса, 10.

Автореферат разослан « 19 » октября 2011 г.

Ученый секретарь

совета



д.т.н., доцент Гришина Е.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В Государственном докладе «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2008 году», подготовленном Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации, во II разделе которого дается оценка качества поверхностных вод, отмечается, что по такому токсиканту, как формальдегид, для некоторых рек уровень загрязнения составляет 1,4 ПДК. Учитывая то, что данное соединение внесено в список веществ, представляющих канцерогенную опасность для человека (СанПиН 1.2.2353-08 «Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности»), то актуальность разработки новых методов очистки, направленных на снижение мощности выбросов и сбросов в окружающую среду формальдегида не оставляет сомнения. Формальдегид используется и образуется в разнообразных процессах, реализуемых в химической, текстильной, нефтехимической промышленности и, в конечном счете, может со сточными водами попадать в окружающую среду.

Очистку сточных вод от формальдегида можно осуществлять многими методами, причём все они обладают различными достоинствами и недостатками, имеют разнообразные ограничения, а также отличаются по своей эколого-экономической эффективности. В зависимости от концентрации органических веществ в сточных водах, типа используемого окислителя процессы очистки могут быть объединены в 3 основные группы:

- 1) сжигание ($XPK > 100$ г/л);
- 2) жидкофазное окисление (15 г/л $< XPK < 50$ г/л);
- 3) окисление с использованием жестких окислителей ($XPK < 5$ г/л).

Технология электрохимического окисления загрязнителей в сточных водах применима для обработки разбавленных сточных вод с $XPK < 5$ г/л, и конкурирует с процессом очистки сточной воды с использованием жестких окислителей. Главное преимущество данной технологии состоит в том, что не используются какие-либо химикаты. Фактически, для минерализации органических загрязнителей расходуется только электрическая энергия.

Таким образом, как разработка новых, так и совершенствование существующих методов очистки сточных вод являются актуальными природоохранными задачами. Представленная работа выполнена в соответствии с тематическими планами исследований Ивановского государственного химико-технологического университета (2008 – 2011 гг.).

Основной целью данной работы является установление закономерностей очистки низкоконцентрированных сточных вод от формальдегида в проточном объемно- пористом электрохимическом реакторе.

Поставленная цель достигалась путём решения следующих задач:

- изучения влияния типа засыпки межэлектродного пространства реактора (гранулы активированного угля, гранулы катализаторов, содержащих в своем соста-

ве оксиды марганца, меди, железа), на процесс электрохимического окисления формальдегида;

- исследование процесса сорбции формальдегида на активированном угле и определение параметров процесса сорбции;
- исследование влияния вида электрического тока (переменный, постоянный) на процесс электрохимической очистки воды от формальдегида;
- изучение свойств катализаторов, применяемых для окисления формальдегида в проточном объемно- пористом электрохимическом реакторе, в процессе приготовления и их эксплуатации в реакторе;
- расчет эффективных констант окисления формальдегида в процессе электрокаталитического обезвреживания воды;
- разработка модели процесса электрокаталитической очистки воды от формальдегида в проточном объемно- пористом электрохимическом реакторе.

Научная новизна. Впервые показана возможность осуществления процесса окисления формальдегида в проточном объемно- пористом реакторе с засыпкой из гранул активированного угля и катализаторов на основе оксидов марганца, меди и железа без введения в очищаемую воду фонового электролита, что позволило осуществлять процесс очистки воды без образования вторичных загрязнителей. Изучена кинетика процесса электрокаталитической деструкции формальдегида и рассчитаны эффективные константы скорости процесса. Разработана и предложена модель, описывающая процесс электрокаталитической очистки воды от формальдегида в трехмерном проточном электрохимическом реакторе.

Практическая значимость работы. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для проектирования систем очистки сточных вод в химической, текстильной, машиностроительной и других отраслях промышленности.

Доказана перспективность применения переменного электрического тока в процессе электрокаталитической очистки воды от формальдегида в проточном объемно- пористом реакторе.

Установлено, что энергозатраты на осуществление процесса очистки от формальдегида в проточном реакторе (2-9 кВт ч/м³) сопоставимы с затратами на мембранную очистку и плазмохимическую очистку сточной воды.

Определены условия (плотность тока, расход, размеры слоя катализатора) процесса окисления формальдегида низкоконцентрированных сточных вод в проточном объемно- пористом реакторе, которые необходимы для проектирования и разработки промышленных реакторов.

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивалась использованием современных и стандартных методов исследований, математической обработкой результатов, проверкой их на воспроизводимость, а также отсутствием противоречий с известными литературными данными.

Личный вклад автора. Постановка целей и задач исследований осуществлена автором совместно с научным руководителем. Автором лично проведены анализы и обобщение литературных данных и результатов собственных исследований, по

очистке сточной воды, содержащей формальдегид, определены возможности применения различных катализаторов. Выполнены основные расчеты по предлагаемой модели. Обсуждение экспериментальных данных проведено совместно с научными руководителем и соавторами работы.

Публикация и апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены на Международной научно-практической конференции «Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России», г. Пенза, 2010; VI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инновации в теории и практике обращения с отходами», г. Пермь, 2009; Студенческой научной конференции «Фундаментальные науки - специалисту нового века» ИГХТУ, г.Иваново, 2009; VIII Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки-специалисту нового века». 19-21 апреля 2010 г., Иваново, 2010; XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». Новосибирск, 10-14 апреля, 2010; II Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плес, 21-25 июня 2010; Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», 10-12 ноября 2010, г. Санкт-Петербург.

По результатам исследований опубликовано 10 работ, включая 4 статьи, из которых 3 статьи опубликованы в журналах, входящих в список ВАК.

Объём диссертации. Диссертация изложена на 181 страницах, содержит 28 табл., 55 рис. и состоит из введения, литературного обзора, методик исследований, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 304 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, ее научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассматриваются общие сведения и физико-химические свойства формальдегида, его применение, содержание в сточных водах. Подробно представлены основные принципы электрохимического окисления органических веществ при обработке сточных вод, термодинамика электрохимического окисления, механизмы электрохимического окисления органических соединений, содержащихся в сточной воде. Проводится подробный анализ влияния анодного материала на реакционную способность электрохимически генерируемых гидроксид-радикалов. Представлены некоторые параметры эффективности процесса электрохимического окисления органических соединений в сточной воде: выходы по току на основе показателей ХПК и объемной скорости потребления кислорода; затраты электроэнергии в процессе электрохимического окисления. Дан подробный анализ применения проточных трехмерных объемно-пористых электродов в решении экологических проблем. Представ-

лена классификация пористых электродов и подходы к моделированию процессов в проточных объемно- пористых электродах. По результатам литературного обзора сделаны выводы и осуществлена постановка задачи.

Во второй главе представлены методики эксперимента, материалы и оборудование. Объектом исследования являлись модельные растворы формальдегида с концентрацией до 1 г/дм³. Раствор формальдегида готовился на основе дистиллированной воды и формалина технического фирмы ООО «Окситон» марки ВМ ГОСТ 1652-89, содержащий 37% формальдегида. Для осуществления процесса очистки были приготовлены методом пропитки катализаторы на основе оксидов меди (II), железа (III) и марганца (II). Содержание активного компонента в приготовленных катализаторах составляло 8, 10 и 9% соответственно. Для приготовления катализаторов использовали гранулированный активированный уголь марки АГ-2 с гранулами размером 0,5- 1 мм. Для исследования качественного состава катализаторов был применен метод ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Avatar 360 (Nicolet) в диапазоне 360-3700 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Пробоподготовка – таблетирование с КВг. Рентгенофазовый анализ образцов катализаторов проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения. Подведенную удельную мощность W (Вт·см⁻³) рассчитывали по формуле $W= U \cdot I \cdot V^{-1}$, где U - напряжение, Вольт; I , сила тока, Ампер; V , объем слоя катализатора, см³. Выход по току определяли по формуле $CE= X \cdot C_0 \cdot V \cdot n \cdot F / Q$, где X - степень конверсии загрязнителя, доли единицы; C_0 - начальная концентрация загрязнителя, моль/литр; V - объем очищаемого раствора, литр; n - число электронов, участвующих в окислении; F - постоянная Фарадея (96487 Кл/моль); Q - количество электричества, Кл. Концентрацию формальдегида определяли на входе и выходе из реактора фотоколориметрически на приборе КФК-2МП. Значение водородного показателя модельной сточной воды определяли на рН- метре марки «Иономер» И-130. На основании анализа данных потенциометрического титрования катализаторов построены рК-спектры, позволяющие оценить кислотно-основные свойства поверхности. Содержание ионов металлов на выходе из реактора определяли на атомно- адсорбционном спектрофотометре ААС-3 «Сатурн». Измерение электропроводимости водных растворов формальдегида осуществлялось на кондуктометре марки ОК-102/1. Для исследования энергетического состояния поверхности и адгезионных свойств катализаторов применялся метод измерения краевого угла смачивания. В качестве смачивающих жидкостей использовали глицерин и молочную кислоту. На основании экспериментально определенных краевых углов смачивания рассчитывали работу адгезии, а также удельную энергию поверхности образцов катализаторов.

В третьей главе приводится обсуждение полученных экспериментальных данных. В исследуемом процессе очистка воды от формальдегида осуществлялась в реакторе проточного типа (рис. 1), работающего по принципу реактора идеального вытеснения.

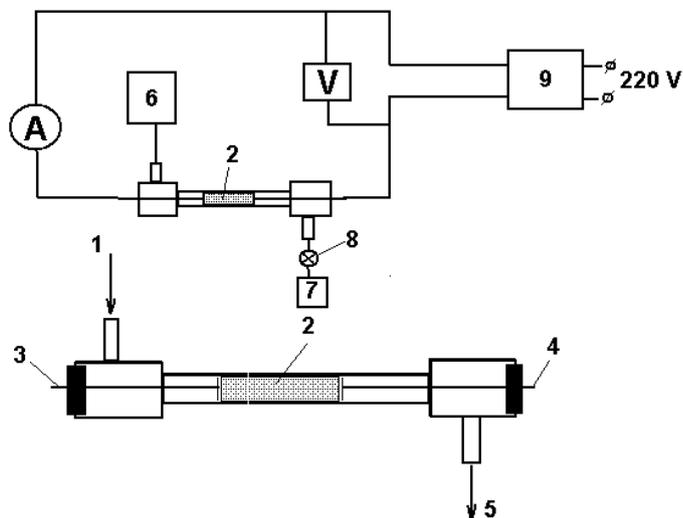
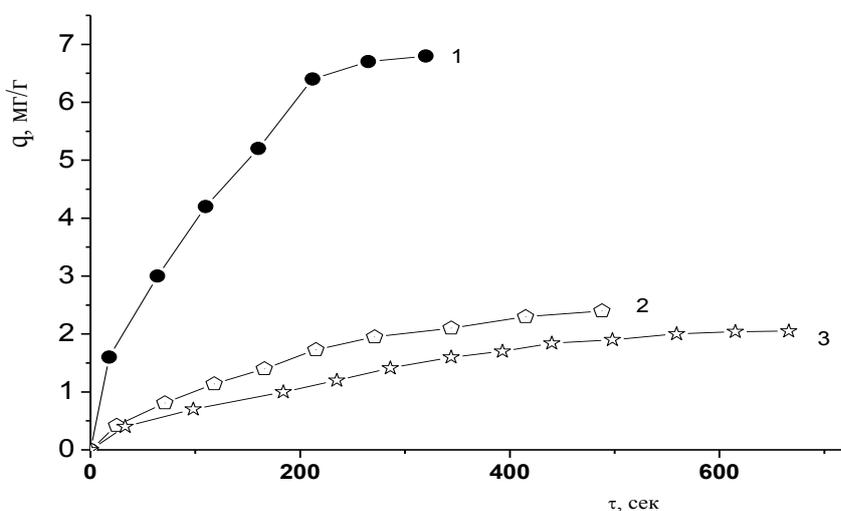


Рис. 1 Реактор и схема установки для электрокаталитической очистки сточной воды от формальдегида 1- вход модельной сточной воды в реактор; 2- слой катализатора; 3, 4- тоководы с сетчатым медным электродом на конце; 5- выход модельной сточной воды из реактора; 6- напорная емкость с модельной сточной водой; 7- приемная емкость с очищенной сточной водой; 8- кран, регулирующий расход воды; 9- трансформатор; А- амперметр; V- вольтметр

Реактор представлял собой трубку диаметром 1 см, в которую помещался исследуемый катализатор. Насыпной электрод поддерживался с обеих сторон трубки тоководами с сетчатыми медными электродами. Расстояние между сетчатыми электродами варьировалось от 1 до 3 см. Расход очищаемой воды, содержащей формальдегид, устанавливали с помощью регулирующего крана 8. В реакторе между сетчатыми электродами 3 и 4 размещался катализатор 2. На медные сетчатые электроды подавалось переменное напряжение, значение которого варьировалось в интервале 5- 15 В. Силу тока и напряжение регистрировались вольтметром (V) и миллиамперметром (А).

Рис. 2. Зависимости динамической адсорбции формальдегида (q) на активированном угле (АУ) от времени (τ).

Слой загрузки АУ: 1 - 1 см, 2 - 2 см, 3 - 3 см. Расход 0,2 мл/сек.

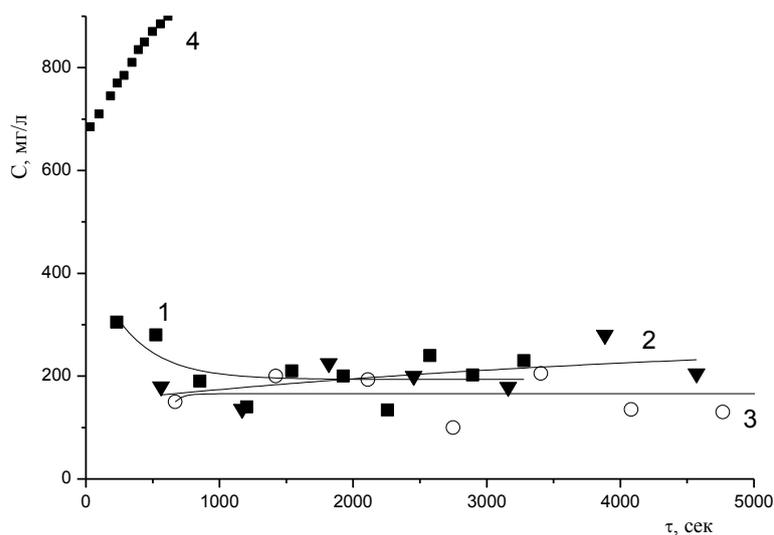


На начальном этапе был исследован процесс адсорбции формальдегида на АУ в динамических условиях, то есть при пропускании воды, содержащей формальдегид, через реактор без наложения электрического поля (рис. 2). Значения величин предельной динамической адсорбции составили 2-7 мг/г.

Кинетика адсорбции формальдегида на активированном угле была описана с помощью уравнений 20-21 (стр. 13). Расчет кинетики адсорбции был выполнен с применением ЭВМ в программном комплексе FlexPDE. Процесс описывался при значении напряжения $U=0$ В и, соответственно, нулевой константе скорости окисления формальдегида.

Рис. 3. Зависимость концентрации формальдегида на выходе из реактора от времени.

1 – высота слоя АУ Н= 1 см; 2 – Н= 2 см; 3 – Н= 3 см; удельная мощность $W_{уд} = 0,4 \pm 0,1$ Вт см⁻³(реактора); 4- эксперимент без электрического тока, слой засыпки АУ Н=3 см; вид тока- переменный



Вторым этапом исследований стало изучение влияния пропускания через слой адсорбента переменного электрического тока промышленной частоты на степень очистки от формальдегида. На рис. 3 представлены зависимости концентрации формальдегида на выходе из реактора от времени при наложении переменного тока промышленной частоты для АУ. Из полученных данных следует, что на очистку воды от формальдегида мало влияет длина слоя активированного угля. Для различной высоты засыпки АУ степень очистки от формальдегида колеблется от 55 % до 90 %. При этом можно отметить, что для начального времени, составляющего примерно один час, характерны несколько меньшие степени очистки, что связано с нестационарным состоянием процесса.

Первоначально был исследован процесс адсорбции формальдегида на исследуемых катализаторах в динамическом режиме без наложения электрического тока. Насыщение слоя катализатора толщиной 2 см происходит за 30 – 40 секунд. В дальнейшем нами последовательно исследовалось влияние наложения на слой катализаторов (CuO/АУ, Fe₂O₃/АУ, MnO/АУ) переменного тока промышленной частоты и постоянного тока. Результаты измерений показывают (рис. 4 а), что от начального момента работы реактора до одного часа обеспечивается степень очистки от формальдегида 40-80 %. С увеличением высоты слоя катализатора от 1 до 3 см. степень очистки воды от формальдегида увеличивается от 40 до 80% соответственно. Кроме того, было установлено, что при прочих постоянных параметрах процесса (слой засыпки катализатора 1 см, расход воды 0.08 мл/сек) с увеличением подведенной удельной мощности от 2,4 Вт/см³ до 10,7 Вт/см³ степень очистки от формальдегида возрастает от 20-40 % до 60-70 %. Сравнение эффективности разложения формальдегида на различных катализаторах (рис. 4, 5) показало, что она убывает в ряду CuO/АУ > АУ > Fe₂O₃/АУ > MnO/АУ. Также установлено, что с увеличением плотности тока от 2×10^3 А/м² до 7×10^3 А/м² выход по току уменьшается.

На рисунке 6 представлены зависимости степеней очистки формальдегида (α, %) от времени (τ, сек) в присутствии насыпных электродов различного типа и в их отсутствии. Был выполнены эксперименты с насыпным электродом выполненным из катализатора с 8 % содержанием CuO и насыпным электродом выполненным из активированного угля, а также с сетчатыми электродами в отсутствие насыпного электрода.

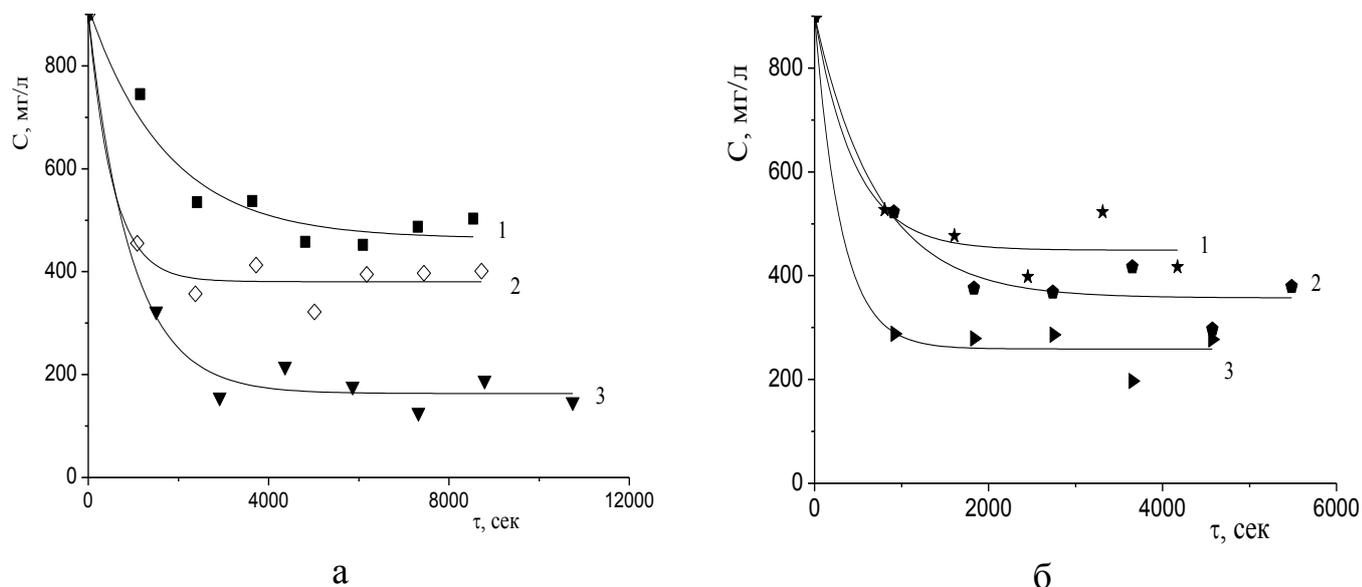


Рис. 4. Изменение концентрации формальдегида (мг/л) на выходе из реактора от времени (τ , сек)

а- CuO/AУ-катализатор; б- Fe₂O₃/AУ- катализатор; слой катализатора 1- 1 см; 2- 2 см; 3- 3 см; вид тока- переменный, подводенная удельная мощность 1,5 Вт/см³(катализатора), расход 0.08± 0.01 мл/сек

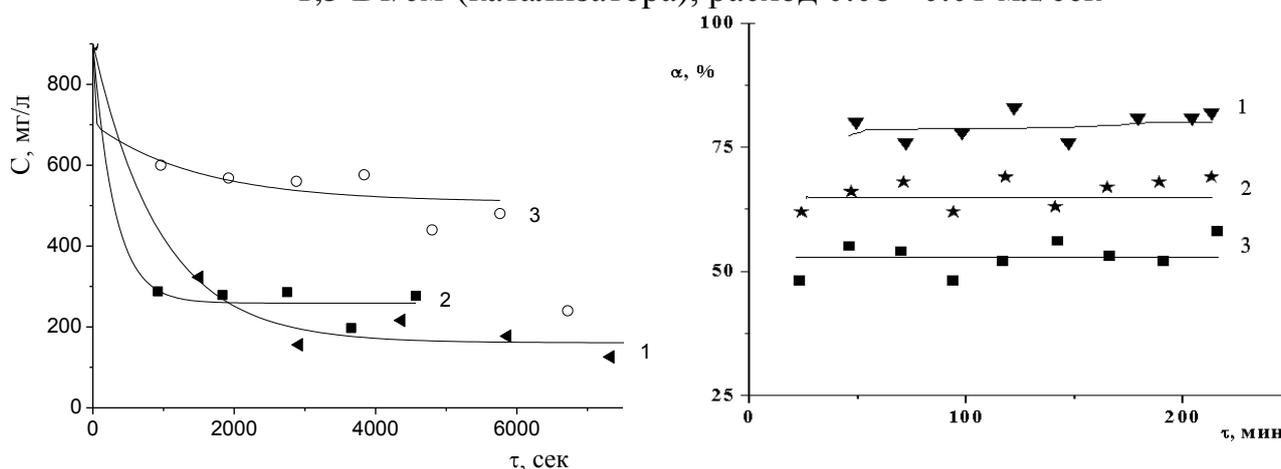


Рис. 5 Изменение концентрации формальдегида (мг/л) на выходе из реактора от времени (τ , сек)

1- CuO/AУ-катализатор; 2- Fe₂O₃/AУ- катализатор; 3- MnO/AУ- катализатор слой катализатора 1- 1 см; 2- 2 см; 3- 3 см; вид тока- переменный подводенная удельная мощность 1,5 Вт/см³(катализатора), расход 0.08± 0.01 мл/сек

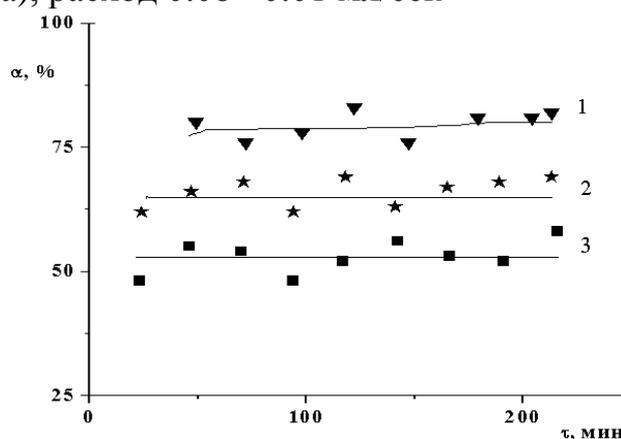


Рис. 6. Степень очистки воды от формальдегида (α , %) как функция времени (τ , сек) в присутствии насыпных электродов различного типа и без
1- насыпной электрод- катализатор с 8 % содержанием CuO; 2 – насыпной электрод- активированный уголь марки АГ-2; 3- медные сетчатые электроды в отсутствие насыпного электрода; межэлектродное расстояние Н=3 см.; объемный расход 0,08 мл/сек

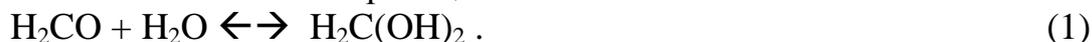
Во всех случаях межэлектродное расстояние составляло 3 см. Результаты эксперимента показывают 20-30 % увеличение степени окисления формальдегида в случае использования в качестве катализатора АУ с нанесенным на поверхность

CuO. При использовании АУ в качестве насыпного электрода степень очистки увеличивается только на 10-15 %.

В ходе работы электрокаталитической ячейки при очистке воды от формальдегида возможен переход нанесенных на поверхность активированного угля оксидов металлов в очищаемый раствор. Для всех условий эксперимента содержание меди (II), железа (III) и марганца (II) в отходящей из реактора воде меньше, чем установлено нормами. Экспериментально установлено, для слоя CuO/АУ-катализатора высотой 3 см в отходящей воде наблюдается снижение содержания меди от 0,09 до 0,04 мг/л в течение 1 часа. Для катализаторных слоев с высотой засыпки 1 и 2 см содержание меди (II) остается практически неизменным.

Согласно литературным данным (*Electrochemistry for the Environment*, Springer Science+Business Media, LLC, 2010, 563 p.), окисление формальдегида в объемно-проточном реакторе без анодно- катодной разделительной мембраны может осуществляться по трем механизмам.

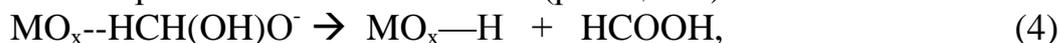
I механизм: прямое окисление. Формальдегид при взаимодействии с водой образует метиленгликоль по реакции 1:



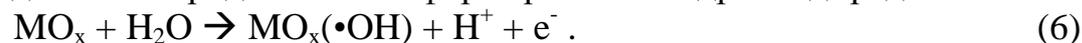
Метиленгликоль диссоциирует в растворе с отщеплением иона водорода по реакции 2 и далее анион метиленгликоля адсорбируется на активном центре катализатора с образованием нестабильного соединения (реакция 3):



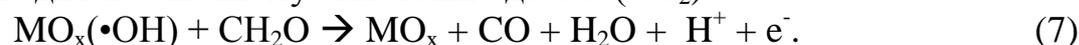
Адсорбированный на поверхности АУ анион метиленгликоля превращается в муравьиную кислоту по реакции 4 с разрывом связи С-Н и образованием двойной связи С=О. Адсорбированный водород остается на поверхности и в дальнейшем может электрохимически окисляться (реакция 5).



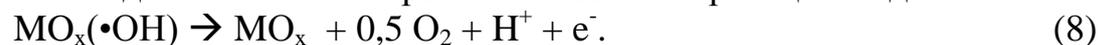
II механизм: окисление генерируемым на аноде гидроксид- радикалом. На аноде согласно механизму, предложенного Джонсоном, первой стадией в реакции передачи кислорода является формирование гидроксид- радикала:



Далее протекает неселективное окисление органического соединения, что приводит к ее полному окислению до СО (СО₂):



На аноде также может протекать побочная реакция выделения кислорода:



Дополнительно гидроксид – радикал может расходоваться на окисление поверхностных оксидов катализатора с образованием высокоактивных высших оксидов:



Образовавшиеся на поверхности высокоактивные оксиды способны окислять адсорбирующийся на поверхности формальдегид по реакции (10):



III механизм: В воде всегда присутствует растворенный кислород. Дополнительным источником кислорода может служить побочная реакция выделения кислорода на аноде (8), так как в реакторе анодно- катодное пространство не разделе-

но. На катоде генерируется пероксид водорода по реакции 11:



Образовавшийся пероксид водорода, согласно классическому механизму Фентона, способствует формированию высоко активного в реакции окисления органических соединений гидроксид-радикала на поверхности $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AU}$ катализатора:



Эта реакция сопровождается регенерацией Fe^{2+} , взаимодействием с ранее сформированным гидропероксид-радикалом $\text{HO}_2\cdot$ по реакциям 13 и 14:



Аналогичным образом для CuO/AU катализатора формируется высоко активный в реакции окисления гидроксид-радикал по реакции (15)



Далее происходит регенерация Cu^{2+} до Cu^+ по следующим реакциям:



Образовавшийся высоко активный в реакции окисления органического соединения гидроксид-радикал способствует ее полному окислению до CO_2 по реакции 7.

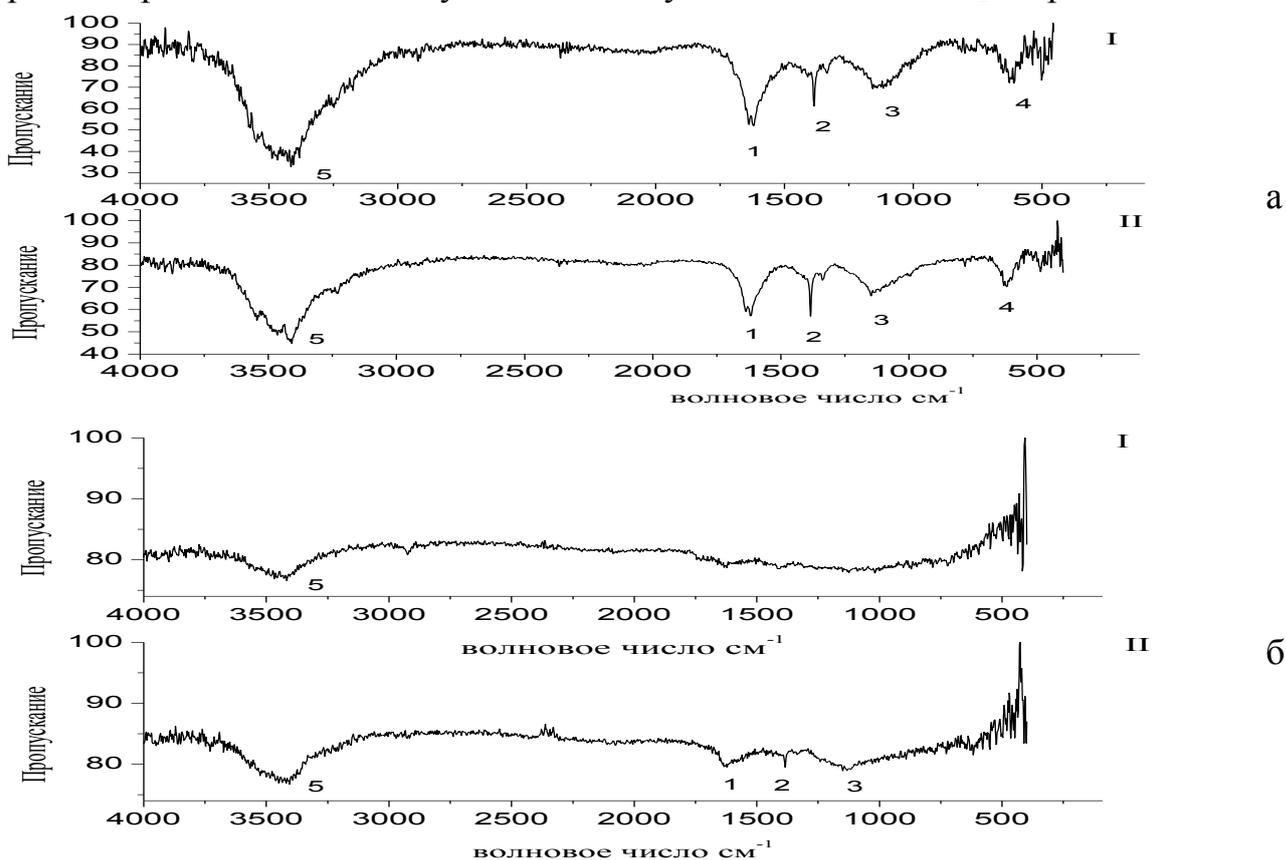


Рис. 7 ИК-спектры образцов катализаторов

Образец катализатора: I- до очистки; II- после очистки а- AU; б- MnO/AU

В процессе электрохимического окисления возможно образование на поверхности объемного насыпного электрода полимерной пленки и сорбированных продуктов окисления формальдегида. Для качественной оценки данных процессов нами были получены ИК- спектры исследованных образцов катализаторов. ИК - спектры (рис. 7) показывают, наличие характерической полосы поглощения (3) деформационных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца (1033,5 и 1053,6

см⁻¹), отмечается присутствие карбонильной группы (1) ароматических, алифатических кислот (валентные колебания связи -C=O 1626 см⁻¹). Интенсивность полосы поглощения карбонильной группы незначительная. Полоса поглощения (5) в области 3430,7 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям -ОН группы. Практически не наблюдается различий в ИК- спектрах АУ до очистки и АУ, который использовался в процессе электрокаталитической очистки. Таким образом, можно заключить, что на поверхности исследуемых образцов катализаторов и АУ в ходе процесса электрокаталитической очистки не наблюдается образование полимерной пленки и сорбции продуктов окисления формальдегида. Для образца MnO/АУ- катализатора соответственно (и других образцов аналогично) до их использования в процессе очистки по сравнению со спектром АУ наблюдается значительное уменьшение полос пропускания (3) деформационных колебаний связей С=С ароматического кольца (1033,5 и 1053,6 см⁻¹) и карбонильной группы (1) ароматических, алифатических кислот (-C=O, 1626 см⁻¹). Интенсивность полосы пропускания (5) в области 3430,7 см⁻¹ колебаний -ОН группы уменьшается.

Результаты рентгенофазового анализа, приготовленных для осуществления процесса электрокаталитического окисления формальдегида катализаторов, представлены на рис 8. По данным рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что образцы катализаторов рентгеноаморфны. Для катализатора, приготовленного пропиткой нитратом меди (II) и последующей сушкой и прокалкой, наблюдаются слабые кристаллографические пики фазы оксидов меди (II) и (I), а также металлической меди.

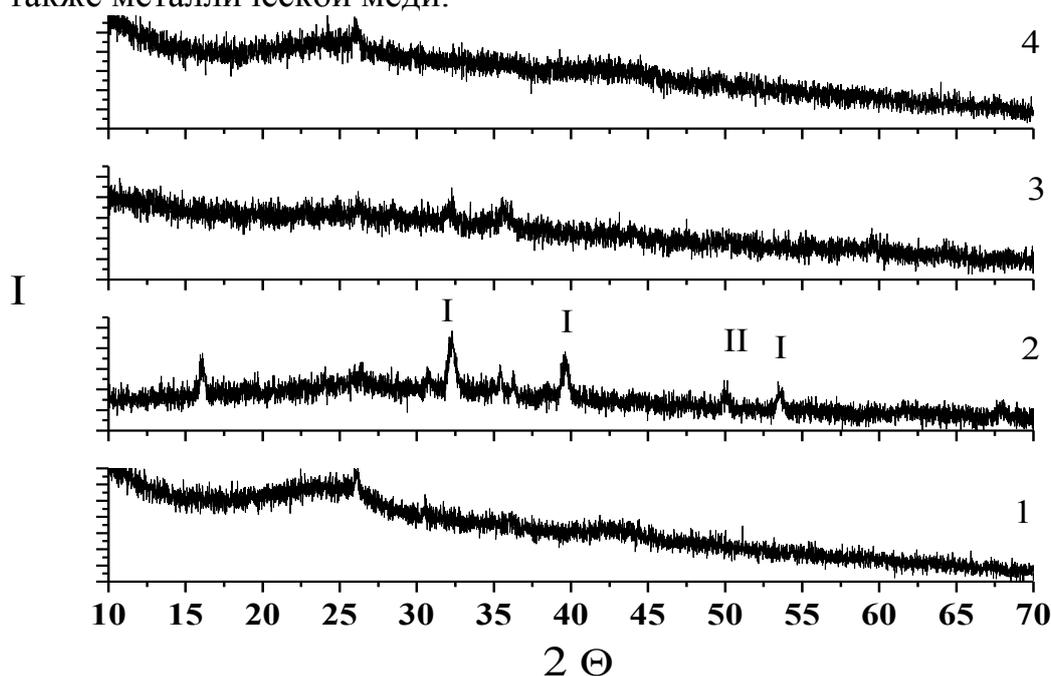


Рис. 8. Рентгенофазовый анализ образцов катализатора на основе АУ
 1- АУ; 2- АУ с нанесенным оксидом меди (II);
 3- АУ с нанесенным оксидом марганца (II); 4- АУ с нанесенным оксидом железа (III);
 I- интенсивность;
 2Θ- угол Брегга.

В гетерогенных процессах характеристики поверхности играют значительную роль. Особенно это касается свойств поверхности катализаторов. Нами был установлено, что сорбционная активность АУ и катализаторов в значительной степени определяется кислотно-основными свойствами поверхностных групп $-OH_2^+$, $-OH_2$ и $-OH$. В результате обработки экспериментальных данных титрования суспензии активированного угля 0,005М раствором NaOH были получены рК- спектры исследуемых образцов АУ (рис. 9) и катализаторов. Из анализа спектров установили, что кислотно-основные свойства поверхности исходного активированного угля при

нанесении на его поверхность оксидов Fe_2O_3 , MnO , CuO изменяются в зависимости от природы нанесённого оксида.

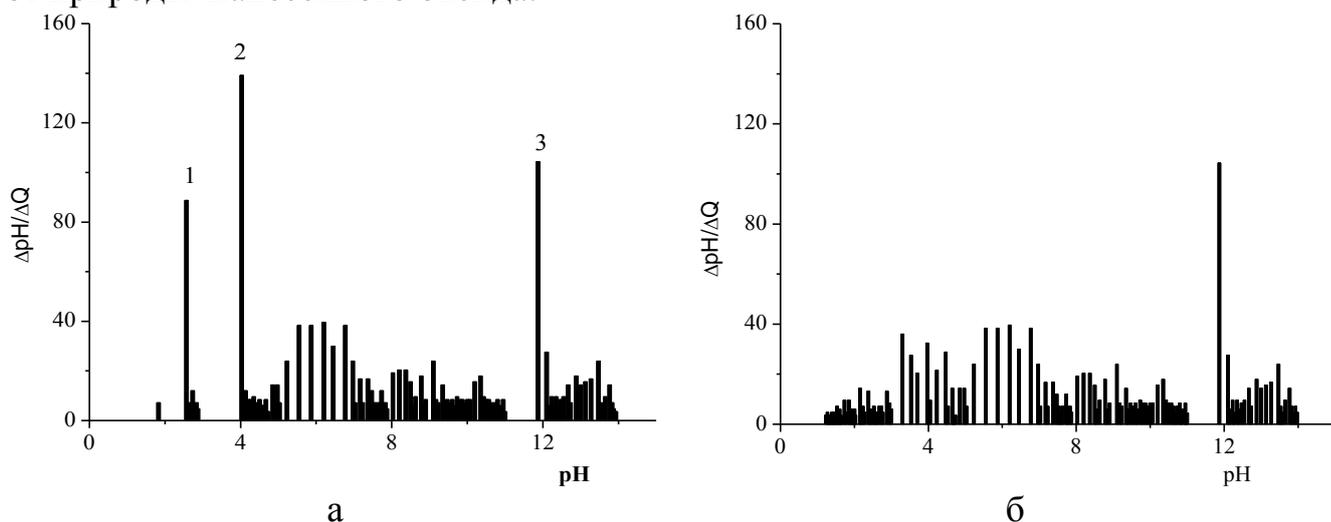


Рис. 9 рК- спектр
а- АУ; б- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{АУ}$ - катализатора

Для оценки энергетического состояния поверхности синтезированных катализаторов, используемых в процессе электрокаталитической очистки, использовался метод «сидящая капля». Для этого на предварительно подготовленную поверхность катализатора помещали каплю глицерина и осуществляли ее съемку веб- камерой, подсоединенной к компьютеру, в статическом и динамическом режимах. Результаты обработки изображений капли по программе ImageJ для различных образцов катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Работа адгезии, эффективный радиус пор для различных катализаторов и условий их приготовления (П- прокалка при 200°C , С- сушка, СП- сушка и прокалка при 200°C).

Параметр → Тип катализатора, условия ↓	Работа адгезии W_a , 10^{-3} Дж/м ²	Относительная работа адгезии Z_a	Эффективный радиус пор, мкм	Контактный угол,
АУ – П	78	0,60	140	79
АУ – С	111	0,85	47	46
АУ – СП	97	0,74	100	62
$\text{MnO}/\text{АУ}$ – П	74	0,56	10	60
$\text{MnO}/\text{АУ}$ - С	108	0,82	16	64
$\text{MnO}/\text{АУ}$ – СП	74	0,56	27	58
$\text{FeO}/\text{АУ}$ – П	99	0,75	50	83
$\text{FeO}/\text{АУ}$ - С	95	0,72	50	50
$\text{FeO}/\text{АУ}$ – СП	101	0,77	40	83
$\text{CuO}/\text{АУ}$ – П	60	0,46	30	85
$\text{CuO}/\text{АУ}$ - С	119	0,91	18	36
$\text{CuO}/\text{АУ}$ – СП	106	0,81	24	52

На основе измеренных краевых углов смачивания для исследуемых образцов были рассчитаны работа адгезии, относительная работа адгезии и эффективный радиус пор в зависимости от условий приготовления катализатора (табл. 2). Результаты расчетов показали, что при нанесении на поверхность катализатора уменьшает-

ся эффективный радиус пор от 100-140 мкм до 10-50 мкм. Одновременно можно отметить, что предыстория приготовления катализатора влияет на работу адгезии. Так для образцов приготовленных пропиткой солей азотной кислоты ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{АУ}$ -катализатор и $\text{CuO}/\text{АУ}$ - катализатор) работа адгезии выше, чем для солей приготовленных на основе уксусной кислоты ($\text{MnO}/\text{АУ}$ - катализатор).

Насадка трехмерного проточного электрода представляет собой большое количество гранул. Макро-, мезо- и микропоры гранул определяют поверхность электрода. Некоторые участки поверхности более труднодоступны, чем другие. Характеристики насыпного слоя определяют его электрохимическое поведение. Для оценки характеристик насыпного электрода мы использовали результаты хроноамперометрических наблюдений. Насадка проточного электрода представляет собой черный ящик, который характеризуется двумя параметрами: полная емкость C (Ф) и сопротивление R (Ом). Анализируя результаты эксперимента, описывая их различными моделями можно определить наиболее вероятное распределение. Были рассмотрены три варианта. В первом случае электрохимическая ячейка содержит идентичные идеально поляризуемые электроды насадки. Во втором случае электрохимическая система содержит идентичные не идеально поляризуемые электроды. В третьем случае система представляет неидентичные не идеально поляризуемые электроды.

Таблица 3

Значения общего сопротивления и емкости проточной объемно- пористой электрохимической ячейки от напряжения

Напряжение, U В	Сопротивление электрохимической ячейки, R Ом	Емкость электрохимической ячейки, C мФ/м ²
Активированный уголь		
0,5	3	91
1	6	62
1,5	8	53
2	10	42
3	16	26
4	20	23
5	22	20
7	25	16
MnO/АУ- катализатор		
1	4	1000
3	7	675
7	11	550

Используя оптимизированный метод Левенберга- Маркварта аппроксимации экспериментальных данных, для рассматриваемых эквивалентных схем установили, что экспериментальные данные описывает наилучшим образом эквивалентная схема с идентичными идеально поляризуемыми электродами насадки. Для данной эквивалентной схемы зависимость общего сопротивления и емкости проточной объемно- пористой электрохимической ячейки от напряжения представлена в таблице 3 для АУ и $\text{MnO}/\text{АУ}$ - катализатора.

В исследуемом реакторе течение жидкости, содержащей формальдегид и протекающей через слой катализатора в виде гранул, описывается математически

диффузионной моделью. Режим работы реактора рассматривали как режим идеального вытеснения, осложненный диффузией. Материальный баланс по загрязняющему веществу для потока жидкости записывается следующим образом:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = -u \frac{\partial c_g}{\partial x} + ID \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} - a \cdot J \quad (20)$$

Здесь u – скорость пропускания жидкости через электрохимическую ячейку м/с; ID – коэффициент диффузии, м²/с, J – плотность потока загрязняющего вещества от жидкости к границе раздела, моль/(м²с); a – удельная поверхность катализатора 1/м; C_B – концентрация загрязняющего вещества в жидкости, моль/м³.

Уравнение 16 учитывает массообмен между жидкой фазой и твердым катализатором.

$$(1 - \varepsilon_{bed}) \cdot \rho_c \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_{bed} \cdot a \cdot J - \rho_c \cdot k_{sk} \cdot q \quad (21)$$

где ε_{bed} – пористость слоя, доли единицы; ρ_c – плотность частицы, кг/м³; q – концентрация загрязнителя в твердой фазе, моль/кг; k_{sk} – эффективная константа скорости окисления формальдегида, м³/(моль·сек).

В разрабатываемой модели распределение потенциала ϕ по слою катализатора вычислялось по уравнению:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{k_{pore}}{\varepsilon_{bed} \cdot a \cdot C} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}, \quad (22)$$

где C – емкость слоя катализатора, Ф/м². Слой катализатора считали однородным. Распределение потенциала по диаметру гранулы катализатора не принимались во внимание.

Для концентрации граничные условия:

$$1) \ x=0, \text{ для } t: c_B = c_{B0} \quad x=0, \text{ для } t: c_g = c_{g0} + \frac{ID \cdot \partial c_g}{u \cdot \partial x}$$

2) $x=L$, для $t: \frac{\partial c_g}{\partial x} = 0$, где L – длина реактора, м.; c_{B0} – начальная концентрация загрязняющего вещества в жидкости, моль/м³; λ – отношение удельного сопротивления жидкости к общему сопротивлению;

Для электрического потенциала граничные условия:

$$x=0, \quad \phi = \phi_0 - \lambda \cdot L \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad x=L, \quad \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = 0$$

При моделировании использовались следующие начальные условия:

$$t=0, \text{ для } x: c_B = 0; q = 0; \phi = 0;$$

Выбранная математическая модель электрохимической ячейки была реализована в программной среде FlexPDE версии 5.1. Результаты расчетов в программной среде FlexPDE представлены на рис. 10.

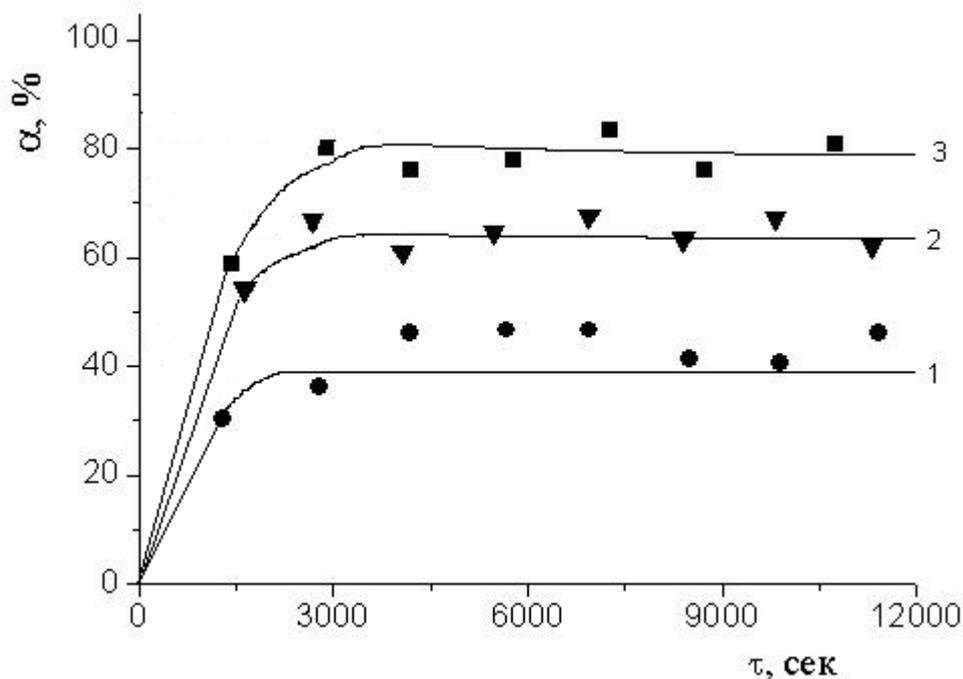


Рис. 10. Кинетическая зависимость степени очистки α (%) воды от формальдегида во времени. Слой катализатора: 1- 1 см.; 2- 2 см.; 3- 3 см. Точки- эксперимент; непрерывные линии - расчет

В результате моделирования в программе FlexPDE получена зависимость распределения потенциала V (В) по длине реактора X (м). Установление потенциала по слою катализатора является наиболее медленной стадией. В целом поле распределения потенциала по длине слоя катализатора формируется в течение 30-40 минут. В этом интервале времени распределяющийся потенциал влияет на распределение концентраций по длине слоя катализатора. На рисунке 10 представлена кинетическая зависимость степени очистки α (%) модельной сточной воды от формальдегида. Непрерывными линиями представлены расчетные значения, геометрическими точками обозначены данные эксперимента. В целом можно заключить, что разработанная математическая модель описания процесса электрокаталитического окисления формальдегида в объемно-пористом электроде адекватно описывает условия эксперимента. По результатам моделирования были подобраны константы скорости процесса окисления.

Основные результаты и выводы

1. Экспериментально показано, что окисление формальдегида в проточном объемно-пористом реакторе с неразделенным анодно-катодным пространством можно осуществлять без введения в обрабатываемый раствор фонового электролита;
2. Изучением режимов окисления формальдегида в проточном объемно-пористом реакторе с неразделенным анодно-катодным пространством выявлено, что большая эффективность выхода по току наблюдаются при плотностях тока 2×10^3 А/м² и составляет 5-6%. При увеличении плотности тока эффективность выхода по току снижается;
3. Установлено, что степень очистки формальдегида в проточном объемно-пористом реакторе с неразделенным анодно-катодным пространством для CuO/АУ и Fe₂O₃/АУ катализаторов зависит от объема засыпанного катализатора и увеличивается с увеличением высоты слоя катализатора;
4. Качественным анализом очищенной воды после проточного реактора установлено, что в ходе процесса электрокаталитической очистки не происходит накоп-

ление промежуточного продукта окисления- муравьиной кислоты. Таким образом можно предположить, что в проточном реакторе окисление формальдегида происходит до CO_2 и H_2O ;

5. ИК- спектрометрией образцов катализаторов, используемых в качестве засыпки в межэлектродное пространство, выявлено, что ИК- спектры исходных катализаторов и активированного угля и ИК- спектры катализаторов и АУ после их использования в процессе электрокаталитической очистки воды от формальдегида практически не различаются. Это позволяет заключить, что в ходе процесса очистки не происходит накопление на поверхности АУ и образцов катализаторов формальдегида или продуктов его окисления, а также на поверхности катализатора не образуются органические полимерные пленки;
6. На основе результатов рК спектрометрии исходного активированного угля и образцов катализаторов приготовленных пропиткой гранулированного АУ определено, что исходный образец АУ содержит кислотные и основные центры. При проведении операций пропитки АУ солями азотной и уксусной кислот и последующих операций сушки и прокаливания кислотные свойства поверхности изменяются;
7. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов катализаторов показал, что образцы находятся в рентгеноаморфном состоянии. Только для образца катализатора CuO/AU наблюдаются пики кристаллических фаз оксидов меди (II и I) и металлической меди;
8. Исследованием поверхности образцов катализаторов методом «сидящая капля» определена работа адгезии и эффективный радиус пор в зависимости от условий приготовления катализатора. Показано, что при нанесении на поверхность катализатора методом пропитки оксидов металлов уменьшается эффективный радиус пор от 100-140 мкм до 10-50 мкм. Одновременно можно отметить, что предыстория приготовления катализатора влияет на работу адгезии;
9. Моделированием процесса электрокаталитической очистки воды от формальдегида в среде FlexPDE определены времена распределения концентрации в жидкости и на поверхности катализатора, а также распределение потенциала в объеме проточного реактора.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1) Гагаева А.Л., Дхан З.М., Царев Ю.В. Экологические технологии: адсорбция формальдегида на активированном угле (эффект подачи на слой адсорбента электрического тока) // Инженерная экология.- 2010.- № 5.- стр.48-57
- 2) Дхан З.М., Царев Ю.В. Исследование электрокаталитической очистки воды от формальдегида на медьсодержащем катализаторе // Химия в интересах устойчивого развития.- 2010.- Т. 18.- № 5.- стр. 649-655
- 3) Е.С. Коногов, З.М. Дхан, В.В. Кашников, Ю.В. Царев, А.Н. Тростин Исследование свойств катализаторов, применяемых для электрокаталитической очистки // Изв. Вузов. Химия и хим. техн.- 2011.- Т.54.- № 8.- с. 59-61
- 4) Дхан З.М., Царев Ю.В. Очистка сточной воды от формальдегида на железоглициновом катализаторе пропусканием через электрохимическую ячейку пере-

менного электрического тока // Межд. научн. прак. конф. «Природноресурсный потенциал, экология и устойчивое развитие регионов России»: Сборник статей.- Пенза: РИО ПГСХА, 2010.- стр. 45-48

5) **Дхан З.М.**, Царев Ю.В. Изучение процесса очистки модельной сточной воды от формальдегида на марганецсодержащем катализаторе при условии пропускания через слой катализатора электрического тока // VI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инновации в теории и практике обращения с отходами»: Тез.докл.- Пермь, 2009.- стр. 89-97

6) **Дхан З.М.**, Царев Ю.В. Изучение процесса адсорбции формальдегида на активированном угле // Студенческая научная конференция «Фундаментальные науки - специалисту нового века»: Тез.докл.- Иваново, 2009, с.64

7) **Дхан З.М.**, Царев Ю.В. Изучение процесса электрокаталитической очистки воды от формальдегида на катализаторах различного типа // VIII Региональная студенческая научная конференция с международным участием «Фундаментальные науки-специалисту нового века»: Тез.докл.- Иваново, 2010.- с. 21

8) **Дхан З.М.**, Царев Ю.В. Исследование электрокаталитической очистки воды от формальдегида на железооксидном катализаторе // XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Тез.докл.- Новосибирск, 2010.- с. 12

9) **Дхан З.М.**, Царев Ю.В. Исследование электрокаталитической очистки воды от формальдегида // II Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: Тез.докл.- Плес, 2010.- с. 57

10) **Дхан З.М.**, Клубов М.М., Царев Ю.В., Тростин А.Н. Моделирование процесса электрокаталитической очистки сточной воды в среде FlexPDE // Международная научно- практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств»: Тез.докл.- Санкт-Петербург, 2010.- т. I, стр. 64-69