



На правах рукописи

Алиев

Адамадзиева Наида Курбановна

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЯ ПРЯМОГО ЧЕРНОГО 2С
ПОД ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание
ученой степени кандидата химических наук

- 2 ДЕК 2010

Махачкала 2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Дагестанский государственный университет» на кафедре экологической химии и технологии.

Научные руководители: д.т.н., проф., Алиев Заав Мустафаевич,
к.х.н., доц., Исаев Абдулгалим Будаевич

Официальные оппоненты: д.х.н., проф., Хентов Виктор Яковлевич
д.х.н., проф., Зейналов Малик Зейналович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Московский государственный горный университет»

Защита состоится «26» ноября 2010 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д. 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Дагестанском государственном университете по адресу: 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43 а, химический факультет, аудитория 28.

Тел/Факс (8722)68-07-03, E-mail: naida04@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дагестанского государственного университета.

Автореферат разослан «25» октября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент



Гасанова Х.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Текстильная промышленность оказывает негативное влияние на окружающую среду, в основном из-за сброса больших объемов сточной воды, содержащей органические красители и имеющей повышенную цветность.

Существующие технологии, используемые для обработки сточных вод текстильной промышленности, не всегда решают проблему удаления цветности и органических красителей. Поэтому, около 10-20% незафиксированного волокнами текстиля красителя попадает в окружающую среду. Многие органические красители, используемые в процессе окрашивания текстиля, являются токсичными по отношению к водной микрофлоре и фауне (или могут быть биологически трансформированы в более токсичные соединения) и могут вмешиваться в процессы естественного фотосинтеза.

Для обезвреживания сточных вод от органических соединений используют различные физико-химические методы, реализуемых на практике с применением таких химических реагентов как хлор, озон, пероксид водорода и др., с высоким специфическим потреблением энергии. С целью улучшения работы очистных биологических сооружений сточные воды, содержащие красители и текстильные вспомогательные вещества, предварительно обрабатывают озоном или другими сильными окислителями, что существенно интенсифицирует в дальнейшем биодеструкцию загрязняющих веществ.

Среди наиболее стремительно расширяющихся технологий для обработки сточных вод текстильной промышленности особое место занимает фотокатализ. Возрастающий интерес к очистке воды фотокатализом на полупроводниковых материалах, особенно для удаления токсичных органических загрязнителей, связан с использованием энергии солнечного света и недорогих фотокатализаторов.

Особенно перспективно при решении проблемы обезвреживания стоков текстильной промышленности, содержащих красители, использование для интенсификации процесса фотокатализа при окислении органических соединений солнечным светом в присутствии молекулярного кислорода

По сравнению с известными способами, использование фотокаталитической обработки сточных вод представляет более значительный интерес. Особенность фотокаталитической обработки заключается в использовании энергии излучения для активации фотокатализатора. При этом присутствие в растворе кислорода приводит к фотокаталитическому активированию.

Среди гетерогенных окислительных процессов фотокаталитическое окисление с использованием TiO_2 является альтернативой многим процессам окисления и поэтому большая часть исследований посвящена фотокатализу на диоксиде титана.

Фотокаталитический процесс с использованием диоксида титана в качестве фотокатализатора протекает с применением излучения с длиной волны меньше 380 нм, связанное с наличием большой ширины запрещенной зоны. В настоящей работе применен другой способ фотокаталитического

окисления органических соединений с использованием в качестве фотосенсибилизатора красителя, который в свою очередь может окисляться. В этом случае, в отличие от фотокатализа на чистом диоксиде титана появляется возможность использования видимого света в качестве источника энергии. Фотокатализ с соответствующим красителем в качестве сенсибилизатора основывается на поглощении энергии видимого света красителем.

Цель работы состояла в исследовании закономерностей протекания реакций фотокаталитического и фотоэлектрохимического окисления азокрасителя прямого черного 2С в водных растворах под давлением кислорода.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- исследование закономерностей протекания реакций фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на пленочных электродах под давлением кислорода;
- изучение процесса фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на дисперсных фотокатализаторах при повышенных давлениях кислорода;
- исследование влияния повышенных давлений кислорода на процесс фотоэлектрохимического окисления азокрасителя прямого черного 2С.

Методы исследования. Для решения поставленных задач использовался комплекс физико-химических методов, включающий фотокаталитическую и фотоэлектрохимическую обработку раствора красителя. Идентификация продуктов распада азокрасителя проводилась с привлечением методов газо-жидкостной хроматографии и спектрофотометрии.

Достоверность сформулированных выводов и обоснованность рекомендаций обусловлена использованием современных физико-химических методов, применением метрологически аттестованных приборов и оборудования и сравнительного анализа полученных результатов с литературными данными.

Научная новизна работы заключается в выявлении закономерностей протекания реакций фотокаталитического и фотоэлектрохимического окисления азокрасителя прямого черного 2С на дисперсных и пленочных электродах при облучении дневным светом под давлением кислорода.

На защиту выносятся:

- закономерности протекания реакции фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С под давлением кислорода на Ti/TiO_2 и $Ti/TiO_2/RuO_2$ электродах;
- результаты исследований фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного на дисперсных TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 фотокатализаторах под давлением кислорода;
- закономерности протекания реакции фотоэлектрохимического окисления азокрасителя прямого черного 2С под давлением кислорода на Ti/TiO_2 и $Ti/TiO_2/RuO_2$ электродах;

Практическая значимость работы:

- полученные в работе результаты по фотокаталитическому и фотоэлектрохимическому окислению азокрасителя прямого черного 2С могут

быть использованы для создания перспективных технологий обезвреживания сточных вод от красителей;

- показана возможность интенсификации фотокаталитического и фотоэлектрохимического окисления азокрасителей под давлением кислорода;
- результаты фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С могут быть использованы при разработке конструкций по преобразованию солнечного света.

Личный вклад автора: постановка проблемы, разработка и создание экспериментальной базы, обеспечение методов исследования, обработка и систематизация полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на Международных конференциях «Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе» IT+S&E' 07, IT+S&E' 08, IT+S&E' 09 (Украина, г. Ялта, 2007-2009 гг.), девятой региональной научно-практической конференции «Компьютерные технологии в науке, экономике и образовании» СТ+SEE'2008 (г. Махачкала, 2008), III Международной конференции «Катализ: Теория и применение» (г. Новосибирск, 2007), Международном семинаре «Возобновляемая энергетика: материалы и техника» (г. Махачкала, 2007), Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (Махачкала, 2008), Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология» (Махачкала, 2008), на 216-х сообщениях электрохимического общества (ECS Meeting - Vienna, Austria, 2009)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ в виде статей и тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 200 источников на русском и иностранных языках. Диссертация изложена на 113 страницах, содержит 36 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи исследований и основные положения диссертации.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Рассмотрены вопросы фотокаталитического окисления азокрасителей и фотокаталитического обезвреживания сточных вод текстильной промышленности. Проанализированы литературные данные по фотокаталитическому окислению красителей на чистом и модифицированном диоксиде титана.

Приведены общие сведения и обобщены известные литературные данные по фотоэлектрохимическому окислению красителей. Рассмотрены вопросы окисления различных классов органических красителей фотоэлектрохимическим окислением с использованием различных фотокатализаторов.

Сравнительный анализ известных фотокаталитических и фотоэлектрохимических методов окисления органических красителей показал, что для

интенсификации данных процессов применяют различные варианты их осуществления. В частности, стоит отметить применение различных добавок, модификацию поверхности фотокатализатора, изменение способа получения фотокатализатора, наличие различных окислителей, в том числе и кислорода.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Описаны методики проведения эксперимента, включающие подготовку растворов, оборудования для проведения фотокатализа и фотоэлектролиза под давлением. Приведена методика фотокаталитического окисления красителя с использованием дисперсных фотокатализаторов, способ приготовления Ti/TiO_2 электрода, методика определения концентрации и степени деструкции красителя прямого черного 2С.

Дана схема ячейки, использованной для проведения исследований при повышенных давлениях. Давление в системе создавали путем подачи очищенного кислорода в автоклав. Измерения проводились после насыщения раствора газом при постоянном давлении.

Концентрацию азокрасителя до и после обработки определяли с помощью спектрофотометрического метода, а продукты его распада – методом газ-жидкостной хроматографии.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Фотокаталитическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на Ti/TiO_2 под давлением кислорода при облучении дневным светом

Фотокаталитическое окисление азокрасителя прямого черного 2С, являющегося сенсibilизатором и способствующего возбуждению диоксида титана, проводили при облучении дневным светом. За основной показатель, характеризующий удаление красителя из раствора и поддающийся наиболее точному и быстрому приборному контролю, была взята оптическая плотность раствора.

На рисунке 1. представлена зависимость оптической плотности раствора азокрасителя прямого черного 2С от времени обработки, показывающая снижение концентрации красителя за счет фотокаталитического окисления на диоксиде титана при облучении дневным светом при различных давлениях кислорода в 0,1 М растворе КОН.

Как видно из рисунка 1, увеличение давления кислорода от 0,18 до 0,26 МПа приводит к значительной интенсификации процесса фотокаталитического обесцвечивания раствора красителя. Дальнейшее повышение давления до 0,42 МПа не приводит к существенному изменению эффективности процесса. При увеличении давления от 0,18 до 0,42 МПа происходит уменьшение концентрации красителя примерно в 2 раза.

Механизм обесцвечивания заключается в разрушении азо-групп молекул красителя. Увеличение скорости процесса фотокаталитического окисления молекул красителя под давлением связано, по-видимому, с участием мо-

лекул растворенного кислорода в процессе фотокатализа с образованием активных частиц, способствующих интенсивному обесцвечиванию раствора.

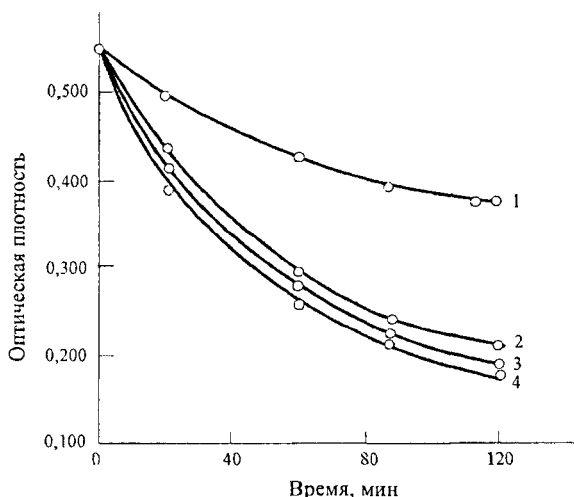
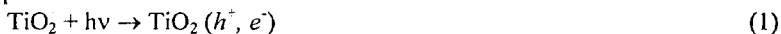


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности раствора азокрасителя ПЧ 2С от времени обработки дневным светом при различных давлениях кислорода (МПа): 1 – 0,18; 2 – 0,26; 3 – 0,32; 4 – 0,42. $C_{\text{фон}} = 0,1$ М КОН.

При облучении происходит фотовозбуждение катализатора вследствие образования в кристаллической решетке электронов e^- и дырок h^+ , которые могут непосредственно взаимодействовать с молекулами красителя, или инициировать образование высокоактивных радикалов с высокой реакционной способностью, играющих основную роль в фотокаталитическом окислении красителя:



Проведение процесса фотокаталитического окисления прямого 2С в 0,1 М растворе Na_2SO_4 приводит к уменьшению эффективности процесса обесцвечивания красителя по сравнению с 0,1 М раствором КОН. Это, по-видимому, связано с мешающим влиянием анионов SO_4^{2-} на протекание фотокаталитического процесса. Кроме того, растворимость кислорода при одном и том же давлении в растворе Na_2SO_4 меньше, чем в растворе КОН. Однако, тенденция увеличения степени обесцвечивания раствора красителя с повышением давления кислорода сохраняется и в случае с 0,1 М раствором Na_2SO_4 .

По полученным экспериментальным данным зависимости оптической плотности раствора при облучении дневным светом красителя изучена кине-

тика фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С. Показано, что давление кислорода оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса.

При рассмотрении влияния давления кислорода на начальную скорость фотокаталитического окисления (рисунок 2) видно, что при повышении давления кислорода до 0,25 МПа зависимость скорости реакции носит прямолинейный характер, что связано с хорошей растворимостью молекулярного кислорода в щелочном растворе, дальнейшее увеличение давления приводит лишь к незначительному изменению скорости процесса.

$R, \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$

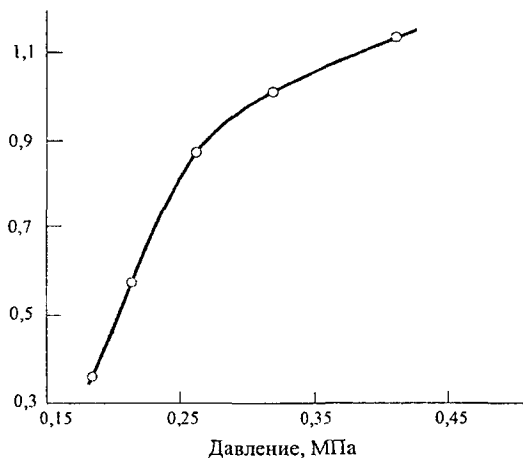


Рисунок 2. Зависимость скорости реакции фотокаталитического окисления азокрасителя ПЧ 2С в растворе КОН от давления кислорода при облучении дневным светом ($C_{\text{нач}} = 20 \text{ мг/л}$; время обработки — 3 ч)

Повышение скорости фотокаталитического окисления молекул красителя связано с образованием активных кислородсодержащих частиц по уравнениям 2 и 3. Гидроксильные радикалы в свою очередь могут взаимодействовать друг с другом с образованием пероксида водорода по следующему механизму:



Образующийся пероксид водорода под действием излучения подвергается рекомбинации с образованием активных частиц, способствующих окислению красителя.

Однако, помимо этого, гидроксильные радикалы являются высокоактивными частицами и способны реагировать с молекулами органического красителя, способствуя его окислению. Кроме того, наличие растворенного под давлением кислорода способствует химическому окислению молекул красителя в объеме раствора.

При проведении исследований по влиянию температуры на протекание процесса фотокаталитического окисления прямого черного 2С на Ti/TiO_2 электроде установлено, что с повышением температуры системы увеличивается скорость обесцвечивания раствора. Рассчитанные значения константы

скорости и начальной скорости фотокаталитического окисления для двух растворов приведены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1 увеличение температуры от 323 до 343 К при давлении кислорода 0,1 МПа приводит к повышению скорости фотокаталитического окисления молекул красителя в 1,5 раза для 0,1 М раствора КОН и в 2 раза для 0,1 М Na₂SO₄. Однако, скорость фотокаталитического окисления красителя в растворе КОН в 7,2 раза выше, чем в растворе сульфата натрия, что связано, как мы уже отмечали выше, с различной растворимостью молекулярного кислорода.

Таблица 1

Влияние температуры на константу скорости и начальную скорость фотокаталитического окисления прямого черного при давлении 0,1 МПа

Температура, К	Константа скорости, мин ⁻¹		Скорость реакции, мг·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	
	0,1 М КОН	0,1 М Na ₂ SO ₄	0,1 М КОН	0,1 М Na ₂ SO ₄
323	0,0178	0,0019	0,356	0,038
333	0,0230	0,0025	0,460	0,051
343	0,0276	0,0038	0,552	0,076
353	0,0316	-	0,633	-

При фотокаталитическом окислении молекул красителя на Ti/TiO₂ электроде под действием УФ-облучения эффективность процесса значительно выше, чем при использовании в качестве источника энергии дневного света, связанное с тем, что диоксид титана является широкозонным полупроводником.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что осуществление процесса фотокаталитического окисления молекул красителя под действием солнечного излучения при повышенных давлениях кислорода способствует увеличению скорости обесцвечивания раствора красителя и снижению экологической нагрузки.

3.2. Фотокаталитическое окисление прямого черного 2С на Ti/TiO₂/RuO₂ катализаторе под давлением кислорода при действии дневным светом

Для сравнительной характеристики нами были проведены исследования фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на Ti/TiO₂/RuO₂ электроде под давлением кислорода. Все исследования проводились с использованием в качестве источника энергии дневного света с целью создания менее энергоемких технологий обесвреживания сточных вод текстильной промышленности.

Увеличение давления кислорода до 0,42 МПа приводит к росту скорости фотокаталитического обесцвечивания раствора красителя (таблица 2).

При этом, значительное увеличение скорости процесса наблюдается до давления 0,26 МПа, как и в случае с фотокаталитическим окислением молекул прямого черного 2С на Ti/TiO₂ электроде. Причем величина степени обесцвечивания раствора имеет близкие значения при осуществлении процесса фотокаталитического окисления на Ti/TiO₂/RuO₂ и Ti/TiO₂ электродах. Однако, константа скорости фотокаталитического окисления, соответственно и значение начальной скорости окисления значительно ниже при использовании в качестве фотокатализатора электрода на основе диоксида рутения. Это, по-видимому, связано со снижением количества адсорбированных молекул красителя и кислорода, участвующих в фотокаталитическом процессе на электроде из Ti/TiO₂/RuO₂.

При использовании Ti/TiO₂ в качестве фотокатализатора, по-видимому, количество адсорбированных молекул кислорода и красителя значительно выше, что связано с более рыхлым слоем диоксида титана, обусловленное особенностями его получения, приводящее к более высоким значениям начальной скорости фотокаталитического окисления молекул красителя. При этом молекулы красителя выступают в качестве сенсibilizаторов, т.е. веществ, поглощающих и передающих энергию излучения фотокатализатору, которые затем в свою очередь окисляются.

Таблица 2.

Влияние давления кислорода на константу скорости фотокаталитического окисления на Ti/TiO₂/RuO₂ и степень обесцвечивания раствора прямого черного 2С в 0,1 М КОН

Давление, МПа	Константа скорости, мин ⁻¹	Степень обесцвечивания, %
0,18	0,0032	29,7
0,26	0,0075	59,5
0,32	0,0087	63,5
0,42	0,0102	63,7

Влияние давления кислорода на скорость реакции фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С на Ti/TiO₂/RuO₂ выражается прежде всего, как это было уже отмечено выше, образованием активных кислородсодержащих частиц, способствующих окислению молекул красителя. Повышение давления кислорода от 0,18 до 0,42 МПа приводит к увеличению скорости процесса примерно в 3,2 раза (рисунок 3).

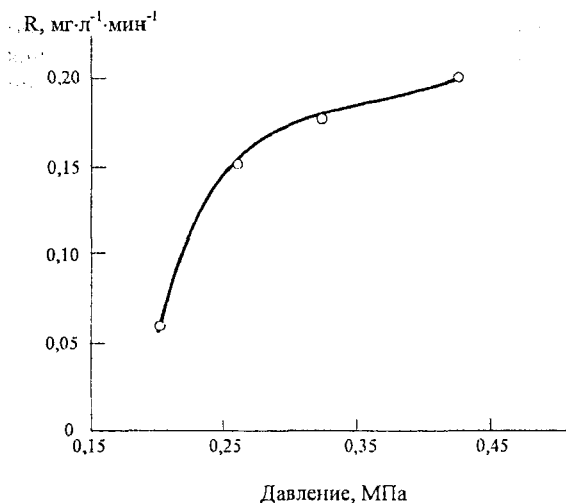


Рисунок 3. Зависимость скорости реакции фотокаatalитического окисления красителя ПЧ в растворе KOH на Ti/TiO₂/RuO₂ от давления кислорода при облучении дневным светом (C_{нач} = 20 мг/л; время обработки – 3 ч)

3.3. Фотокаatalитическое окисление красителя прямого черного 2С на дисперсных фотокаatalизаторах

Для увеличения фотокаatalитической активности при окислении органических соединений, в том числе и красителей, в качестве фотокаatalизаторов целесообразно использование дисперсных полупроводниковых оксидов металлов с размерами части от нескольких десятков нанометров. Исходя из этого, нами были проведены исследования фотокаatalитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на дисперсных фотокаatalизаторах, таких как TiO₂, ZnO и Fe₂O₃ при различных давлениях кислорода.

В таблице 3 приведены значения константы скорости, степени обесцвечивания и скорости окисления красителя на различных фотокаatalизаторах. Как видно из таблицы 3, скорость фотокаatalитического окисления молекул прямого черного 2С на диоксиде титана в 2,5 раза выше, чем при использовании оксида цинка в качестве фотокаatalизатора.

Таблица 3

Влияние природы фотокаatalизатора на константу скорости, начальную скорость фотокаatalитического окисления и степень обесцвечивания раствора прямого черного 2С в 0,1 М Na₂SO₄

Электрод	k, мин ⁻¹	R ₀ , мг·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	α, %
ZnO	0,038	0,76	75
TiO ₂	0,095	1,91	95

Проведение процесса фотокаatalитического окисления прямого черно-

го 2С под давлением кислорода 0,4 МПа с использованием дисперсного диоксида титана в качестве фотокатализатора приводит к увеличению значения скорости процесса до $3,37 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, что в 1,7 раза выше, чем при давлении 0,1 МПа.

При сравнении фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на пленочном Ti/TiO_2 электроде, на дисперсном TiO_2 скорость процесса во втором случае значительно выше, что можно объяснить увеличением поверхности катализатора и, соответственно, количества адсорбированных молекул красителя, способствующего сенсibiliзировавшему фотокаталитическому окислению.

Нами были проведены исследования по возможности интенсификации фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С на узкозонных полупроводниковых материалах, таких как Fe_2O_3 при облучении УФ- и дневным светом.

На рисунке 4 представлена зависимость концентрации красителя от времени при облучении видимым светом при различном содержании катализатора.

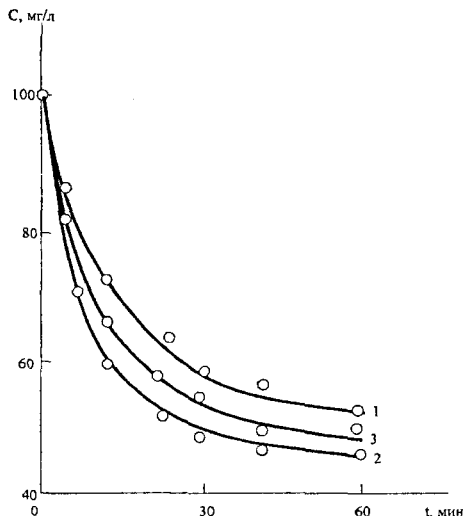


Рисунок 4. Зависимость концентрации красителя от времени облучения видимым светом при содержании катализатора: 1 – 2,5 г/л; 2 – 5 г/л; 3 – 10 г/л ($C_{кр} = 100 \text{ мг/л}$)

При действии дневного света в присутствии катализатора происходит интенсивное снижение концентрации красителя. Изменение количества катализатора не оказывает существенного влияния на протекание процесса.

Наибольшее снижение концентрации красителя, соответственно и степени обесцвечивания раствора, наблюдается при количестве катализатора 5 г/л. Степень обесцвечивания при этом составляет 54 %.

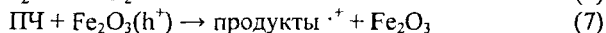
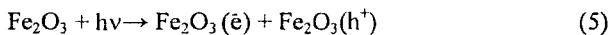
При изменении содержания Fe_2O_3 в растворе, степень обесцвечивания раствора ПЧ меняется незначительно. В таблице 4 приведены данные по изменению степени обесцвечивания раствора прямого черного при облучении УФ- и видимым светом при различном содержании фотокатализатора Fe_2O_3 .

Таблица 4

Зависимость степени обесцвечивания раствора ПЧ 2С от содержания катализатора при облучении УФ- и видимым светом

Концентрация катализатора, г/л	Степень обесцвечивания, %	
	УФ-облучение	Видимый свет
2,5	56,7	46,2
5,0	59,1	54,3
10,0	54,5	52,4

С увеличением давления O_2 происходит повышение скорости процесса фотокаталитического окисления, что связано с образованием активных кислородосодержащих частиц под действием УФ-лучей, участвующих в реакции окисления. Фотокаталитический процесс на Fe_2O_3 , по-видимому, протекает по следующей возможной схеме:



На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что проведение процесса фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С под давлением O_2 на дисперсных фотокатализаторах более эффективно по сравнению с пленочным фотокатализатором, что связано, по-видимому, с ростом количества кислородосодержащих активных частиц в окислительном процессе.

3.4. Фотозлектрохимическое окисление красителя прямого черного 2С под давлением кислорода

Увеличение фотокаталитической активности диоксида титана может быть достигнуто допированием ионов или атомов благородных металлов, а также проведением процесса фотоэлектролиза или подачей дополнительного напряжения на электроды.

Нами исследовано фотозлектрохимическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ и Ti/TiO_2 электродах в 0,1 М растворах Na_2SO_4 и KOH при облучении дневным светом.

Замыкание электродов на внешней цепи с одновременным облучением способствует перемещению сгенерированных фотоэлектронов на катод, где протекают электрохимические реакции восстановления, что снижает реком-

бинацию электронов и дырок.

На рисунке 5 представлена зависимость оптической плотности раствора красителя прямого черного 2С от времени обработки при фотоэлектрохимическом окислении на Ti/TiO_2 электроде в 0,1 М растворе Na_2SO_4 при различных давлениях кислорода.

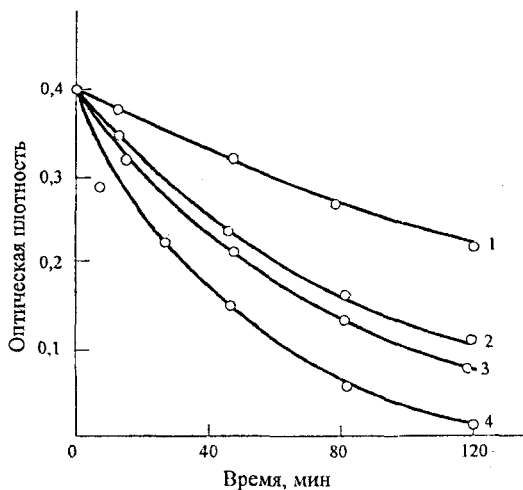


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности раствора азокрасителя ПЧ 2С от времени обработки при фотоэлектрохимическом окислении на Ti/TiO_2 при различных давлениях кислорода (МПа): 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4. $C_{\text{фон}} = 0,1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$, $C_{\text{кр.}} = 20 \text{ мг/л}$.

Как видно из рисунка, повышение давления кислорода от 0,1 до 0,4 МПа, приводит к снижению оптической плотности раствора при одном и том же времени обработки и различных давлениях.

Кинетика фотоэлектрохимического окисления прямого черного 2С удовлетворительно соответствует первому порядку, что подтверждается прямолинейной зависимостью $\ln \frac{C_0}{C}$ от времени обработки.

Рассчитаны константа скорости и значения начальной скорости фотоэлектрохимического окисления прямого черного 2С при различных давлениях кислорода. Увеличение концентрации растворенного кислорода способствует росту скорости фотоэлектрохимического окисления молекул красителя прямого черного 2С. Например, повышение давления кислорода от 0,1 до 0,4 МПа приводит к увеличению скорости процесса примерно в 7,7 раза.

При сравнении двух процессов, фотокаталитического и фотоэлектрохимического, скорость реакции фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе Na_2SO_4 в 1,5 раз выше при давлении 0,1 МПа и 6,8 раз при давлении 0,4 МПа. По нашему мнению, это объяс-

няется электрохимическим восстановлением растворенного кислорода на поверхности титанового катода до активных частиц, участвующих в окислении молекул красителя. Это подтверждается тем фактом, что увеличение давления, соответственно и концентрации растворенного кислорода, приводит к более значительному превышению величины начальной скорости фотоэлектрохимического окисления, чем фотокаталитического. Значение степени обесцвечивания раствора красителя в сравнимых условиях эксперимента при фотоэлектрохимическом окислении составляет 98,2%, тогда как при фотокаталитическом – 13,4%.

В случае проведения процесса фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе Na_2SO_4 на $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ электроде эффективность обесцвечивания раствора ниже, чем в случае с Ti/TiO_2 , что, по-видимому, связано с более плотным расположением оксидов титана и рутения на поверхности титана и с более низкими значениями величины адсорбции молекул красителя на поверхности электрода.

На рисунке 6 приведена зависимость оптической плотности раствора красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе Na_2SO_4 при электрохимической обработке (кривая 1) и фотоэлектрохимической при давлениях кислорода 0,1 и 0,4 МПа (кривая 2 и 3).

Электрохимическое окисление красителя прямого черного 2С в данных условиях на $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ электроде приводит к снижению оптической плотности раствора на 9,1% и 9,4 % в 0,1 М растворах Na_2SO_4 и KOH , а при фотоэлектрохимическом окислении степень обесцвечивания составляет 45,6% и 44,4% для двух растворов, соответственно. Для сравнения, степень обесцвечивания при фотокаталитическом окислении на $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ электроде составляла 20,2% и 10,4 % в 0,1 М растворах KOH и Na_2SO_4 .

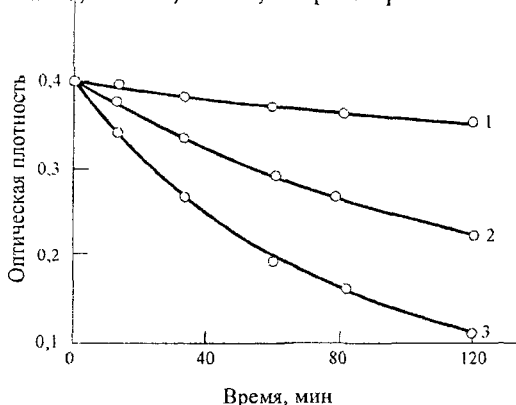


Рисунок 6. Зависимость оптической плотности раствора красителя ПЧ 2С от времени при обработке различными способами на $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ электроде под давлением кислорода: 1 – электрохимическая при $P=0,1$ МПа; 2 – фотоэлектрохимическая при $P=0,1$ МПа; 3 – фотоэлектрохимическая при $P=0,4$ МПа ($C_{\text{фон}} = 0,1$ М Na_2SO_4 , $C_{\text{кр}} = 20$ мг/л, $i = 0,1$ А/см²)

Таким образом, степень обесцвечивания фотоэлектрохимическим окислением превышает суммарный эффект электрохимического и фотокаталитического процессов, что, по-видимому, связано с участием продуктов восстановления кислорода в окислении молекул красителя.

При сравнении величины константы скорости и скорости фотоэлектрохимического процесса, видно, что повышение давления кислорода до 0,4 МПа приводит к увеличению скорости фотоэлектрохимического процесса в 2,1 раза. Причем скорость фотоэлектрохимического окисления молекул красителя выше в 6,5 раза, чем скорость электрохимического окисления в данных условиях, что связано с протеканием одновременно и фотокаталитического окисления в случае облучения $Ti/TiO_2/RuO_2$ электрода дневным светом (таблица 5).

Более высокие значения степени обесцвечивания и константы скорости фотоэлектрохимического окисления в 0,1 М растворе КОН по сравнению с 0,1 М раствором Na_2SO_4 связаны, по-видимому, с лучшей растворимостью кислорода в щелочной среде.

При рассмотрении влияния давления кислорода на скорость фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе КОН было установлено, что до давления 0,26 МПа зависимость между давлением и величиной скорости реакции имеет прямолинейный вид. Дальнейшее повышение давления до 0,4 МПа и выше приводит лишь к незначительному изменению скорости процесса.

Таблица 5

Значения константы скорости, начальной скорости окисления и степени обесцвечивания раствора прямого черного 2С в 0,1 М Na_2SO_4 при различных обработках

Вид обработки	k , мин ⁻¹	R_0 , мг·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	α , %
Электрохимическая	0,0018	0,036	9,1
Фотоэлектрохимическая при P=0,1 МПа	0,0117	0,234	45,6
Фотоэлектрохимическая при P=0,4 МПа	0,0249	0,498	72,0

При облучении УФ-светом обесцвечивание раствора красителя происходит и без подачи кислорода в систему, а проведение фотоэлектрохимического процесса под давлением 0,18 МПа приводит к полному обесцвечиванию раствора. Стоит отметить, что полное обесцвечивание раствора красителя происходит за 30 минут осуществления фотоэлектролиза, тогда как при облучении дневным светом раствор обесцвечивался при времени обработки более двух часов.

Ускорение фотоэлектрохимического процесса в присутствии растворенного под давлением 0,18 МПа кислорода указывает на то, что, по-

видимому, происходит образование активных частиц под действием ультрафиолетового облучения, способствующих окислению молекул красителя прямого черного. Кроме того, при осуществлении фотоэлектролиза под давлением кислорода, растворенный кислород восстанавливается на поверхности платинового электрода с образованием пероксида водорода. Пероксид водорода при действии облучения способен к рекомбинации с образованием более активных гидроксильных радикалов по следующей схеме:



Наличие гидроксильных радикалов в растворе приводит к ускорению процесса обесцвечивания раствора красителя. Увеличение скорости обесцвечивания также связано с жидкофазным окислением молекул красителя растворенным кислородом. При жидкофазном окислении молекул красителя прямого черного 2С растворенным кислородом при давлении 0,2 МПа, степень обесцвечивания достигает около 2,0 %. Следовательно, вклад процесса жидкофазного окисления молекул красителя растворенным кислородом составляет незначительную величину по сравнению с фотоэлектрохимическим процессом.

Однако, обесцвечивание раствора не предполагает полного удаления молекул красителя из раствора, так как молекула красителя разрушается по азосвязям с образованием ароматических фрагментов. Исходя из этого, нами был проведен хроматографический анализ раствора после фотоэлектрохимической обработки (рисунок 7). При этом предполагалось, что одним из продуктов окисления молекул красителя является малеиновая кислота, образующаяся после разрушения ароматических фрагментов. Как и предполагалось, на хроматограммах появляется пик, соответствующий малеиновой кислоте, образующийся в значительных концентрациях. Кроме пика малеиновой кислоты на хроматограмме наблюдаются два других пика, относящиеся, по-видимому, к ароматическим фрагментам молекулы красителя.

При фотокаталитическом обесцвечивании на хроматограммах раствора красителя после обработки появляющиеся пики, соответствующие малеиновой кислоте, имеют незначительную высоту (рисунок 8), однако на хроматограмме появляются другие пики, соответствующие, по-видимому, фрагментам молекулы прямого черного 2С.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные показывают, что в условиях фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в присутствии растворенного кислорода при различных давлениях приводит к интенсификации процесса за счет образования активных кислородсодержащих частиц, разрушающих молекулы красителя.

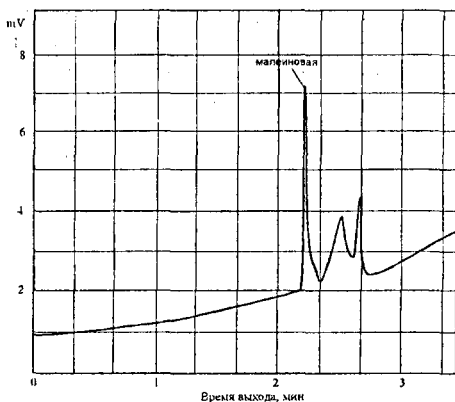


Рисунок 7. Хроматограмма раствора азокрасителя ПЧ 2С после фотоэлектрохимического обесцвечивания при облучении УФ-светом в щелочном растворе ($P = 0,18$ МПа)

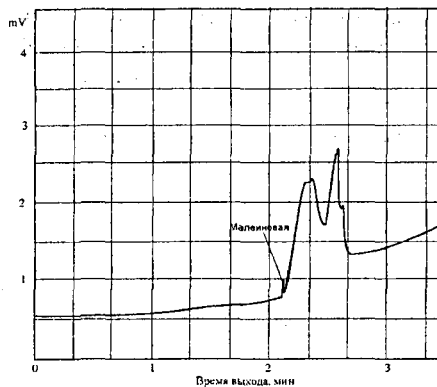


Рисунок 8. Хроматограмма раствора азокрасителя ПЧ 2С после фотокаталитического обесцвечивания при облучении УФ-светом в щелочном растворе ($P = 0,18$ МПа).

ВЫВОДЫ:

1. Исследовано фотокаталитическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на Ti/TiO_2 и $Ti/TiO_2/RuO_2$ электродах под давлением кислорода при облучении дневным светом. Установлено, что увеличение давления кислорода от 0,18 до 0,42 МПа приводит к повышению степени обесцвечивания раствора на 37% в 0,1М растворе КОН.
2. Показано, что увеличение температуры от 323 до 343 К при давлении кислорода 0,1 МПа приводит к повышению скорости фотокаталитического окисления прямого черного 2С в 1,5 раза в 0,1 М растворе КОН и в 2 раза в 0,1 М Na_2SO_4 . Скорость фотокаталитического окисления красителя в растворе КОН примерно в 7,0 раз выше, чем в растворе сульфата натрия, что связано с хорошей растворимостью кислорода в щелочной среде и мешающим влиянием ионов SO_4^{2-} на фотокаталитический процесс.
3. Изучено фотокаталитическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на высокодисперсных катализаторах TiO_2 , ZnO и $\alpha-Fe_2O_3$ при различных давлениях кислорода. Применение высокодисперсных фотокатализаторов приводит к увеличению скорости процесса окисления по сравнению с использованием пленочных Ti/TiO_2 и $Ti/TiO_2/RuO_2$ электродов примерно в 1,3 раза.
4. Предложен механизм фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С при повышенных давлениях кислорода на дисперсных TiO_2 , и $\alpha-Fe_2O_3$, протекающий с образованием активных кислородсодержащих частиц.

5. Установлены кинетические закономерности протекания процесса фотоэлектрохимического окисления азокрасителей под давлением кислорода на Ti/TiO_2 и $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ электродах при облучении дневным светом. Повышение давления кислорода до 0,4 МПа приводит к увеличению начальной скорости фотоэлектрохимического окисления молекул азокрасителя прямого черного 2С в 2,1 раза на $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ электроде при облучении дневным светом. Скорость фотоэлектрохимического процесса в 6,5 раза выше, чем скорость электрохимического окисления в данных условиях, что связано с одновременным протеканием фотокаталитического окисления в случае облучения.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Адамадзиева Н.К., Алиев З.М., Исаев А.Б. Фотоэлектрохимическое обезвреживание водных растворов азокрасителей в присутствии растворенного кислорода (тезисы) // Сборник докладов XXXIV Международной конференции «Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе», г. Ялта, 2007 – с. 10-11.

2. Исаев А.Б., Алиев З.М., Адамадзиева Н.К. Влияние растворенного кислорода на фотоэлектрокаталитическое окисление азокрасителей (тезисы) // III Международная конференция «Катализ: Теория и применение» - Новосибирск, 2007 – с. 471.

3. Адамадзиева Н.К., Алиев З.М., Гусейнов М.А. Исаев А.Б. Фотокаталитическое окисление азокрасителей под действием солнечного света при повышенных давлениях кислорода (статья) // Материалы Международного семинара «Возобновляемая энергетика: материалы и техника» - Махачкала, 2007 – с. 163-164.

4. Адамадзиева Н.К., Алиев З.М., Исаев А.Б. Фотоэлектрохимическое окисление азокрасителей при повышенных давлениях кислорода (статья) // Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2008 – Спецвыпуск «Проблемы электрохимии и экологии» - с. 46-48.

5. Адамадзиева Н.К., Алиев З.М., Исаев А.Б. Влияние растворенного кислорода на фотоэлектрохимическое окисление азокрасителя прямого черного 2с (тезисы) // Материалы Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» - Махачкала, ДГУ, 2008 – с. 117-118.

6. Алиев З.М., Керемова М.А., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. Фотокаталитическое окисление красителей на наночастицах Fe_2O_3 при повышенных давлениях кислорода (тезисы) // Материалы Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» - Махачкала, ДГУ, 2008 – с. 61-62.

7. Исаев А. Б., Магомедова Г.А., Алиева Н.А., Адамадзиева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое, фотоэлектрокаталитическое и электрокаталитическое окисление азокрасителей (тезисы) // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Современные

проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология» - Махачкала, ДГТУ, 2008 – с. 93-95.

8. Адамадиева Н.К., Алиев З.М., Исаев А.Б. Фотокаталитическое окисление азокрасителей при повышенных давлениях кислорода // Труды VI Международной конференции молодых ученых «Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе IT+S&E' 08» - Украина, Крым, Ялта, 2008 – с. 291-292.

9. Адамадиева Н.К., Алиев З.М., Исаев А.Б., Алиева Н.А. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителей // Материалы 9 региональной научно-практ. конф. «Компьютерные технологии в науке, экономике и образовании» СТ+SEE'2008, Махачкала, 2008 – с. 30-34.

10. Адамадиева Н.К., Алиев З.М., Исаев А. Б., Магомедова Г.А., Алиева Н.А. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителей на Ti/TiO₂ (статья) // Сборник докладов XXXVI Международной конференции «Информационные технологии в науке, социологии, экономике и бизнесе», г. Ялта, 2009 – с. 224-225.

11. Алиев З.М., Магомедова Г.А., Исаев А. Б. Алиева Н.А., Адамадиева Н.К. Фотокаталитическое окисление азокрасителей на наночастицах Fe₂O₃ под давлением кислорода // Российские нанотехнологии – 2009 – Т. 4 – №.7-8.

12. Aliev Z.M., Isaev A.B., Alieva N.A., Magomedova G.A., Adama-dzieva N.K. Photocatalytic, Photoelectrocatalytic and Electrocatalytic Oxidation of Azodye at High Oxygen Pressure // 216th ECS Meeting - Vienna, Austria, 2009 – P. 1175.

13. Исаев А. Б., Магомедова Г.А., Алиева Н.А., Рабаданова П. А., Адамадиева Н.К. Фотокаталитическое обесцвечивание растворов азокрасителей под давлением кислорода // Вода: химия и экология. - 2010 - №7 - с. 13-17.

14. Алиев З.М., Исаев А.Б., Адамадиева Н.К., Харламова Т.А. Фотоэлектрохимическое окисление азокрасителей под давлением кислорода// Новости электрохимии органических соединений 2010. XVII Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений с международным участием: тез. докл./ред. кол. В.П. Гульятй, А.Б. Килимник, А.Г. Кривенко. – Тамбов: Изд. ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – с. 150-151.

Патенты:

1. Патент (RU) № 2337885 Способ фотоэлектрохимической очистки сточных вод от красителей /Адамадиева Н.К., Исаев А.Б., Алиев З.М., Шапиева М.А./ От 10.11.08. Заявка №2006144015 от 11.12.2006.

Подписано в печать. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Формат 60*84 1/16. Усл. печ.л – 1,5
Заказ № 0951 . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии “Радуга-1”
г. Махачкала, ул. Коркмасова, 11 “а”