

УДК 66.087.2-3; 66.094.3.097

Исследование электрокаталитической очистки воды от формальдегида на медьсодержащем катализаторе

М. З. ДХАН, Ю. В. ЦАРЕВ

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
проспект Ф. Энгельса, 7, Иваново 153000 (Россия)**E-mail: tsarev@isuct.ru*

(Поступила 12.03.10; после доработки 04.06.10)

Аннотация

Изучено электрокаталитическое окисление формальдегида на медьсодержащем катализаторе, помещенном в электрохимическую ячейку. Исследовано влияние катализатора на окисление формальдегида при изменении таких параметров, как скорость пропускания раствора через реактор, в котором размещался катализатор, подведенная удельная мощность и межэлектродное расстояние.

Ключевые слова: формальдегид, сточная вода, очистка, электрокатализ

ВВЕДЕНИЕ

В Государственном докладе о состоянии водных ресурсов Российской Федерации [1], подготовленном Министерством природных ресурсов и экологии РФ, отмечается, что по такому токсиканту, как формальдегид, для некоторых рек уровень загрязнения превышает ПДК в 1.4 раза. Учитывая тот факт, что данное соединение внесено в список веществ, представляющих канцерогенную опасность для человека [2], разработка новых методов очистки, направленных на предотвращение поступления формальдегида в окружающую среду, имеет актуальное значение.

Источниками поступления формальдегида в окружающую среду служат деревообрабатывающие и мебельные производства, предприятия по производству кокса, по переработке каменноугольной, нефтяной и сланцевой смол, газификация угля.

В современной практике водоочистки предпочтение отдается комбинированным безреагентным технологиям, позволяющим в одном аппарате осуществлять процессы глубокого окисления органических веществ, сорбции взвешенных веществ и обеззараживания воды

[3–5]. Авторами [6] исследована трехмерная электродная система (TDES), так называемая насыпная система электродов. В этой трехмерной системе части электродов в виде гранул помещены в область между обычными двумерными электродами (межэлектродное пространство). В работе [6] отмечается, что благодаря небольшому расстоянию между засыпанными гранулами можно достичь высокой производительности в электрохимическом процессе. В работах [7, 8] исследован комбинированный процесс адсорбции и электрохимического окисления органических соединений. При этом активированный уголь находился в межэлектродном пространстве в неподвижном и взвешенном состоянии. Авторами этих работ показано, что применение совмещенных методов позволяет повысить эффективность очистки сточной воды от органических загрязнителей.

В работе [9] отмечается, что широкое использование Фентон-процесса для очистки сточных вод ограничено узким диапазоном значений pH. Для расширения рабочего диапазона значений pH до нейтральных и основных авторы [9] предлагают использовать в качестве катода наноструктурированный

Fe/Fe₂O₃, нанесенный на углеродистое волокно (ACF). Система с катодом Fe/Fe₂O₃/ACF исследована при очистке воды от красителя родамина и продемонстрировала значительно более высокую интенсивность, чем другие электро-Фентон-системы при нейтральных значениях pH раствора.

В исследовании [10] для электрохимического окисления метиленового синего (МС) в сточных водах использовали каолин, модифицированный Fe₂O₃ и помещенный в электрохимический реактор с пластинами графита в качестве электродов. Было установлено, что модифицированный Fe₂O₃ каолин проявляет более высокую каталитическую активность в электрохимической деградации сточных вод, содержащих МС. В других работах [11–13] исследовался процесс очистки сточных вод, содержащих краситель метиловый желтый (МЖ) и сточные воды целлюлозно-бумажного производства, в системе с железными и графитовыми электродами, куда помещался модифицированный Co₂O₃–CuO–PO₄ каолин. Эксперимент показал, что окисление эффективно протекает при pH 3–5, плотности тока 30 мА/см². Эффективность очистки по ХПК достигает 90–97 %. Аналогичным образом в исследовании [14] было изучено влияние солей KMnO₄ и сульфата железа, контактирующих с активным бентонитом, на процесс очистки сточной воды от фенола.

Авторами [15] исследована эффективность нового электрохимического реактора с насыпным электродом, через который барботировался газ. В качестве объекта исследования была выбрана модельная сточная вода, содержащая муравьиную кислоту. Результаты исследования показали, что эффективность очистки по ХПК существенно выше по сравнению с двумерными и трехмерными электродами без пропускания газа. Эффективность очистки по ХПК повышается на 13,5 % при замене азота, используемого в качестве барботируемого через насыпной электрод газа, на воздух, который не только участвовал в некоторых физических процессах, но и играл важную роль в электрохимических реакциях.

Авторы [16] использовали новый электрохимический гетерогенный каталитический ре-

актор для гетерогенно-каталитической очистки модельного раствора от нитробензола. В пространство между графитовыми пластинами (анодом и катодом) при соотношении 1 : 3 засыпался бифункциональный насыпной электрод: активированный уголь и оксид алюминия с 2 % содержанием оксида меди (II) или оксида железа (III). Установлено, что очистка воды от нитробензола в значительной мере зависит от приложенного потенциала, начального значения pH и концентрации фоновых электролитов. Результаты показали, что при использовании катализатора степень очистки от нитробензола выше, чем без катализатора. Эффективность очистки воды от нитробензола в случае применения катализатора на основе оксида железа значительно превышает эффективность очистки при использовании катализатора на основе оксида меди только при pH < 4. Для нейтральных и щелочных значений pH это различие нивелируется. С увеличением значений pH степень очистки возрастает.

В некоторых публикациях [17] отмечается, что в нейтральных и щелочных растворах окисление формальдегида в электро-Фентон-системах в присутствии Fe²⁺ идет с накоплением муравьиной кислоты. В кислых растворах при pH 2.2 и температуре 60 °C происходит полное окисление формальдегида до CO₂ и воды. В то же время в работах [18, 19 (с. 540)] отмечается, что в присутствии Cu²⁺ наблюдаются повышение степени окисления в электро-Фентон-процессе и более существенный эффект по окислению накапливающихся в качестве промежуточных продуктов окисления алифатических кислот. Авторы объясняют это тем, что более легкое окисление алифатических кислот может быть связано с образованием их комплексов с Cu²⁺.

Таким образом, остается актуальной проблема разработки электродов, которые бы позволяли осуществлять процесс глубокой очистки сточных вод от органических поллютантов в широком интервале значений pH. Цель данной работы – изучение влияния наложения переменного электрического тока на слой медьсодержащего катализатора в процессе очистки модельного раствора от формальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовался раствор с концентрацией формальдегида 800 мг/л, приготовленный на основе дистиллированной воды и формалина технического марки ВМ (фирма “Окситон”, ГОСТ 1652–89), содержащего 37 % формальдегида. Для осуществления процесса очистки методом пропитки приготовлен медьсодержащий катализатор, нанесенный на активированный уголь (АУ) марки АГ-2 в виде гранул размером 0,5–1 мм. В колбу на 500 мл вносили 50 г АУ и заливали раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 410 г/л. Пропитку проводили в термостате при температуре 80 °С в течение 60 мин. Пропитанные раствором гранулы АУ помещали в сушильный шкаф на 60 мин при температуре 150 °С. После сушки гранулы АУ помещали в муфельную печь и прокаливали при температуре 350 °С в течение 1 ч. Содержание оксида меди (II) в полученном катализаторе составило 8 %.

Очистка сточной воды осуществлялась в реакторе проточного типа (рис. 1), работающем по принципу реактора идеального вытеснения. Реактор представлял собой трубку диаметром 1 см, в которую помещался исследуемый катализатор. Насыпной электрод поддерживался с обеих сторон трубки тоководо-

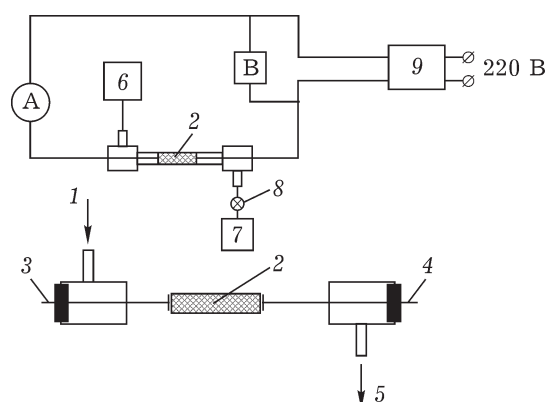


Рис. 1. Реактор и схема установки для электрокаталитической очистки сточной воды от формальдегида: 1 – вход модельной сточной воды в реактор; 2 – слой катализатора; 3, 4 – тоководы с сетчатым медным электродом на конце; 5 – выход модельной сточной воды из реактора; 6 – напорная емкость с модельной сточной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

ми с сетчатыми медными электродами. Расстояние между сетчатыми электродами варьировалось от 1 до 3 см. Расход очищаемой сточной воды устанавливали с помощью регулируемого крана 8. В реакторе между сетчатыми электродами 3 и 4 размещался катализатор 2. На медные сетчатые электроды подавалось переменное напряжение (5–15 В). Силу тока и напряжение регистрировали вольтметром (В) и миллиамперметром (А). Определение подведенной удельной мощности W ($\text{Вт}/\text{см}^3$) для реактора осуществляли расчетным методом по формуле

$$W = UI/V$$

где U – напряжение, В; I – сила тока, А; V – объем слоя катализатора, см^3 . Выход по току определяли по формуле

$$CE = XC_0VnF/Q$$

где X – степень конверсии загрязнителя, д. е.; C_0 – начальная концентрация загрязнителя, моль/л; V – объем очищаемого раствора, л; n – число электронов, участвующих в окислении; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; Q – количество электричества, Кл. Концентрацию формальдегида определяли на входе и выходе из реактора фотоколориметрическим методом [20] на приборе КФК-2МП. Метод определения формальдегида основан на его реакции с хромотроповой кислотой в кислой среде, в результате которой образуется соединение, окрашивающее раствор в фиолетовый цвет. Содержание формальдегида определяли фотоколориметрическим методом при длине волны 584 нм в кювете с длиной оптического пути 0,5 см. Значение водородного показателя модельной сточной воды определяли при помощи рН-метра марки “Ионмер” И-130. Исходная реакция среды модельного раствора сточной воды составляла рН 5. Содержание ионов меди (II) на выходе из реактора определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-3 “Сатурн”. Качественное определение муравьиной кислоты проводили обесцвечиванием раствора 0,1 М KMnO_4 по методике, описанной в работе [21]. Для измерения величины поверхности катализатора использовали метод селективной низкотемпературной хемосорбции гелия в импульсном режиме при температуре -136 °С. Измерение общей удельной поверхности проводили на сорбтомере “Цвет-211” [22]. Величина удель-

ной поверхности АУ составила $1100 \text{ м}^2/\text{г}$, приготовленного катализатора – $28 \text{ м}^2/\text{г}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена зависимость степени очистки модельной сточной воды от времени пропускания. Очистка модельного раствора, содержащего формальдегид, осуществлялась в проточном реакторе в течение 210 мин, при постоянной удельной мощности $1.5 \text{ Вт}/\text{см}^3$ и расходе $0.08 \text{ мл}/\text{с}$. Высота слоя засыпаемого в межэлектродное пространство катализатора составляла 1, 2 и 3 см (масса катализатора 280, 590 и 850 мг соответственно).

В целом динамика процесса очистки модельной сточной воды от формальдегида свидетельствует о том, что от начального момента работы реактора до 1 ч степень очистки от формальдегида составляет 40–80 %. Так, с увеличением высоты слоя катализатора от 1 до 3 см степень очистки воды от формальдегида возрастает от 40 до 80 % соответственно. На основании данных рис. 1 можно предположить, что на начальной стадии (примерно 30–40 мин) адсорбированные на поверхности катализатора формальдегид и продукты его окисления влияют на процесс окисления формальдегида посредством формирования поверхности катализатора и участия промежуточных продуктов в процессе окисления. Низкие начальные степени окисления формальдегида и последующее их увеличение обусловлены также “смывом” части нанесен-

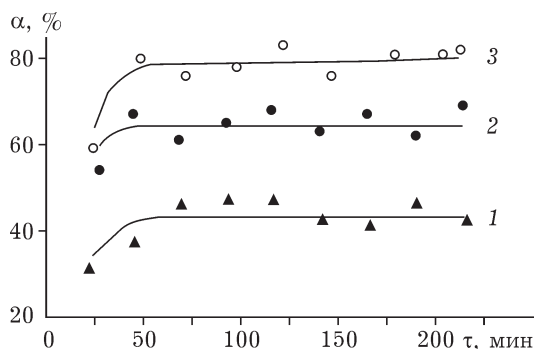


Рис. 2. Зависимость степени очистки формальдегида (α) от времени (τ). Подведенная удельная мощность $1.43 \text{ Вт}/\text{см}^3$; расход раствора $0.08 \text{ мл}/\text{с}$; переменный ток; высота слоя засыпки катализатора H , см: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

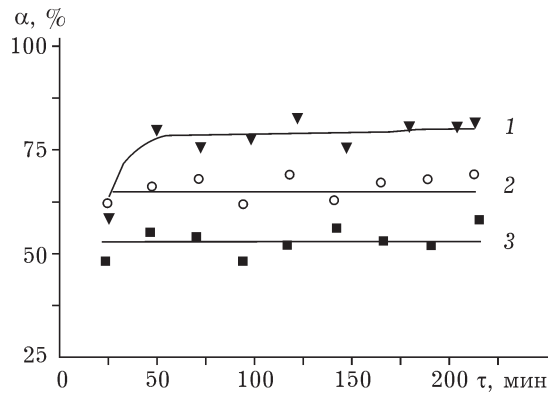


Рис. 3. Зависимость степени очистки формальдегида (α) от времени (τ) в присутствии насыпных электродов различного типа и без их использования: 1 – насыпной электрод, катализатор с содержанием CuO 8 %; 2 – насыпной электрод, активированный уголь марки АГ-2; 3 – сетчатые электроды в отсутствие насыпного электрода; межэлектродное расстояние $H = 3 \text{ см}$; объемный расход $0.08 \text{ мл}/\text{с}$.

ного оксида меди (II), что подтверждено дальнейшими экспериментами.

На рис. 3 представлены зависимости степеней очистки формальдегида от времени в присутствии насыпных электродов различного типа и без их использования. Выполнены эксперименты с использованием в качестве насыпного электрода катализатора с содержанием CuO 8 %, АУ марки АГ-2. Также был поставлен эксперимент с сетчатыми электродами без использования насыпного электрода. Во всех случаях межэлектродное расстояние составляло 3 см. Установлено, что при использовании в качестве катализатора АУ с нанесенным на поверхность CuO степень окисления формальдегида возрастает на 20–30 %. При использовании АУ в качестве насыпного электрода степень очистки увеличивается на 10–15 %.

В ходе работы электрокаталитической ячейки при очистке сточной воды от формальдегида возможен переход нанесенного на поверхность АУ оксида меди в очищаемый раствор. Зависимость концентрации ионов меди Cu^{2+} на выходе из электрокаталитической ячейки от времени обработки модельного раствора в электрохимической ячейке представлена на рис. 4. Для всех условий эксперимента содержание меди (II) в отходящей из реактора воде меньше, чем установлено нормами по санитарно-токсикологическому показателю вредности ($1 \text{ мг}/\text{л}$) [23]. Для катализа-

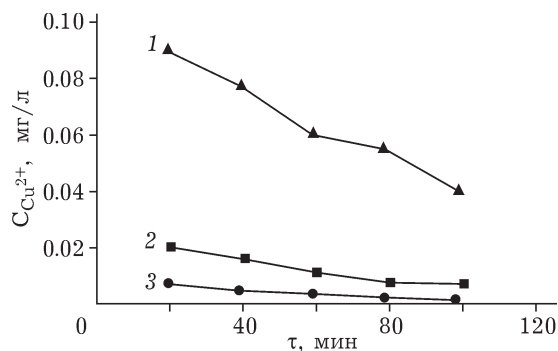


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов меди Cu^{2+} на выходе из электрокаталитической ячейки от продолжительности обработки сточной воды (переменный ток). Высота слоя катализатора H , см: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

тора с высотой слоя 3 см в течение 1 ч наблюдается снижение содержания меди от 0.09 до 0.04 мг/л. Для катализаторных слоев с высотой засыпки 1 и 2 см содержание меди (II) также уменьшается примерно в два раза. Для процесса очистки модельного раствора нами использован нанесенный медьсодержащий катализатор с содержанием меди 8 % в пересчете на CuO . При расходе 0.08 мл/с в течение 200 мин было обработано 960 мл. Концентрация соединений меди в очищенном модельном растворе после пропускания его через слой катализатора высотой 3 см и подведенной удельной мощности 1.8 Вт/см³ составила максимально 0.1 мг/л. Масса засыпанного в реактор на момент эксперимента катализатора составила 810 мг. Следовательно, из нанесенного катализатора только 0.2 % переходит в раствор. Для слоя катализатора высотой 1 и 2 см унос оксида меди (II) составляет 0.1 и 0.2 % соответственно.

Одна из возможных стадий окисления формальдегида – это образование муравьиной кислоты [6], которая в определенной степени будет влиять на величину pH очищаемого раствора. В этой связи нами получены данные по зависимости величины pH модельного раствора на выходе из проточного реактора от времени пропускания (рис. 5). Реакция среды раствора после очистки в ходе всего времени работы реактора изменялась незначительно (pH 4.0–5.1) и может характеризоваться как слабокислая.

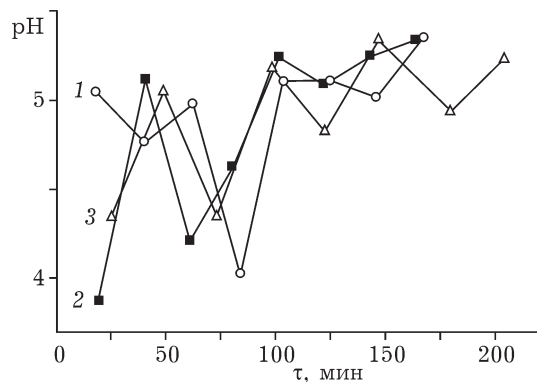


Рис. 5. Зависимость pH раствора от продолжительности пропускания модельного раствора (подведенная удельная мощность $W = 1.43$ Вт/см³; объемный расход 0.08 мл/с; переменный ток). Высота слоя катализатора H , см: 1 (1), 2 (2), 3 (3).

Для оценки влияния образовавшихся промежуточных продуктов на величину pH очищенного модельного раствора нами проведен качественный анализ на муравьиную кислоту. Установлено, что очищенный модельный раствор не содержит муравьиной кислоты. Можно заключить, что процесс окисления формальдегида происходит нацело до CO_2 и H_2O с незначительным образованием муравьиной кислоты, которая может находиться в адсорбированном состоянии на поверхности катализатора и влиять на процесс окисления. В целом, изменение величины pH модельного раствора на выходе из реактора наблюдается в течение первого часа работы установки. Как упоминалось ранее, в этот интервал времени происходит формирование поверхности катализатора за счет уноса части нанесенного на поверхность катализатора оксида меди. Увеличение концентрации ионов в растворе может способствовать интенсификации процессов на электродах, что в конечном итоге приводит к колебаниям величины pH раствора.

На основании полученных данных рассчитаны константы скорости реакции окисления формальдегида. Кинетику процесса окисления формальдегида описывали уравнением второго порядка [8]

$$dx/d\tau = k_2 C_{\text{ф}}(1-x)^2$$

где k_2 – эффективная константа скорости второго порядка, л/(моль · мин); $C_{\text{ф}}$ – начальная концентрация формальдегида, моль/л; τ – время пребывания в реакторе, мин; x – степень превращения.

ТАБЛИЦА 1

Значения эффективных констант скоростей окисления формальдегида для различных условий процесса, л/(моль · мин)

Высота слоя катализатора, см	Подведенная удельная мощность ($W_{уд}$), Вт/см ³			
	1.4	2.4	7.3	10.7
1	0.014	0.018	0.032	0.058
2	0.020	–	–	–
3	0.039	–	–	–

Рассчитанные значения константы скоростей процесса окисления в проточном реакторе представлены в табл. 1. Полученные нами данные сопоставимы с результатами, приведенными в работе [8]. Авторы этой работы осуществляли окисление формальдегида с использованием пероксида водорода, генерированного в пористом газодиффузионном катоде. Выход по току для различных условий эксперимента составлял от 5 до 15 %. Процесс очистки сточной воды от формальдегида осуществлялся при значениях плотности тока 500–3000 А/м². С увеличением плотности тока степень очистки по формальдегиду возрастала. Примечательно, что для осуществления процесса окисления формальдегида не требуется введения в раствор фонового электролита, так как гранулы нанесенного медь-оксидного катализатора, помещенные в межэлектродное пространство, обладают проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс окисления формальдегида на катализаторе из гранулированного активированного угля с нанесенным в качестве активного компонента оксидом меди, помещенным в межэлектродное пространство.

Установлено, что наложение переменного электрического поля на слой катализатора при пропускании модельного раствора позволяет осуществлять окисление формальдегида.

В ходе изучения процесса очистки модельной сточной воды на медьсодержащем катализаторе установлено, что увеличение подведенной удельной мощности электрического тока или плотности тока приводит к повышению степени окисления формальдегида в проточном реакторе.

Для кинетической модели реактора идеального вытеснения рассчитаны константы скорости окисления формальдегида для уравнения второго порядка.

Полученные нами результаты подтвердили практическую значимость предложенного совмещенного метода очистки модельного раствора от формальдегида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Государственный доклад “О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2008 году” М.: НИИ-Природа, 2009. 457 с.
- 2 СанПиН 1.2.2353–08 “Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности” (утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 21 апреля 2008 г. № 27).
- 3 Аристова Н. А., Пискарев И. М. // Теор. осн. хим. технол. 2003. Т. 37, № 2. С. 197–201. (Aristova N. A., Piskarev I. M. // Theor. Found. Chem. Eng. 2003. Vol. 37, No. 2. P. 179–183.)
- 4 Jtittner K., Galla U., Schmieder H. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2575–2594.
- 5 Bunce N. J., Merica S. G., Lipkowski J. // Chemosphere. 1997. Vol. 35, No. 11. P. 2719–2726.
- 6 Jiang Ch., Zhang J. // J. Zhejiang. Univ. Sci. A. 2007. Vol. 8, No. 7. P. 1118–1125.
- 7 Canizares P., Lobato J., Garcia-Gomez J., Rodrigo M. A. // J. Appl. Electrochem. 2004. Vol. 34. P. 111–117.
- 8 Салтыков Ю. В., Корниенко В. Л., Васильева И. С. // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 11. С. 1401–1404 (Saltykov Yu. V., Kornienko V. L., Vasil'yeva I. S. // Rus. J. Electrochem. 2001. Vol. 37, No. 11. P. 1220–1222.)
- 9 Li Ji., Ai Zh., Zhang L. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 164, No. 1. P. 18–25.
- 10 Ma H., Zhuo Q., Wang B. // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 155, No. 1–2. P. 248–253.
- 11 Ma H., Wang B., Luo X. // J. Hazard. Mat. 2007. Vol. 149, No. 2. P. 492–498.
- 12 Wang B., Gu L., Ma H. // J. Hazard. Mat. 2007. Vol. 143, No. 1–2. P. 198–205.
- 13 Gu L., Wang B., Ma H. // J. Hazard. Mat. 2006. Vol. 137, No. 2. P. 842–848
- 14 Ma H., Zhang X., Ma Q., Wang B. // J. Hazard. Mat. 2009. Vol. 165, No. 1–3. P. 475–480.
- 15 Xiong Y., He Ch., An T., Zhu X., Karlsson H. T. // Water, Air, and Soil Pollution. 2003. Vol. 144. P. 67–79.

- 16 Jia B. J., Zhou J. T., Zhang A. L., Liu W. L., Song X. R. // *Rus. J. Electrochem.* 2007. Vol. 43, No. 3. P. 296–300.
- 17 Корниенко Г. В., Чаенко Н. В., Васильева И. С., Корниенко В. Л. // *Электрохимия.* 2004. Т. 40, № 2. С. 175–179 (Kornienko G. V., Chaenko N. V., Vasil'eva I. S., Kornienko V. L. // *Rus. J. Electrochem.* 2004. Vol. 40, No. 2. P. 148–152.
- 18 Brillas E., Sirres I., Cabot P. L. *Electrochemistry for the Environment.* Springer Science+Business Media, LLC, 2010. 563 p.
- 19 Brillas E., Garrido J. A., Rodriguez R. M., Arias C., Cabot P. L., Centellas F. // *Portugal. Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 26. P. 15–46.
- 20 Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 376 с.
- 21 Кочергина Л. А. Практикум по качественному анализу / Л. А. Кочергина, В. П. Васильев. Иваново: изд. Иванов. гос. хим.-технол. ун-та, 2002. 108 с.
- 22 Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Алабужев Ю. А. Определение удельной поверхности катализатора, М.: Химия, 1973. 270 с.
- 23 ГН 2.1.5.1315–03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.