

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ окисление СТОЧНЫХ ВОД **АНИЛИНОКРАСОЧНОЙ** ПРОМЫШЛЕННОСТИ на ПРИМЕРЕ УДАЛЕНИЯ из НИХ КРАСИТЕЛЯ прямого оранжевого 2Ж

Технологические процессы в анилинокрасочной промышленности являются одними из наиболее токсичных, многие аминосоединения обладают канцерогенным действием и могут вызывать у человека опухоли, отравления и т.д.

На основании проведенных экспериментов заключили, что анодное окисление, может быть использовано для очистки сточных вод, содержащих краситель оранжевый 2Ж. Скорость разрушения молекул красителя зависит от потенциала анода, который определяет концентрацию активных форм кислорода в растворе.



Введение

Электрохимические методы очистки сточных вод находят всё более широкое применение [1]. Они относятся к физико-химическим процессам очистки водных систем, отличаются многостадийностью и относительной сложностью происходящих в аппаратах водоочистки физико-химических явлений. Механизм и скорость протекания отдельных стадий зависят от многих факторов, выявление влияния и правильный учет которых необходимы для оптимального конструирования электролизеров и рационального ведения процессов очистки воды [2].

В России электрохимические способы, основанные на анодном окислении или катодном восстановлении, применяют для очистки сточных вод от цианидов

В.В. Кузнецов*,

кандидат химических наук, доцент, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Е.Н. Михеева,

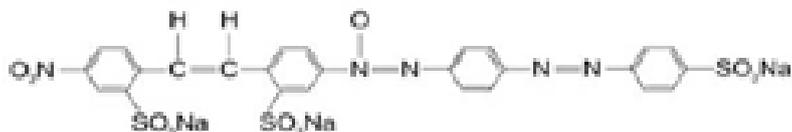
аспирантка, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

на предприятиях машиностроительного и металлообрабатывающего профиля, для удаления красителей [3] и поверхностно-активных веществ [4] из сточных вод предприятий легкой промышленности и предприятий по производству товаров бытовой химии, а также для электрохимического извлечения меди и других цветных, а также драгоценных металлов из высоко- и малоконцентрированных сточных вод [5].

Технологические процессы в анилинокрасочной промышленности являются одними из самых токсичных в мире, т.к. многие аминосоединения обладают канцерогенным действием и могут вызывать у человека опухоли, отравления, дерматиты и экземы [6, 7]. Наиболее применимыми для крашения текстильных изделий являются красители, которые растворяются в воде и непосредственно окрашивают волокна как растительного, так и животного происхождения в слабощелочной или

*Адрес для корреспонденции: Vitkuzn1@mail.ru

нейтральной среде. Эти красители называются прямыми. Одним из таких красителей является прямой оранжевый 2Ж. Он предназначен для крашения натурального шелка и бумаги, хлопкового и вискозного волокон и изделий из них [8], имеет следующую структуру:



Целью настоящей работы явилось установление возможности анодного окисления красителя оранжевого 2Ж с целью очистки сточных вод от него.

Материалы и методы исследования

Окисление раствора, содержащего краситель оранжевый 2Ж, проводили в анодном пространстве электрохимической ячейки. Для разделения католита и анолита использовали керамическую диафрагму (Al_2O_3). pH раствора, подвергающегося анодному окислению, изменяли в пределах 0,0–2,0.

В качестве материала анода были использованы ОРТА, диоксид свинца, платинированный титан. Ряд опытов был проведен в ячейке без разделения катодного и анодного пространства.

Вольтамперометрические исследования проводили в стандартной трехэлектродной ячейке. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью цифрового потенциостата IPC – Pro. В качестве вспомогательного электрода использовали платинированные пластины ($S = 2 \text{ см}^2$); электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Эффективность окисления красителя оценивали визуально и путём получения спектров поглощения с использованием регистрирующего спектрометра SF – 2000 в видимой области.

Результаты и их обсуждение

В предварительных опытах, проведенных с использованием анода из платинированного титана (pH 1,5), было обнаружено исчезновение окраски анолита в ходе электролиза, которое подтверждается сня-

тием спектров поглощения (рис. 1, кривые 1–5). В конечном итоге процесс электроокисления приводит к неокрашенным продуктам (рис. 1, кривая 5).

Зависимость концентрации красителя, рассчитанной на основании закона Бера при $l = 480 \text{ нм}$, от времени электролиза достаточно сложная (рис. 2) и не позволяет однозначно определить порядок реакции по красителю. Ее характер свидетельствует о том, что с увеличением времени электролиза скорость разрушения красителя возрастает. Можно предположить, что процесс электроокисления красителя оранжевого 2Ж протекает с участием активных форм кислорода (например, HO^\cdot , HO_3^\cdot , HO_2^\cdot и т.д.), концентрация которых в растворе с увеличением времени проведения процесса возрастает. По этой причине возрастает и скорость разрушения молекул красителя.

На ОРТА поляризационные кривые в растворах, содержащих и не содержащих краситель оранжевый 2Ж, практически совпадают (рис. 3) Это может являться доказательством того, что сами молекулы красителя не вступают в электрохимическую реакцию окисления (в этом случае следовало бы ожидать появления анодных токов, соответствующих процессу окисления красителя). Кроме этого, практическое совпадение поляризационных кривых свидетельствует о том, что на Pt/Ti-электроде не происходит существенной адсорбции красителя или процессов его электроокисления (в этом случае следовало бы ожидать торможения электродного процесса вследствие блокировки рабочей поверхности электрода адсорбтом). Адсорбция молекул красителя, по-видимому, незначительна по той причине, что в его структуре присутствуют электроноакцепторные группы (NO_2 , HSO_3), снижающие электронную плотность бензольного кольца. Электронные пары на атомах азота в значительной степени делокализованы по системе сопряженных р-связей, что также уменьшает вероятность сильной адсорбции на поверхности электрода. Совпадение вольтамперных кривых в растворах, содержащих и не содержащих краситель, также свидетельствуют в пользу непрямого окисления молекул красителя активными формами кислорода, нарабатываемыми в растворе в процессе электролиза.

Количество активных форм кислорода, образующихся в реакции анодного выделения O_2 , зависит от потенциала анода при

С.Е. Ляшенко,
кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

А.В. Колесников,
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

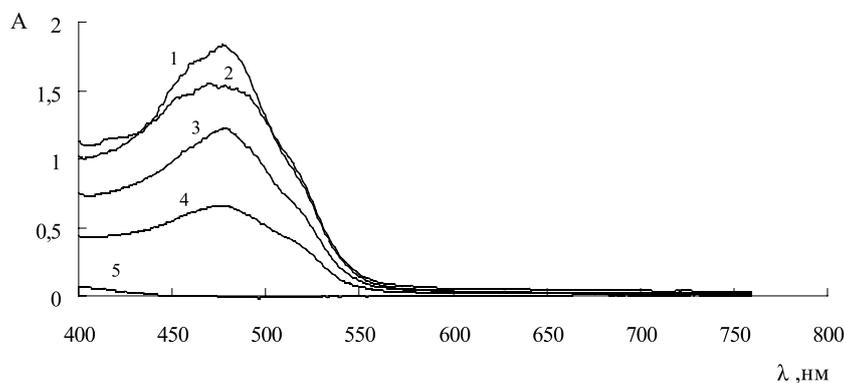


Рис. 1. Спектры поглощения раствора, подвергающегося электролизу (рН 1,5; $V = 100$ мл; $i = 0,5$ А/см² геом.пов-ти Pt). Время электролиза (мин.): 1—0, 2—30, 3—60, 4—90, 5—120.

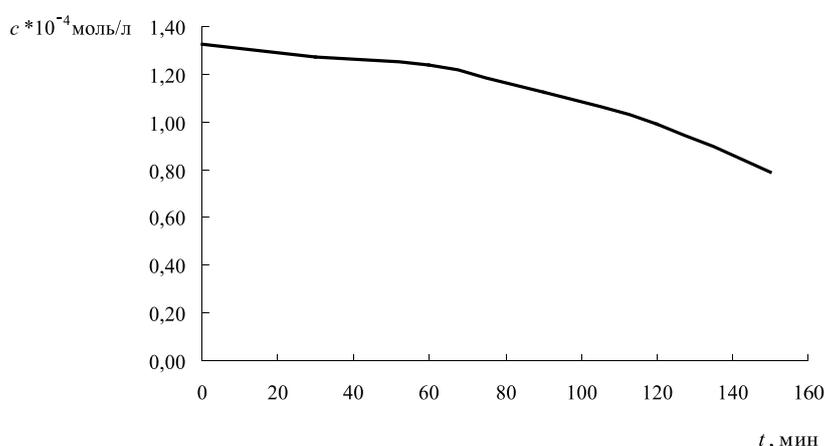


Рис. 2. Зависимость концентрации красителя оранжевого 2Ж от времени проведения электролиза. Анод — платинированный титан; $i = 0,5$ А/см² геом.пов-ти Pt.

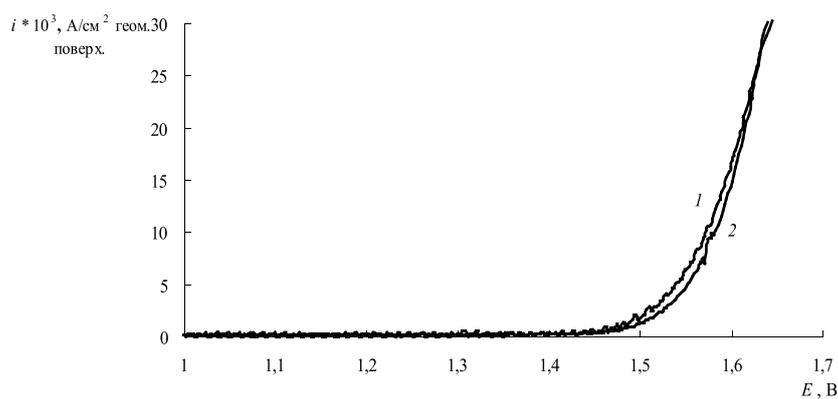


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе, содержащем (кривая 1, $c = 0,1$ мг/л) и не содержащем (кривая 2) краситель оранжевый 2Ж. Фоновый раствор содержал 0,5 моль/л H_2SO_4 .

наложении внешней поляризации, который, в свою очередь, зависит от материала анода. По этой причине было исследовано окисление красителя оранжевого 2Ж на различных анодных материалах (ОРТА, Pt/Ti, PbO₂), характеризующихся разными потенциалами выделения кислорода (рис. 4).

Скорость разрушения красителя коррелирует с потенциалом анода в процессе электролиза — чем положительнее его значение, тем быстрее происходит обесцвечивание. На исследованных анодных материалах эта скорость снижается в ряду $PbO_2 > Pt/Ti > ОРТА$, что подтверждает высказанное предположение об участии активных форм кислорода в процессе обесцвечивания красителя оранжевого 2Ж.

Состав продуктов окисления красителя должен быть исследован в дальнейшем. Исходя из литературных источников [9], можно предположить образование неокрашенных хинонов, что, в частности, подтверждается проведением качественных реакций согласно [10]. По результатам измерения рН анолита до и после электроокисления было определено, что при окислении одной молекулы красителя образуется 6 ионов H^+ .

Заключение

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что анодное окисление может быть использовано для очистки сточных вод, содержащих краситель оранжевый 2Ж. Скорость разрушения молекул красителя в первую очередь зависит от потенциала анода, который определяет концентрацию активных форм кислорода в растворе. Для проведения процесса обесцвечивания красителя предпочтительно использовать аноды из диоксида свинца. Выяснение состава продуктов окисления требует проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения 14.В37.21.0797 по мероприятию 1.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

Литература

1. Майоров С.А., Электрохимическая очистка сточных вод промышленных предприятий /

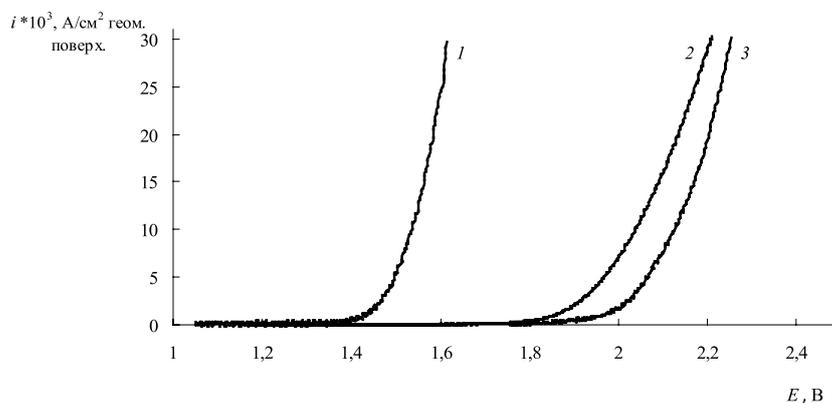


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые в растворе 0,5 М H₂SO₄ на различных электродных материалах. Материал электрода: 1 – ОРТА, 2 – Pt/Ti, 3 – PbO₂.

С. А. Майоров, Ю. А. Седов, Ю. А. Парахин // Водочистка. 2011. № 12. С. 45–49

2. Вигдорович В. И., Теоретические основы, техника и технология обезвреживания, переработки и утилизации отходов / В. И. Вигдорович, Н. В. Щель, И. В. Зарапина // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 6. С. 28–32

3. Pepio Montserrat, Empirical models for the decoloration of dyes in an electrochemical batch cell / Pepio Montserrat, M. Carmen Gutierrez-Bouzan

Ключевые слова: экология, очистка сточных вод, органические примеси, электрохимия, красители

// Industrial & engineering chemistry research. 2011. V 50, N 15, C. 8965–8972

4. Basha C., Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent / C. Basha Ahmed, P. A. Soloman, M. Velan, Miranda Lima Rose, N. Balasubramanian, R. Siva // Journal of Hazardous Materials. 2010. V 176. N 1–3. P. 154–164.

5. Britto-Costa Pedro H., Electrochemical Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions Using a Modulated Current Method / H. Britto-Costa Pedro, A. M. Ruotolo Luis // Separation Science and Technology. 2011. V 46. N 7. P. 1205–1211.

6. Липкин И. Л., Канцерогенные вещества в анилинокрасочной промышленности и меры профилактики / И. Л. Липкин // Гигиена труда и профилактика заболеваний. 1962. № 6. С. 17–23

7. Тёмкин И. С., Опухоли мочевого пузыря, вызванные канцерогенными аминсоединениями. М.: Государственное издательство медицинской литературы МЕДГИЗ. 1957. 264 с.

8. ГОСТ 26023–83 М.: ИПК Издательство стандартов. 2002. 1 с.

9. М. Бейзера, Х. Лунд., Органическая электрохимия. М.: Химия. 1988. С. 470–500

10. Ф. Файгель., Капельный анализ органических веществ. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1962. С. 283–287

V. V. Kuznetsov, E. N. Mikheeva, S. E. Lyashenko, A. V. Kolesnikov

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF WASTE WATER OF DYE-MAKING INDUSTRIES USING AS AN EXAMPLE REMOVAL OF ORANGE DYE (2 ZH)

Dye industrially applicable processes are among the most harmful because majority amino compounds are cancer-causing and liable to cause tumors, toxication, etc. Results of this study demonstrate that anode oxidation can be available for treatment of waste water containing orange dye (2 Zh). The fracture speed of the dye molecule depends on anode potential associated with concentration of oxygen active forms.

Key words: ecology, waste water treatment, organic impurities, electrochemistry, dyes