

*На правах рукописи*

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

Махачкала 2010

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

Научные руководители:

**доктор технических наук, профессор**

**Алиев Зазав Мустафаевич,**

**кандидат химических наук, доцент**

**Исаев Абдулгалим Будаевич**

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

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:

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 потенциально высокое 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 все чаще применяются различные физико-химические методы, которые нередко связаны с применением химических реагентов и высоким специфическим потреблением энергии, причем для ряда способов характерно применение хлора, озона, перекиси водорода и других химических соединений. 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 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 по-

лупроводниковых материалах, особенно при удалении токсичных органических загрязнителей, связан с применением энергии солнечного света при протекании процесса и использованием относительно недорогих фотокатализаторов.

Особенно перспективно для решения проблемы обезвреживания стоков текстильной промышленности использование для интенсификации фотокаталитического окисления органических соединений под действием солнечного света и в качестве фотосенсибилизатора – красителя и молекулярного кислорода.

По сравнению с известными способами, использование фотокаталитической обработки сточных вод представляет значительно больший интерес. Особенностью фотокаталитической обработки заключается в использовании энергии излучения для активации фотокатализатора, выполняющего роль окислителя. При этом, в случае присутствия в растворе кислорода происходит его фотокаталитическое активирование.

Среди гетерогенных окислительных процессов фотокаталитическое окисление с использованием  $\text{TiO}_2$  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 только с применением излучения с длиной волны меньше 380 нм (ультрафиолетовое излученное), связанное с наличием большой ширины запрещенной зоны. В связи с этим рассматривается 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 соот-

ветствующим красителем в качестве сенсibilизатора 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 окисления 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 метода 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<sub>2</sub> и Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> электродах;
- результаты исследований фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного на дисперсных TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фотокатализаторах под давлением кислорода;
- закономерности протекания реакции фотоэлектрохимического окисления азокрасителя прямого черного 2С под давлением кислорода на Ti/TiO<sub>2</sub> и Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> 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 работ в виде статей и тезисов докладов.

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего ... источника на русском и иностранных языках. Диссертация изложена на .... страницах, содержит ... рисунка и ... таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

### **ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

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

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<sub>2</sub> 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.

Содержание азокрасителей определяли с помощью спектрофотометрического метода, а продукты его распада – методом газо-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 сенсбилизатором 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, характеризующая снижение концентрации красителя за счет фотокаталитического окисления на диоксиде титана при облучении дневным светом при различных давлениях кислорода в 0,1 М растворе КОН.

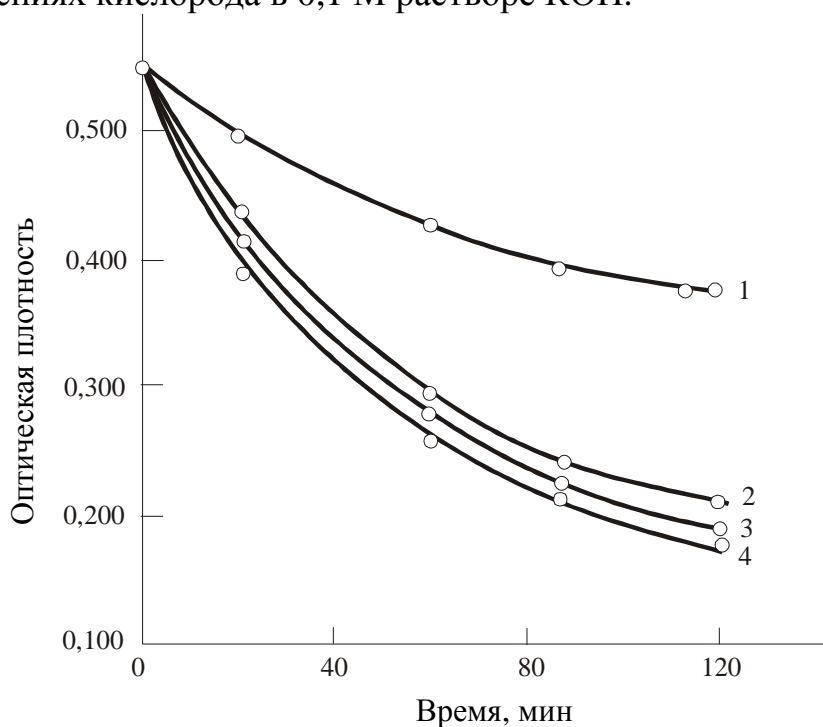


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности раствора азокрасителя ПЧ 2С от времени обработки дневным светом при различных давлениях кислорода (МПа): 1 – 0,18; 2 – 0,26; 3 – 0,32; 4 – 0,42.  $C_{\text{фон}} = 0,1$  М КОН.

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.

Механизм обесцвечивания заключается в разрушении азо-групп молекул красителя. Увеличение скорости процесса фотохимического окисления молекул красителя под давлением связано, по-видимому, с участием молекул растворенного кислорода в фотохимическом процессе с образованием активных частиц, способствующих интенсивному обесцвечиванию раствора.

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 черного 2С в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  приводит к существенному уменьшению эффективности обесцвечивания по сравнению с осуществлением процесса фотокатализа в 0,1 М растворе  $\text{KOH}$ . Это, по-видимому, связано с мешающим влиянием анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  на протекание фотокаталитического процесса. Кроме того, растворимость кислорода при одном и том же давлении в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  меньше, чем в растворе  $\text{KOH}$ . Однако, тенденция увели-

чения степени обесцвечивания раствора красителя с повышением давления кислорода сохраняется и в случае с 0,1 М раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

По полученным экспериментальным данным зависимости оптической плотности раствора при облучении дневным светом красителя изучена кинетика 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.

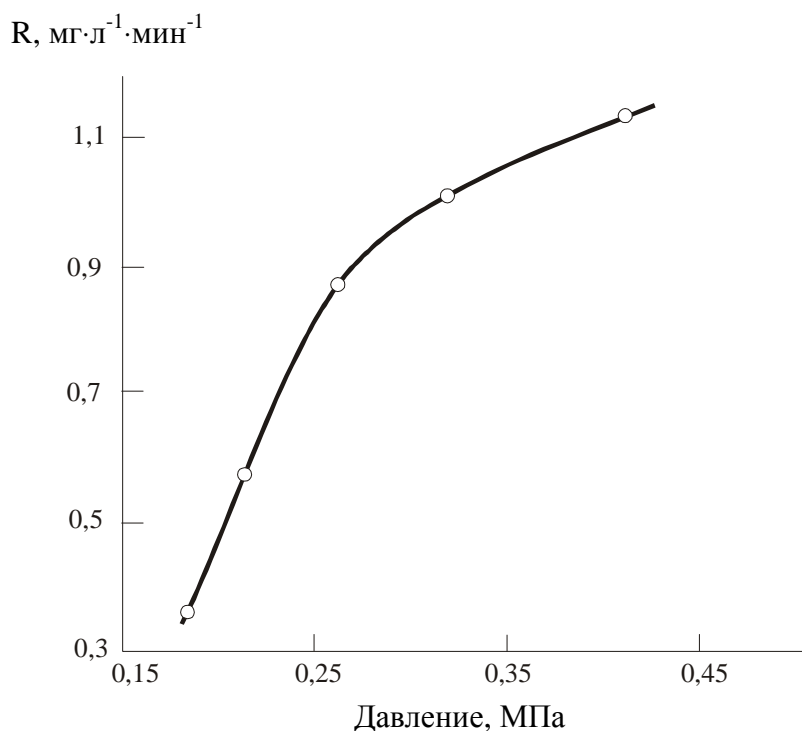


Рисунок 2. Зависимость скорости реакции фотокаталитического окисления азокрасителя ПЧ 2С в растворе КОН от давления кислорода при облучении дневным светом ( $C_{\text{нач}} = 20$  мг/л; время обработки – 3 ч)

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.

При проведении исследований по влиянию температуры на протекание процесса фотокаталитического окисления прямого черного 2С на Ti/TiO<sub>2</sub> 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 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Причем, 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 <sup>-1</sup>		Скорость реакции, мг·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	
	0,1 М КОН	0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 М КОН	0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
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	-

Исходя из полученных экспериментальных данных, были вычислены значения энергии активации фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С. Рассчитанные значения энергии активации для процесса в 0,1 М растворе КОН и 0,1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляют 1,607 кДж/моль и 2,90 кДж/моль.

При фотокаталитическом окислении молекул красителя на Ti/TiO<sub>2</sub> 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 обобщение, 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/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> катализаторе под давлением кислорода при действии дневным светом**

Для сравнительной характеристики нами были проведены исследования фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> электроде под давлением кислорода. Все исследования проводились с использованием в качестве источника энергии дневного света с целью создания менее энергоемких технологий обезвреживания 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/TiO<sub>2</sub> электроде. Причем величина степени обесцвечивания раствора имеет близкие значения при осуществлении процесса фотокаталитического окисления на Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> и Ti/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>.

При использовании Ti/TiO<sub>2</sub> в качестве фотокатализатора, по-видимому, количество адсорбированных молекул кислорода и красителя значительно выше, что связано с более рыхлым слоем диоксида титана, связанное с особенностями его получения, приводящее к более высоким значениям начальной скорости фотокаталитического окисления молекул красителя. При этом молекулы красителя выступают в качестве сенсibi-

лизаторов, 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  $Ti/RuO_2$  и степень обесцвечивания раствора прямого черного 2С в 0,1 М КОН

Давление, МПа	Константа скорости, $\text{мин}^{-1}$	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  $Ti/RuO_2$  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 в 3,18 раз (рисунок 3).

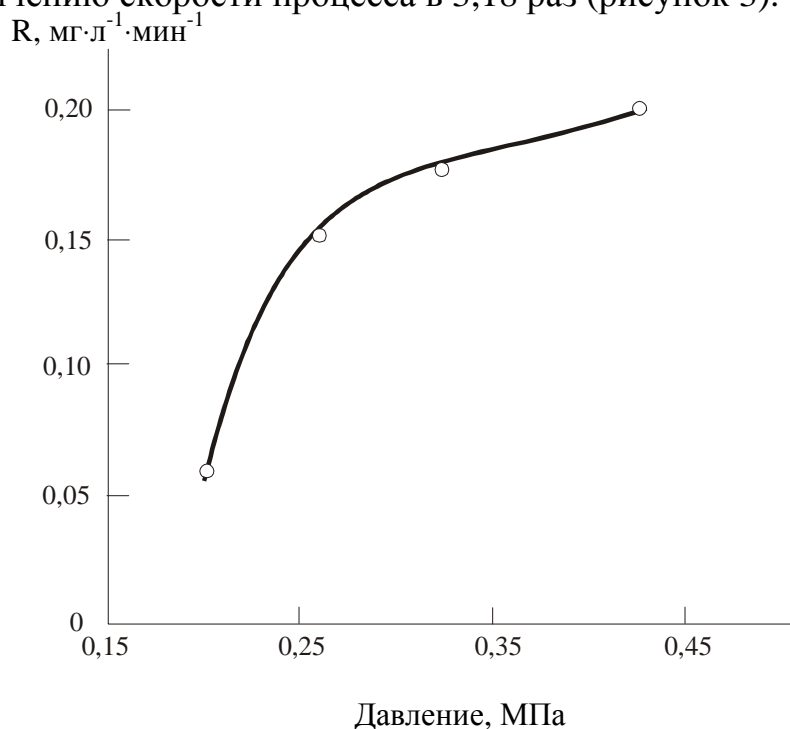


Рисунок 3. Зависимость скорости реакции фотокаталитического окисления красителя ПЧ в растворе КОН на  $Ti/RuO_2$  от давления кислорода при облучении дневным светом ( $C_{\text{нач}} = 20 \text{ мг/л}$ ; время обработки – 3 ч)

### 3.3. Фотокаталитическое окисление красителя прямого черного 2С на дисперсных фотокатализаторах

Для увеличения фотокаталитической активности при окислении органических соединений, в том числе и красителей, в качестве фотокатализаторов используют дисперсные полупроводниковые оксиды металлов с размерами части от нескольких десятков нанометров. Исходя из этого, нами были проведены исследования фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С на дисперсных фотокатализаторах, таких как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при различных давлениях кислорода.

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

Таблица 3

Влияние природы фотокатализатора на константу скорости, начальную скорость фотокаталитического окисления и степень обесцвечивания раствора прямого черного 2С в 0,1 М КОН

Элек- трод	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$R_0$ , мг·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$\alpha$ , %
ZnO	0,038	0,76	75
TiO <sub>2</sub>	0,095	1,91	95

Проведение процесса фотокаталитического окисления прямого черного 2С под давлением кислорода 0,4 МПа с использованием дисперсного диоксида титана в качестве фотокатализатора приводит к увеличению значения скорости процесса до 3,37 мг·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, что в 1,7 раза выше, чем при давлении 0,1 МПа.



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

Нами были проведены исследования по возможности интенсификации фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С на узкозонных полупроводниковых материалах, таких как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при облучении УФ- и дневным светом.

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

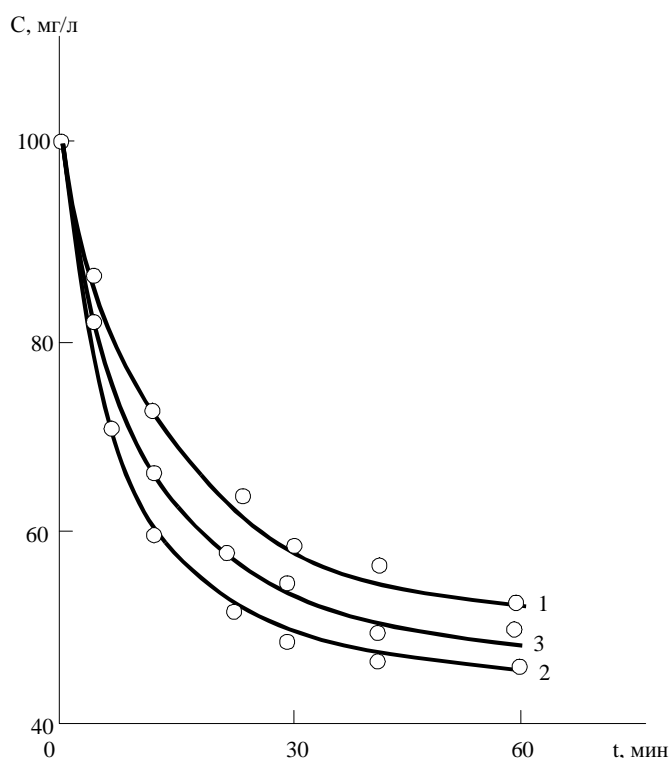


Рисунок 4. Зависимость концентрации красителя от времени облучения видимым светом при содержании катализатора: 1 – 2,5 г/л; 2 – 5 г/л; 3 – 10 г/л ( $C_{кр} = 100$  мг/л)

При действии дневного света в присутствии катализатора происходит интенсивное снижение концентрации красителя. Изменение количества

ва 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 %.

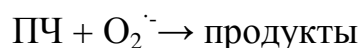
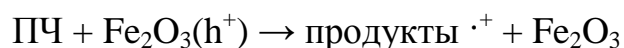
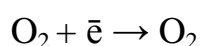
При изменении концентрации  $Fe_2O_3$  в растворе, степень обесцвечивания раствора ПЧ меняется незначительно. В таблице 4 приведены данные по влиянию концентрации катализатора  $Fe_2O_3$  на степень обесцвечивания раствора ПЧ при УФ-облучении и облучении видимым светом.

Таблица 4

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

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  $Fe_2O_3$  протекает по следующей схеме:



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

### **3.4. Фотоэлектрохимическое 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 фотоэлектрохимическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на  $Ti/TiO_2/RuO_2$  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 рекомбинацию 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.

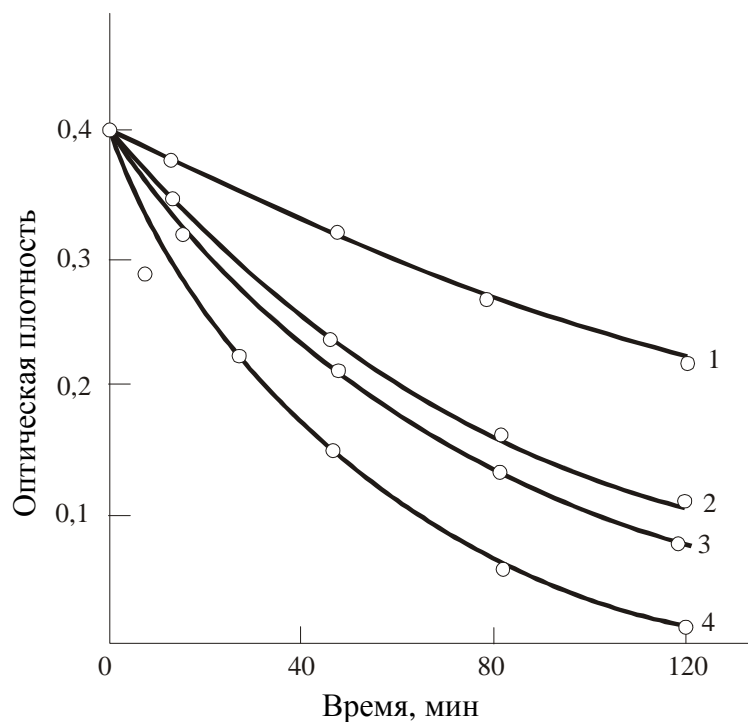


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности раствора азокрасителя ПЧ 2С от времени обработки при фотоэлектрохимическом окислении на Ti/TiO<sub>2</sub> при различных давлениях кислорода (МПа): 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4. С<sub>фон</sub> = 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, С<sub>кр.</sub> = 20 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  $\ln \frac{C}{C_0}$  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 в 7,7 раза.

При сравнении двух процессов, фотокаталитического и фотоэлектрохимического, скорость реакции фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 1,5 раз выше при давлении 0,1 МПа и 6,8 раз при давлении 0,4 МПа. По нашему мнению, это объясняется 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 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  электроде эффективность обесцвечивания раствора ниже, чем в случае с  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 обесцвечиванию раствора на 9,1% и 9,4 % в 0,1 М растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$ , а при фотоэлектрохимическом окислении степень обесцвечивания составляет 45,6% и 44,4% для двух растворов, соответственно. 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  $\text{KOH}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

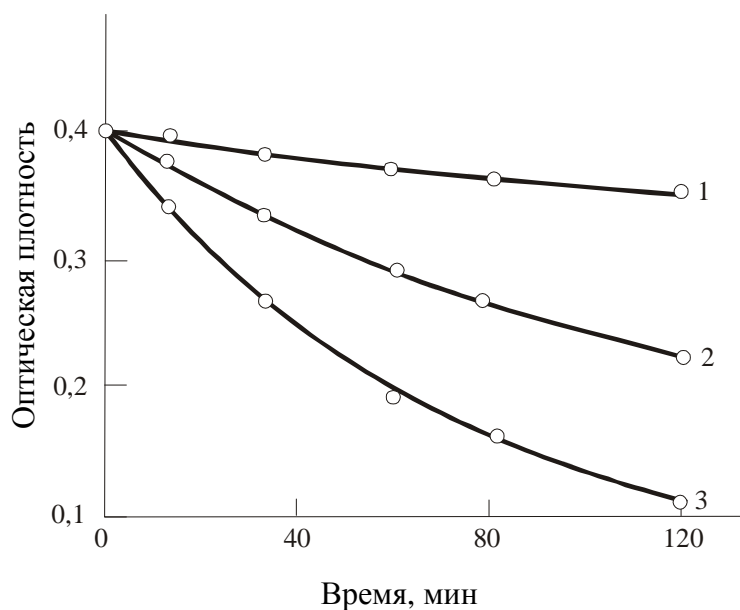


Рисунок 6. Зависимость оптической плотности раствора красителя ПЧ 2С от времени при обработке различными способами на  $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$  электроде под давлением кислорода: 1 – электрoхимическая при  $P=0,1$  МПа; 2 – фотоэлектрoхимическая при  $P=0,1$  МПа; 3 – фотоэлектрoхимическая при  $P=0,4$  МПа ( $C_{\text{фон}} = 0,1$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $C_{\text{кр.}}=20$  мг/л,  $i=0,1$  А/см<sup>2</sup>)

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

При сравнении величины константы скорости и скорости фотоэлектрoхимического процесса, видно, что повышение давления кислорода до 0,4 МПа приводит к увеличению скорости фотоэлектрoхимического процесса в 2,1 раза. Причем скорость фотоэлектрoхимического окисления молекул красителя выше в 6,5 раза, чем скорость электрoхимического окисления в данных условиях, что связано с протеканием одновременно и фо-

токаталитического окисления в случае облучения Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> электрода дневным светом (таблица 5).

Таблица 5

Значения константы скорости, начальной скорости окисления и степени обесцвечивания раствора прямого черного 2С в 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных обработках

Вид обработки	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$R_0$ , мг·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$\alpha$ , %
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

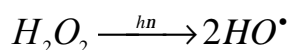
Более высокие значения степени обесцвечивания константы скорости фотоэлектрохимического окисления в 0,1 М растворе КОН по сравнению с 0,1 М раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> связаны с лучшей растворимостью кислорода в щелочной среде.

Если рассмотреть влияние давления кислорода на скорость фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе КОН видно, 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 незначительным изменениям скоростей процесса.

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 обесцвечивания раствора красителя происходит за 30 минут осуществления фотоэлектролиза, то-

гда 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 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 в значительных количествах. 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 пик, соответствующий малеиновой кислоте, имеет незначительную высоту (рисунок 8), однако на хроматограмме появляются другие пики, соответствующие, по-видимому, фрагментам молекулы прямого черного.

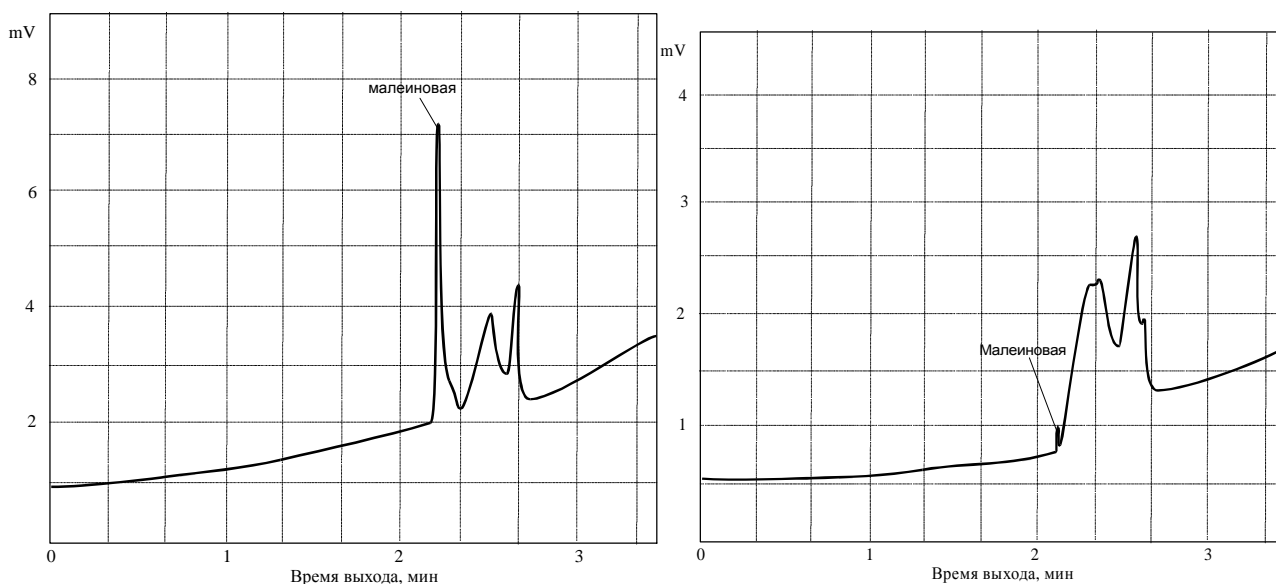


Рисунок 7. Хроматограмма раствора азокрасителя ПЧ 2С после фотоэлектрохимического обесцвечивания при облучении УФ-светом в щелочном растворе ( $P = 0,18$  МПа)

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

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные показывают, что в условиях фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в присутствии растворенного кислорода при различ-

ных давлениях приводит к интенсификации процесса за счет образования активных кислородсодержащих частиц, разрушающих молекулы красителя.

### **ВЫВОДЫ:**

1. Исследовано фотокаталитическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на  $\text{Ti/TiO}_2$  и  $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$  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 и на 1,5% в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при повышении давления от 0,16 до 0,35 МПа. Обесцвечивание раствора связано, по-видимому, с плохой растворимостью кислорода в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  по сравнению с 0,1 М раствором КОН.
2. Рассчитаны значения энергии активации для процесса фотокаталитического окисления красителя прямого черного 2С при давлении 0,1 МПа, которые составляют 1,607 кДж/моль и 2,90 кДж/моль в случае с 0,1 М растворами КОН и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , соответственно.
3. Изучено фотокаталитическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на высокодисперсных катализаторах  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при различных давлениях кислорода. Применение высокодисперсных фотокатализаторов приводит к увеличению скорости процесса окисления по сравнению с использованием пленочных  $\text{Ti/TiO}_2$  и  $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$  электродов примерно в 1,3 раза.
4. Предложен механизм фотокаталитического окисления азокрасителя прямого черного 2С при повышенных давлениях кислорода на дисперсных  $\text{TiO}_2$ , и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , протекающий с образованием активных кислородсодержащих частиц.

5. Установлены кинетические закономерности протекания процесса фотоэлектрохимического окисления азокрасителей под давлением кислорода на Ti/TiO<sub>2</sub> и Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> 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 Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> 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. Алиев З.М., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. 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. Алиев З.М., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. Влияние растворенного кислорода на фотоэлектрокаталитическое окисление азокрасителей (тезисы) // III Международная конференция «Катализ: Теория и применение» - Новосибирск, 2007 – с. 471.

3. Алиев З.М., Гусейнов М.А., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. 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. **Алиев З.М., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. 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. Алиев З.М., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. 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. Магомедова Г.А., Исаев А. Б. 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. Алиев З.М., Исаев А.Б., Адамадзиева Н.К. 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. Алиев З.М., Исаев А.Б., Алиева Н.А., Адамадзиева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокраси-

телей // Материалы 9 региональной научно-практ. конф. «Компьютерные технологии в науке, экономике и образовании» СТ+SEE`2008, Махачкала, 2008 – с. 30-34.

10. Алиев З.М., Магомедова Г.А., Исаев А. Б. Алиева Н.А., Адамадзева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителей на Ti/TiO<sub>2</sub> (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., Адамадзева Н.К. Фотокаталитическое окисление азокрасителей на наночастицах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под давлением кислорода // Российские нанотехнологии – 2009 – Т. 4 – №.7-8.**

12. Aliev Z.M., Isaev A.B., Alieva N.A., Magomedova G.A., Adamadzieva 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., Адамадзева Н.К. Фотокаталитическое обесцвечивание растворов азокрасителей под давлением кислорода // Вода: химия и экология. - 2010 - №7 - с. 13-17.**

**14. Исаев А.Б. , Магомедова Г.А., Закаргаева Н.А, Адамадзева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителя хромового коричневого на TiO<sub>2</sub> // Кинетика и катализ – 2011 – Т. 52 - №2 (принята к печати).**

#### **Патенты:**

1. Патент (RU) № 2337885 Способ фотоэлектрохимической очистки сточных вод от красителей /Адамадзева 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”