

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: В настоящее время существует проблема очистки промышленных сточных вод (СВ) в производствах полимерной химии и химии красителей, фармацевтической промышленности, содержащих трудноокисляемые органические соединения.

Анализ литературных данных показывает, что в последние годы вырос интерес к технологиям, направленным на очистку сточных вод с помощью экологически безопасных методов и реагентов. Таковыми являются способы и технологии, использующие так называемые «перспективные окислительные методы». Главным окислительным агентом во многих промышленно реализуемых способах и технологиях, как правило, выступает пероксид водорода. Однако прямое химическое окисление органических соединений пероксидом водорода неэффективно ввиду малой скорости процесса и быстрого разложения реагента. Для повышения скорости данного процесса обычно используют введение в реакционную смесь ионов переходного металла (системы Фентона: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ и Раффа: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$). Общим недостатком химических методов является неэффективный расход реагентов, достаточно высокая стоимость и необходимость корректировки pH.

Альтернативой выступают электрохимические процессы, среди которых выделяют не прямое электрохимическое окисление, в ходе которого *in situ* генерируются активные формы кислорода в виде интермедиатов – $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, HO_2^- , отличающихся по окислительной способности на 5–6 порядков. При этом окисление органических субстратов протекает с различной степенью глубины. Известно также, что не прямое электрохимическое окисление органических соединений, разложение которых биологическими методами затруднено, эффективно протекает с минерализацией до CO_2 и H_2O в присутствии электрохимически генерированного реагента.

Типичными представителями трудноокисляемых органических соединений являются вещества, например, принадлежащие к классу фенолов и красителей антрахинонового ряда. Трудность окисления таких соединений связана со стабильностью их структуры. Поэтому изучение закономерностей процесса непрямого окисления трудноокисляемых органических ингредиентов промышленных стоков класса фенолов и красителей антрахинонового ряда электрогенерированными метастабильными реагентами является **актуальным**.

Целью работы является разработка способа непрямого электрохимического окисления органических соединений антрахинонового ряда и фенолов в коаксиальном бездиафрагменном электролизере.

При этом решаются **задачи**:

- теоретическое обоснование эффективности осуществления процесса непрямого электрохимического окисления в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенно отличающимися площадями электродов;
- оценка возможности проведения процесса непрямого электрохимического окисления в коаксиальном бездиафрагменном электролизере и выбор условий электролиза;
- изучение гидродинамического режима работы электролизера в зависимости от его геометрической конфигурации и обоснование выбора соотношения площадей электродов;
- оценка эффективности применения выбранной конфигурации электролизера на примере имитата сточной воды, содержащего соединения класса фенолов и антрахинонового ряда: 1,3-дигидроксибензол (резорцин) и натриевая соль 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновая-2 кислота (кислотный краситель);
- разработка блок-схемы технологического процесса очистки промышленной сточной воды, содержащей трудноокисляемые органические соединения.

Научная новизна

- Установлена закономерность непрямого электрохимического окисления 1,3-дигидроксibenзола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты в щелочной среде в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенно различающимися площадями электродов;
- Изучена динамика превращения 1,3-дигидроксibenзола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты в предлагаемом коаксиальном бездиафрагменном электролизере в щелочной среде;
- Установлено, что окисление происходит в объеме электролита в результате взаимодействия органических компонентов с метастабильными электрогенерированными окислителями – радикалами;
- Создана математическая модель бездиафрагменного электролизера с осесимметричным расположением электродов, используемого при электрохимическом генерировании метастабильных продуктов для непрямого окисления органических соединений.

Практическая значимость

- На основе анализа экспериментальных данных выбраны оптимальные условия непрямого электрохимического превращения 1,3-дигидроксibenзола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с нерастворимым анодом;
- Предложена технологическая схема очистки сточных вод, содержащих трудноокисляемые органические соединения на примере класса фенолов и антрахиноновых красителей, включающая один или несколько коаксиальных бездиафрагменных электролизеров.

Достоверность полученных автором результатов и выводов диссертации обеспечена комплексным выполнением исследований с использованием молекулярной спектроскопии в УФ и видимой области спектра, а также электрохимическими методами, позволяющими идентифицировать процессы, протекающие при непрямом электрохимическом превращении трудноокисляемых органических соединений антрахинонового ряда и фенолов на примере натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты и 1,3-дигидроксibenзола, интерпретацией полученных результатов на основе современных теоретических представлений и математической модели.

На защиту выносятся

- Математическая модель коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора с существенно отличающимися площадями электродов;
- Результаты электрохимических и физико-химических электродных процессов генерирования метастабильных частиц ($\text{HO}\cdot$ и $\text{HO}_2\cdot$ – радикалов) в щелочной среде в присутствии трудноокисляемых соединений – 1,3-дигидроксibenзола и натриевой соли 3,4-дигидрокси-9,10-диоксоантраценсульфоновой-2 кислоты;
- Результаты физико-химических исследований превращения трудноокисляемых соединений в объеме электролизера при их взаимодействии с реакционноспособными метастабильными продуктами электролиза.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: научных семинарах Казанского национального исследовательского технологического университета – Казань, 2005-2011гг.; Всероссийской конференции «Акустика. Экология. Диагностика» - Казань, май 2005г.; Международной конференции «Технология утилизации промышленных отходов» Waste Tech – Москва, 2005г.; Международной молодежной научной конференции «XIV Туполевские чтения» - Казань, ноябрь 2006г.; Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химического образования». - Нижний Новгород, октябрь 2008г.; Материалы XII Международной