



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 400** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 02 F 1/46, 1/28// (C 02 F 1/46, 101:38)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000133116/12, 29.12.2000
(24) Дата начала действия патента: 29.12.2000
(43) Дата публикации заявки: 20.11.2002
(46) Дата публикации: 27.03.2003
(56) Ссылки: SU 1474097 A1, 23.04.1989. SU 639820 A, 30.12.1978. SU 669701 A, 05.12.1979. RU 2083500 C1, 10.07.1997. RU 2110482 C1, 10.05.1998. US 3804733 A, 16.04.1974.
(98) Адрес для переписки:
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия
Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН,
зав. патентным отделом О.Н. Ивлиушкиной

(71) Заявитель:
Дальневосточный государственный
университет,
Государственное учреждение - Институт химии
ДВО РАН
(72) Изобретатель: Лазарева Л.П.,
Жукова О.С.
(73) Патентообладатель:
Лазарева Людмила Павловна

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

(57)
Изобретение относится к области электрохимической очистки воды от органических, преимущественно, вредных азотсодержащих примесей, и может быть использовано, например, для очистки промышленных сточных вод, содержащих гидразинпроизводные или алифатические амины. Очистка водных растворов от примесей включает хемосорбцию примесей на электродах из каталитически активного материала до достижения стационарного заполнения поверхности электрода и окислительно-восстановительную деструкцию примесей на электродах. Хемосорбцию

примесей ведут при сходном потенциале погружения, присущем выбранному электродному материалу в отсутствии его поляризации. Окисление примесей ведут, заряжая электрод до потенциала деструкции примесей, с последующей выдержкой электрода при данном потенциале до полного окисления примесей. В качестве рабочего электрода используют пористые углеродные материалы, в частности, углеродное волокно. Технический эффект - высокая степень очистки и удешевление процесса за счет снижения расхода электроэнергии и отказа от использования электродов из платинированного титана. 5 з.п.ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 400** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 02 F 1/46, 1/28//C 02 F**
1/46, 101:38)

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000133116/12, 29.12.2000

(24) Effective date for property rights: 29.12.2000

(43) Application published: 20.11.2002

(46) Date of publication: 27.03.2003

(98) Mail address:
690022, g. Vladivostok, pr-t 100-letija
Vladivostoka, 159, Institut khimii DVO RAN,
zav. patentnym otdelom O.N. Ivjushkinov

(71) Applicant:

Dal'nevostochnyj gosudarstvennyj universitet,
Gosudarstvennoe uchrezhdenie - Institut khimii
DVO RAN

(72) Inventor: Lazareva L.P.,
Zhukova O.S.

(73) Proprietor:
Lazareva Ljudmila Pavlovna

(54) **METHOD OF TREATING AQUEOUS SOLUTIONS TO REMOVE NITROGEN-CONTAINING ORGANIC IMPURITIES**

(57) Abstract:

FIELD: water treatment. SUBSTANCE: invention relates to electrochemical treatment of water to remove organics, preferably injurious nitrogen-containing impurities, and may be applied, for example, to clean industrial waste waters containing hydrazine derivatives and aliphatic amines. Treatment involves (i) chemisorption of impurities on electrodes made from catalytically active materials, in particular from porous carbon materials such as carbon fibers, until stationary filling of electrode surface is attained and (ii)

redox destruction of impurities on electrodes. Chemisorption of impurities is conducted at immersion potential characteristic of chosen electrode material in absence of polarization thereof. Oxidation of impurities is conducted by charging electrode to impurities' destruction potential followed by keeping this potential until impurities are completely destroyed. EFFECT: increased cleaning degree and lowered expenses due reduced power consumption and eliminated use of platinized titanium. 6 cl, 5 ex

Изобретение относится к области электрохимической очистки воды от органических, преимущественно, вредных азотсодержащих примесей, и может быть использовано, например, для очистки промышленных сточных вод, содержащих гидразинпроизводные или алифатические амины.

Известен способ очистки сточных вод от азотсодержащих органических соединений, сущность которого заключается в нагревании водного раствора до 50-60°C в присутствии щелочи, обработке смеси электролизом с одновременным вытеснением вредных примесей в паровую фазу и сжиганием их в пламени водорода и кислорода, образующихся при электролизе сточных вод (А.С. СССР 1787947, опубл. 15.01.93 г.) Барботирование аммиака через реакционную смесь обеспечивает удаление оксидов азота NO_x при сжигании азотсодержащих веществ.

Однако указанный способ характеризуется высокими затратами электроэнергии на электролиз водного раствора, а также высокими температурами сгорания газовой смеси. Кроме того, воздействие потенциально коррозионного конденсата при охлаждении газового потока сокращает срок службы частей оборудования.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ очистки воды от органических примесей, например спирта и мочевины, путем последовательного проведения хемосорбции и импульсного окисления примесей на электродах из каталитически активного материала (А.С. СССР 1474097, опубл. 23.04.89 г.). Согласно известному методу хемосорбцию осуществляют, выдерживая рабочий электрод при потенциале адсорбции загрязняющего вещества 0,4-1,2 В в течение 10²-10³ с до достижения стационарного заполнения поверхности электрода, а последующее окисление адсорбированных примесей ведут путем подачи анодного гальваностатического импульса плотностью тока 10²-5·10² А/м² на электрод с изменением анодной поляризации на катодную при достижении электродом потенциала электрода 1,5-1,6 В. Для восстановления неокислившихся примесей, а также продуктов окисления потенциал электрода возвращают к значению 0,0 В.

К недостаткам этого способа можно отнести недостаточно полное разложение вредных примесей, а также присущие электрохимическим процессам на гладких электродах высокие анодные потенциалы и плотности тока, ведущие к значительным затратам электроэнергии. Кроме того, к удорожанию процесса приводит и использование дорогостоящего платинированного титана в качестве материала для рабочего электрода.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа очистки водных растворов от азотсодержащих органических примесей, преимущественно, аминсоединений и гидразинпроизводных, обеспечивающего высокую степень очистки, и удешевление процесса за счет снижения расхода электроэнергии и отказа от использования электродов из платинированного титана.

Поставленная задача решается способом

очистки водных растворов от азотсодержащих органических примесей, включающим хемосорбцию примесей на электродах из каталитически активного материала до достижения стационарного заполнения поверхности электрода и окисление примесей на электродах, в котором, в отличие от известного способа, хемосорбцию ведут при исходном потенциале погружения, а окисление примесей ведут, заряжая электрод до потенциала деструкции примесей и выдерживая при данном потенциале до полного окисления примесей, при этом в качестве рабочего электрода используют пористые углеродные материалы.

В частных случаях осуществления способа в качестве пористого углеродного материала используют углеродное волокно.

В случае очистки растворов, содержащих различные виды примесей, их окисление ведут, заряжая электрод до потенциала деструкции наиболее трудноокисляемой примеси.

Способ осуществляют следующим образом.

Перед электрохимической очисткой в воду для обеспечения электропроводности раствора добавляют Na₂SO₄ или K₂SO₄ в концентрации 0,1-1 моль/л.

Подлежащие очистке от азотсодержащих органических примесей водные растворы, например сточные воды различных производств, содержащие аминсоединения и/или гидразин и его производные, помещают в электрохимическую ячейку с разделенным катодным и анодным пространством. Загрязняющие вещества сорбируются на рабочем электроде, выполненном из пористого углеродного электропроводящего материала, при исходном потенциале погружения (E₀), присущем выбранному электродному материалу. Наиболее оптимально использование высокопористого волокнистого углеродного материала.

После достижения стационарного заполнения поверхности электрода рабочий электрод с сорбированными примесями заряжают известными методами до потенциала деструкции загрязняющих веществ, который в общем случае не должен превышать +0,9 В, выше которого наблюдается электролиз воды и, соответственно, происходит перерасход электроэнергии. Наиболее рациональным способом заряжения электрода с точки зрения оптимизации энергозатрат является его поляризация в гальванодинамическом или потенциодинамическом режимах. Равномерность заряжения рабочего электрода, изготовленного из углеродного пористого материала, и, соответственно, более полное использование его внутренней поверхности, обеспечиваются как режимом заряжения, так и особенностями пористой структуры материала электрода.

При достижении значения потенциалов деструкции наиболее легкоокисляемых примесей на электроде начинается их окислительно-восстановительная деструкция, причем при потенциалах более низких, чем на металлических электродах по известному способу. Электрод при потенциале деструкции выдерживают в течение времени, необходимого для полного разложения примесей.

При очистке растворов, содержащих различные виды примесей, заряджение электрода ведут до потенциала деструкции наиболее трудноокисляемой примеси.

Вследствие окисления сорбированных примесей происходит их деструкция и десорбция с поверхности электрода. Одновременно с этими процессами происходит и регенерация сорбента. После окончания процесса потенциал электрода возвращается к исходному значению.

В результате осуществления предлагаемого способа происходит окисление токсичных азотсодержащих органических примесей до экологически безопасных продуктов (N_2 , CO_2 , H_2O) с высокой степенью конверсии.

Таким образом, отличительными особенностями предлагаемого способа являются проведение сорбции примесей на рабочем электроде, представляющем собой пористый углеродный материал, в частности углеродное волокно, при исходном потенциале погружения (E_0), т.е. в отсутствии его поляризации, и проведение деструкции сорбированных примесей заряджением рабочего электрода до потенциала деструкции с последующей выдержкой электрода при данном потенциале до полного окисления примесей.

Осуществление способа очистки водных растворов от азотсодержащих примесей указанным путем позволяет осуществлять хемосорбцию примесей и их электрокаталитическую деструкцию на всей поверхности углеродного сорбента, включая внутреннюю, что обеспечивает высокую эффективность очистки. С другой стороны, проведение хемосорбции примесей на электроде без его поляризации, а заряджение электрода при низких значениях плотности тока (не выше 5 mA/m^2) и деструкции сорбированных примесей при более низких потенциалах, чем в известном способе, приводят к существенному сокращению расхода электроэнергии.

Преимуществом способа является и то, что одновременно с десорбцией продуктов деструкции примесей происходит регенерация поверхности сорбента - восстановление сорбционной емкости углеродного материала, который может быть использован повторно.

Следовательно, заявляемый способ обеспечивает достижение технического результата, заключающегося в обеспечении высокой степени очистки растворов от указанных примесей при одновременном удешевлении процесса в сравнении с известным способом за счет снижения расхода электроэнергии и отказа от использования дорогостоящих электродов.

Возможность осуществления изобретения подтверждается следующими примерами.

Пример 1.

Процесс проводят в трехэлектродной электрохимической ячейке, выполненной из инертного материала, с разделенным катодным и анодным пространством. Закрепленный на токоподводе рабочий электрод изготовлен из образца пористого углеродного волокнистого материала Актилен-А массой $0,05 \text{ г}$ (удельная площадь поверхности $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, средний радиус пор $2,5 \text{ нм}$). Вспомогательным электродом является графитовый стержень. В ячейку

помещают $0,1 \text{ н.}$ водный раствор Na_2SO_4 , содержащий фенилгидразин (ФГ) в концентрации $5,0 \text{ ммоль/л}$. Процесс хемосорбции ведут при разомкнутой электрической цепи при постоянном перемешивании со скоростью 1500 об/мин в течение 10 мин . Электрохимическое окисление фенилгидразина осуществляют, заряжая пористое углеродное волокно от внешнего источника тока (потенциостата П-4827-М) до $+0,40 \text{ В}$ - потенциала деструкции ФГ - относительно хлорсеребряного электрода сравнения. После этого переходят на потенциостатический режим - выдерживают электрод при указанном потенциале в течение времени, необходимого для полного окисления фенилгидразина, которое в данном случае составляет 100 мин . Процесс окисления сопровождается обильным газовыделением, связанным с разложением фенилгидразина на поверхности углеродного волокна. По окончании деструкции, о чем свидетельствует прекращение газовыделения, отбирают пробу очищенной воды на анализ. Остаточное содержание фенилгидразина в растворе, определенное методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, составляет $0,03 \text{ ммоль/л}$. Степень очистки $99,4\%$. Затем углеродное волокно потенциодинамически возвращают к исходному потенциалу. При завершении цикла углеродный сорбент готов к повторному проведению сорбции примесей.

Пример 2.

Пример осуществляют аналогично примеру 1, за исключением следующих условий. Степень сорбции, как характеристику степени очистки раствора, определяют при двух значениях потенциала деструкции: $+0,15$ и $+0,40 \text{ В}$. Исходная концентрация ФГ составляет 7 ммоль/л , остаточная концентрация ФГ при потенциале деструкции $+0,15 \text{ В}$ составляет $2,10 \text{ ммоль/л}$, при $+0,40 \text{ В}$ - $0,05 \text{ ммоль/л}$. Степень очистки составляет, соответственно, $70,0$ и $99,3 \text{ отн.}\%$.

Пример 3.

Пример осуществляют аналогично примеру 1, за исключением следующих параметров. Исходная концентрация ФГ составляет 50 ммоль/л , остаточная концентрация ФГ при потенциале деструкции $+0,40 \text{ В}$ составляет $0,30 \text{ ммоль/л}$. Степень очистки $99,4 \text{ отн.}\%$.

Пример 4.

Пример осуществляют аналогично примеру 1, за исключением следующих условий. Очистке подвергают $0,1 \text{ н.}$ водный раствор Na_2SO_4 , содержащий триэтиламин (ТЭА) в концентрации 1 ммоль/л . Сорбцию триэтиламина на незаряженном электроде осуществляют в течение 30 мин . Электрохимическое окисление триэтиламина осуществляют, заряжая пористое углеродное волокно до $+0,72 \text{ В}$ - потенциала деструкции ТЭА - относительно хлорсеребряного электрода сравнения и далее проводят электрохимическое разложение триэтиламина в потенциостатическом режиме в течение 3 час . Содержание триэтиламина в растворе после очистки, определяемое методом газовой хроматографии, находится на уровне ошибки определения (следы). Степень очистки $99,99 \text{ отн.}\%$.

Пример 5.

Пример осуществляют аналогично

примеру 4, за исключением следующих параметров. Исходная концентрация ТЭА составляет 50 ммоль/л, остаточная концентрация ТЭА при потенциале деструкции +0,72 В составляет 12,5 ммоль/л. Степень очистки 75,0 отн. %.

Формула изобретения:

1. Способ очистки водных растворов от азотсодержащих органических примесей, включающий хемосорбцию примесей на электродах из каталитически активного материала до достижения стационарного заполнения поверхности электрода и окисление примесей на электродах, отличающийся тем, что хемосорбцию примесей ведут при исходном потенциале погружения, присущем выбранному электродному материалу в отсутствии его поляризации, а окисление примесей ведут, заряжая электрод до потенциала деструкции примесей и выдерживая при данном потенциале до полного окисления примесей,

при этом в качестве рабочего электрода используют пористые углеродные материалы.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве пористого углеродного материала используют углеродное волокно.

5 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что при очистке растворов, содержащих различные виды примесей, их окисление ведут, заряжая электрод до потенциала деструкции наиболее трудноокисляемой примеси.

10 4. Способ по пп. 1 и 3, отличающийся тем, что окисление примесей ведут, заряжая электрод до потенциала не выше +0,9 В.

15 5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что зарядку электрода до потенциала деструкции примесей ведут в гальванодинамическом или потенциодинамическом режиме.

20 6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что очистке подвергают растворы, содержащие аминоксоединения и/или гидразин и его производные.

25

30

35

40

45

50

55

60