

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

გიორგი გორელიშვილი

ჩამდინარე წყლების გაწმენდა ფენოლისა და მისი  
წარმოებულებისაგან ელექტროფენტონისა და ფოტო-  
ელექტროფენტონის მეთოდებით

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2012 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის  
ქიმიური და მეტალურგიის ფაკულტეტის  
ქიმიური ტექნოლოგიის დეპარტამენტის  
ელექტროქიმიური ინჟინირინგის მიმართულებაზე

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: 

გიორგი აგლაძე
---------------

რეცენზენტები: -----  
-----

დაცვა შედგება ----- წლის "-----" -----, ----- საათზე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის -----  
----- ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს  
სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----  
მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში,  
ხოლო ავტორეფერატის - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

**სამუშაოს აქტუალობა.** თანამედროვე მსოფლიოში ტექნოლოგიურ მიღწევებს და ცხოვრების დონის ზრდას თან სდევს ბუნებრივი რესურსების ინტენსიური ხარჯვა. ამასთან ერთად ატმოსფერო, წყალი და ნიადაგი სისტემატურად ბინძურდება ადამიანის საქმიანობის შედეგად წარმოქმნილი სხვადასხვა ნივთიერებებით. ეს პრობლემა საერთაშორისო მნიშვნელობისაა, ამიტომ პრევენციულ ღონისძიებებთან ერთად საჭიროა დაბინძურების აღმოჩენისა და მისი გაუვნებელყოფის ახალი ეფექტური მეთოდების შემუშავება და პრაქტიკაში დანერგვა.

გარემოს და განსაკუთრებით წყლის დამაბინძურებელ მინარევებს შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია მრეწველობასა და სოფლის მეურნეობაში სხვადასხვა მიზნით გამოყენებულ ორგანულ ნივთიერებებს, რომლებიც ავლენენ ცოცხალი ორგანიზმების მიმართ საშიშ (ტოქსიკურ, კანცეროგენულ, მუტაგენურ და სხვა) თვისებებს. აქედან გამომდინარე, ორგანული მინარევებით დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მეთოდების კვლევა-შესწავლას მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაში მნიშვნელოვანი ყურადღება ექცევა.

**სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს:**

- ა) ტოქსიკური თვისებების მქონე ფენოლური ნაერთებით (ფენოლი, ო- და პ-ნიტროფენოლები, მ-ამინოფენოლი) დაბინძურებული წყლების გაწმენდა გარემოსთვის უვნებელი ჟანგვის დახვეწილი პროცესების (Advanced Oxidation Processes-AOPs) ელექტროფენტონისა (EF) და ფოტო-ელექტროფენტონის (PEF) მეთოდების გამოყენებით;
- ბ) ფენოლური ნაერთების დაშლისათვის ძლიერი დამუხანგველის - ჰიდროქსილის რადიკალების ( $\cdot\text{OH}$ ) გამოყენება, რომლებიც მიიღებიან ორიგინალურ მემბრანულ ელექტროლიზერში განვითარებული ზედაპირის მქონე (ნახშირბადშემცველი გაზ-დიფუზიური ელექტროდები - GDE და ნახშირბადოვანი ქეჩა - CF) კათოდებზე  $\text{O}_2$ -ის აღდგენით გენერირებულ წყალბადის პეროქსიდზე  $\text{Fe}^{2+}$ -ის (EF) და დამატებით UV დასხივების (PEF) ზემოქმედებით;

გ) ელექტროსინთეზის და გაწმენდა-მინერალიზაციის პროცესებზე მოქმედი პარამეტრების (ტემპერატურა, pH, დენის სიმკვრივე, კატალიზატორის კონცენტრაცია და სხვა) გავლენის შესწავლა, ანალიზური კონტროლის განხორციელება, საჭირო მოწყობილობების ოპტიმალური კონსტრუქციის შემუშავება, მიღებული მონაცემების შედარება და განზოგადება.

**მეცნიერული სიახლე.** ნაშრომის სიახლეს წარმოადგენს  $H_2O_2$ -ის ელექტროგენერაციისათვის ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროლიზერში კათიონსელექტიური მემბრანის (MK-40) გამოყენება, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელი გახდა კათოდზე გენერირებული წყალბადის პეროქსიდის ანოდზე დაჟანგვის თავიდან აცილება. შესწავლილია საკათოდე მასალის ბუნების და იონსელექტიური მემბრანის ტიპის გავლენა  $H_2O_2$ -ის დენით გამოსავალზე და დადგენილია ელექტროსინთეზის ოპტიმალური პირობები.

პირველად კათიონსელექტიური მემბრანით გაყოფილ ფილტრ-პრესულ ელექტროლიზერში განხორციელებულია EF-ის და PEF-ის მეთოდებით ფენოლის, *o*- და *p*-ნიტროფენოლების, მ-ამინოფენოლის შემცველი ხსნარების გაწმენდა, მიღწეულია ორგანული მინარევების მაღალი ეფექტურობით დაშლა, რაც დადასტურებულია COD-ისა და TOC-ის ანალიზებით.

პოლარიზაციული გაზომვებით დადგენილია, რომ ნახშირბადოვანი ქეჩის (CF) კათოდზე მაღალი გამოსავლით მიმდინარეობს  $Fe^{3+}$ -ის აღდგენა  $Fe^{2+}$ -მდე, ხოლო გაზ-დიფუზიური კათოდების გამოყენების შემთხვევაში აღგილი აქვს  $H_2O_2$ -ის ელექტროგენერაციას ~95%-იანი დენითი გამოსავლით.

დადგენილია PEF-ის მეთოდის უპირატესობა EF-თან შედარებით. PEF-ის მეთოდით ფენოლური ნაერთების შემცველი (საწყისი კონცენტრაცია 100 მგ/ლ) ხსნარების 60 წთ-ის განმავლობაში დამუშავებისას გაწმენდის ხარისხმა შეადგინა ფენოლისთვის 97%, *p*-ნიტროფენოლისთვის 95.7%, მ-ამინოფენოლისთვის 96.7%. PEF-ის ოპტიმალურ პირობებში ჩასატარებლად დაბინძურებულ წყალში რკინა (II)-

ის შემცველობამ შეადგინა 0.1 მმოლი/ლ, pH 3 და ტემპერატურა 20-25°C; ელექტრონერგის ხარჯი 1 მ<sup>3</sup> წყლის გასაწმენდად 2.5 კვტსთ.

**პრაქტიკული ღირებულება.** ბუნებისთვის უსაფრთხო, ეფექტური და ეკონომიკურად მისაღები ელექტროქიმიური მეთოდების გამოყენება ჩამდინარე წყლების ორგანული მინარევებისაგან გაწმენდა-გაუსუნებოვნებისთვის გარემოს დაცვის მიზნით მეტად მნიშვნელოვანია. უშუალოდ მოხმარების ადგილზე წყალბადის პეროქსიდის ელექტროსინთეზის შესაძლებლობა და მისი მართვის სიმარტივის გამო შემოთავაზებული გაწმენდის ტექნოლოგიები გამოსადეგია ლოკალური გამოყენებისთვის. სამუშაოში მიღებული შედეგები და მეთოდები შესაძლებელია გამოყენებული იქნას ჩამდინარე წყლების ორგანული მინარევებისაგან გაწმენდის კომბინირებული ტექნოლოგიების შემუშავებისას.

**პუბლიკაციები.** სამუშაოს თემის მიხედვით გამოქვეყნებულია 15 ნაბეჭდი ნაშრომი, მათ შორის 5 სტატია, რომელთაგან 4 იმპაქტ-ფაქტორის მქონე საერთაშორისო ჟურნალში, ერთი - საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნეში. 10 თეზისი გაფართოებული სახით წარმოდგენილია სხვადასხვა საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციებში.

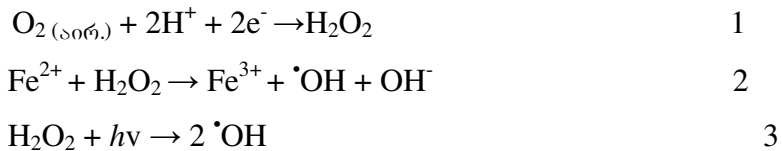
**სტრუქტურა და მოცულობა.** სამუშაო წარმოდგენილია 116 ნაბეჭდ გვერდზე, შედგება შესავლისაგან, ლიტერატურული მიმოხილვისაგან, ექსპერიმენტული ნაწილისაგან, 7 დასკვნისა და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან (195 დასახელება). სამუშაო ილუსტრირებულია 35 ნახაზით, 5 სურათით და 5 ცხრილით.

**სამუშაოს აპრობაცია.** სამუშაოს შედეგები მოხსენებულია საერთაშორისო ელექტროქიმიური საზოგადოების მე-60 თათბირზე (პეკინი, ჩინეთი, 2009 წ.); ამერიკის ელექტროქიმიური საზოგადოების ყრილობაზე (ვენა, ავსტრია, 2009 წ.); საერთაშორისო ელექტროქიმიური საზოგადოების 62-ე თათბირზე (ნიცა, საფრანგეთი 2010 წ.); საერთაშორისო კონფერენციაზე "ეკო - კავკასია 2010", საქართველოს საპატრიარქოს ანდრია პირველწოდებულის უნივერსიტეტი (თბილისი 2010 წ.); საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნიკურ კონფერენციაზე "გარემოს დაცვა

და მდგრადი განვითარება”, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, (თბილისი, 2010 წ.); რ. აგლაძის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნულ მე-3 კონფერენციაზე (თბილისი, 2012 წ.).

### სამუშაოს შინაარსი

ორგანული დამაბინძურებლებისგან ჩამდინარე წყლების გაწმენდა – გაუსნებოვნებისთვის გამოყენებული ჟანგვის დახვეწილი პროცესებიდან (AOPs) უპირატესობა ენიჭება ელექტროქიმიურ მეთოდებს (EAOPs). მათ შორის ელექტროფენტონის და ფოტო-ელექტროფენტონის პროცესებს, რომლებიც გულისხმობს წყალბადის პეროქსიდის ელექტროქიმიურ გენერაციას ჟანგბადის ორელექტრონიანი აღდგენით და მისი შემდგომი Fe<sup>2+</sup>-ის კატალიზური აქტივაციით (EF) და დამატებით ულტრაიისფერი დასხივებით (PEF) წარმოქმნილი ძლიერი დამჟანგველით - ჰიდროქსიდის რადიკალებით (OH) წყალხსნარებში არსებული ორგანული მინარევების დაჟანგვა-მინერალიზაციას:



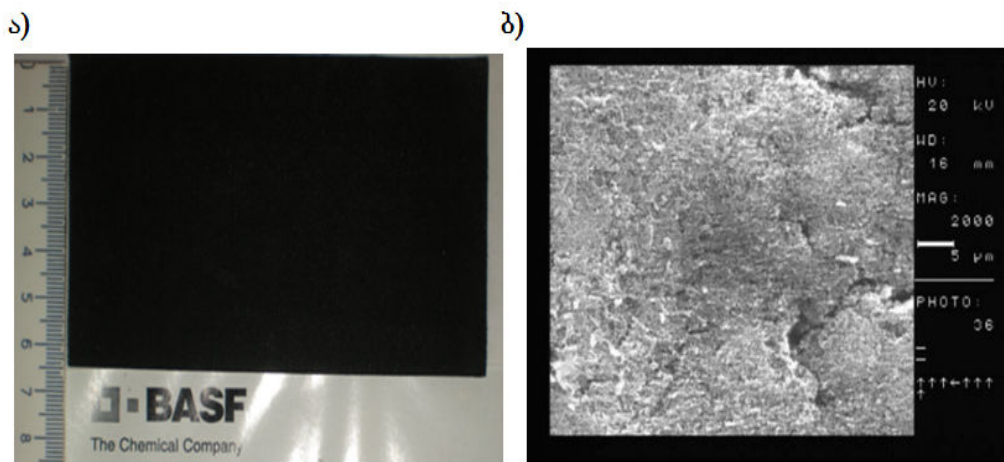
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის მაღალი დენითი გამოსავლით მიღების მიზნით ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო თანამედროვე საელექტროდე, მემბრანული მასალები და ორიგინალური კონსტრუქციის ელექტროლიზერები, რომლებშიც EF და PEF მეთოდებით ჩატარებულია ფენოლური ნაერთების შემცველი მოდელური ხსნარების დამუშავება.

### საელექტროდე მასალები და ელექტროქიმიური რეაქტორები H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ელექტროგენერაციისათვის

O<sub>2</sub>-ის წყალში შეზღუდული ხსნადობის (8 მგ/ლ, ნ.პ.) გამო, მისი ორელექტრონიანი აღდგენისთვის საჭიროა განვითარებული ზედაპირის მქონე საელექტროდე მასალები. წარმოდგენილ სამუშაოში გამოყენებულია აქტივირებული ნახშირბადის საფუძველზე დამზადებული კომერციულად ხელმისაწვდომი გაზ-დიფუზიური (GDE) კათოდები:

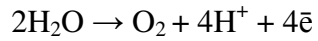
- კომპანია Electro-Cell AB-ს (შვედეთი) წარმოებული, Black Pearls 2000 ტიპის მურით დაფარული ელექტროდი;
- კომპანია E-TEK-ის (კონცერნი BASF, აშშ) მიერ მოწოდებული “A12H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Specialty ELAT<sup>®</sup> for Hydrogen Peroxide”, რომელიც დაფარული იყო CX-72R ტიპის მურით.

აღნიშნული კათოდები წარმოადგენენ Ni-ის ან გრაფიტის დენგამტარ ბადეზე თერმულად დაპრესილ ნახშირბადის შემცველ ქსოვილს, რომელიც შეიცავს ჰიდროფობურ დანამატს (PTFE) და იონომერს - ნაფიონს. ისინი ხასიათდებიან განვითარებული აქტიური ზედაპირით, ხოლო მათი შემადგენელი ცალკეული ფენები ხასიათდებიან ჰიდროფილური და ჰიდროფობური თვისებებით. სურ. 1-ზე ნაჩვენებია სამუშაოში გამოყენებული GDE-ს ა) ნატურალური და ბ) SEM გამოსახულებები. ელექტროლიზის დროს წვრილფოროვანი სტრუქტურის მქონე GDE-ის ჰიდროფილურ ფენაში, ელექტროლიტის მხრიდან, აღწევს ხსნარი, ხოლო საწინააღმდეგო მხრიდან, ჰიდროფობური ფენის გავლით, ხდება ჟანგბადის მიწოდება. შედეგად მიიღება სამი ფაზის (ჟანგბადი-ხსნარი-ელექტროლი) კონტაქტი, რაც იდეალური პირობაა O<sub>2</sub>-ის აღდგენით H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის მისაღებად.



სურ. 1. GDE ელექტროდის ა) ნატურალური ზომა და ბ) SEM გამოსახულება

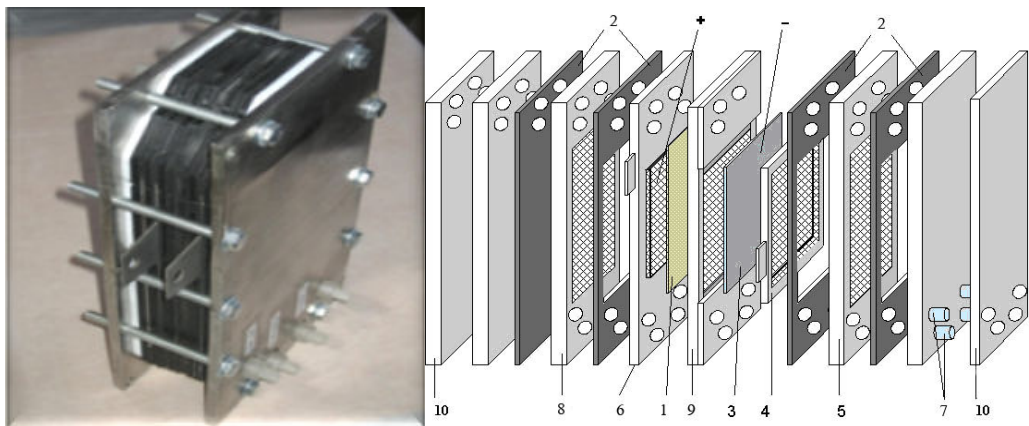
წყალბადის პეროქსიდის კათოდური ელექტროსინთეზის დროს ანოდზე მიმდინარეობს წყლის დაჟანგვა:



4

ჟანგბადის გამოყოფის გამო შექმნილი აგრესიული გარემო საჭიროებს პასივაციის მიმართ მდგრადი, სტაბილური სათანოდე მასალის გამოყენებას. ჩვენს მიერ ანოდად გამოყენებული იქნა ტიტანის ელექტროდი, რომლის ზედაპირი მოდიფიცირებული იყო სხვადასხვა შემცველობის ( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ - $\text{IrO}_2$ ) ოქსიდური ფენებით, ე.წ. განზომილებადი სტაბილური ანოდი (Dimensionally stable anode – DSA, TECHWIN Co. Ltd., სამხ. კორეა).

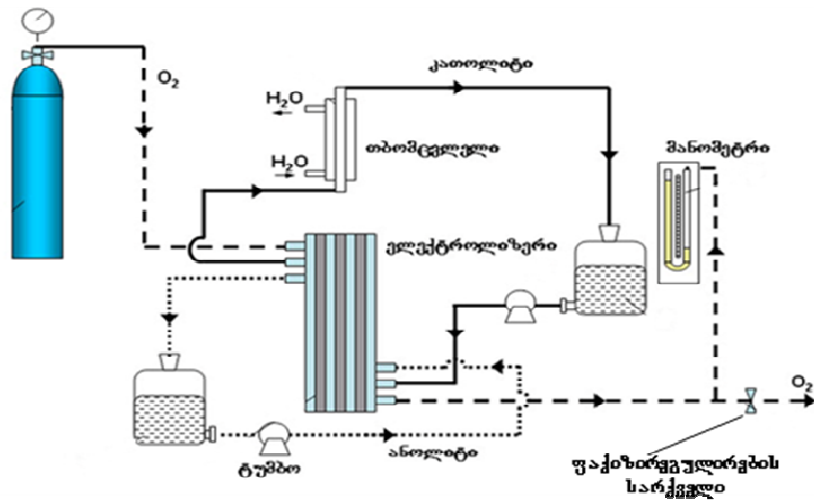
$\text{H}_2\text{O}_2$ -ის ელექტროსინთეზისათვის კონსტრუირებული და გამოყენებული იქნა ფილტრ-პრესული ტიპის უჯრედი (ნახ. 1-ზე ნაჩვენებია მემბრანით გაყოფილი ფილტრ-პრესული ელექტროლიზერი), რომელშიც უზრუნველყოფილი იყო ელექტროდების და დენმიმყვანების კომპაქტური განლაგება. GDE-ის ფუნქციონირებისთვის მისი უკანა მხრიდან  $\text{O}_2$ -ის (ჰაერის) მისაწოდებლად საჭიროა ე.წ. აირის კამერის განთავსება, ხოლო ხსნარის მისაწოდებლად ორიგინალური გამანაწილებლის გამოყენება, რომელიც უზრუნველყოფს ელექტროდებს შორის მინიმალურ მანძილს. ელექტროლიზერის ასეთი დიზაინით შესაძლებელია კათოდური და ანოდური განყოფილებების განცალკევება იონსელექტიური მემბრანის გამოყენებით.



ნახ. 1. ფილტრ-პრესული ტიპის მემბრანული ელექტროქიმიური უჯრედი:  
 1 - კათოდიური მემბრანა; 2 - რეზინის შუასადები; 3 - GDE კათოდი;  
 4 - კათოდური დენმიმყვანი; 5 - აირის კამერა; 6 - ანოდი (DSA);  
 7 - ელექტროლიტების მისაწოდებელი მილტუხები;  
 8 - ანოდიტის გამანაწილებელი; 9 - კათოდიტის გამანაწილებელი;  
 10 - უჯრედი ფოლადის მაფიქსირებელი ფილა



აწყობილი იქნა დანადგარის საერთო სქემა (ნახ. 2), რომელიც შეიცავდა: ელექტროლიზერს, მასთან მიყვანილ ელექტროლიტების მიწოდების ხაზებს, ასევე GDE-ის აირის კამერაში ჟანგბადის (ჰაერის) განსაზღვრული წნევით მიწოდებისა და მისი კონტროლისათვის საჭირო კვანძს, კატოლიტისა და ანოლიტის ავზებს. ხსნარების საცირკულაციოდ გამოყენებული იყო ცენტრიდანული ტუმბოები, ხოლო ჰაერის ნაკადის მისაწოდებლად - მიკროკომპრესორი; წნევის გაზომვა-რეგულირებისთვის - წყლის სვეტიანი მანომეტრი და ფაქიზი რეგულირების სარქველი.

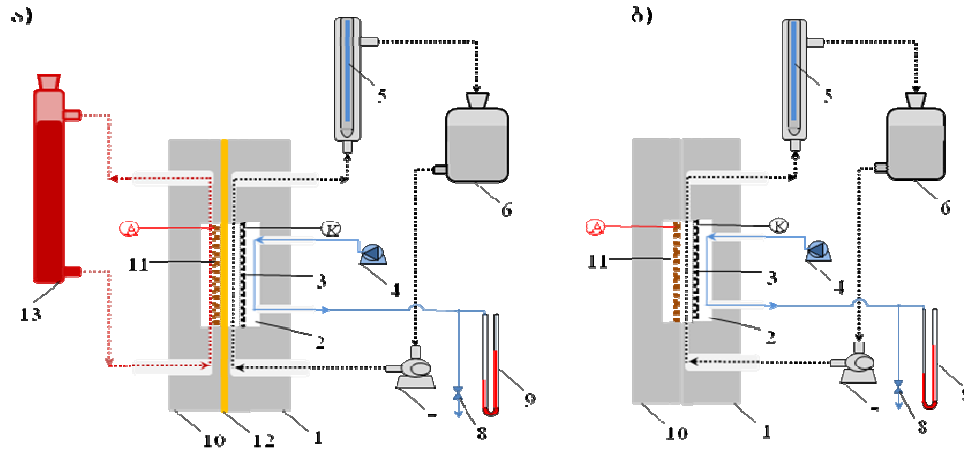


ნახ. 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის მისაღები საერთო დანადგარის სქემა

### წყალხსნარებში ფენოლური ნაერთების მინერალიზაციისთვის გამოყენებული მოწყობილობები

EF-ის და PEF-ის საშუალებით ფენოლური ნაერთების შემცველი ხსნარების დასამუშავებლად აწყობილი იქნა გაუყოფელი და იონსელექტიური მემბრანით გაყოფილი ელექტროლიზერები ნახ. 3. აღნიშნული მოწყობილობები წარმოადგენდნენ ფილტრ-პრესულ უჯრედებს, რომლებშიც GDE კათოდების გამოყენებით მიიღებოდა წყალბადის პეროქსიდი, ხოლო ჰიდროქსიდის რადიკალების წარმოსაქმნელად საჭირო Fe<sup>2+</sup> ემატებოდა ხსნარს, რომელიც ფენოლურ ნაერთებთან ერთად შეიცავდა ფონურ ელექტროლიტს - 0,5 მოლი/ლ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. მემბრანული

ელექტროლიზერის (ნახ. 3ა) გამოყენებისას ანოლიტის ცირკულაცია ხდებოდა ანოდზე მიღებული ჟანგბადის საშუალებით, ე.წ. აირლიფტის პრინციპით.



ნახ. 3. EF-ის და PEF-ის პროცესებში გამოყენებული ა) გაყოფილი და ბ) გაუყოფელი ელექტროლიზერები: 1 - კათოდის ჩარჩო; 2 - აირის კამერა; 3 - გაზ-დიფუზიური ელექტროდი; 4 - კომპრესორი; 5 - ულტრაიისფერი გამოსხივების ნატურა; 6 - ელექტროლიტის (მემბრანული უჯრედის შემთხვევაში კათოლიტის) რეზერვუარი; 7 - ტუმბო; 8 - წნევის მარეგულირებელი სარქველი; 9 - მანომეტრი; 10 - ანოდის ჩარჩო; 11 - ანოდი; 12 - კათიონსელექტიური მემბრანა; 13 - ანოლიტის რეზერვუარი

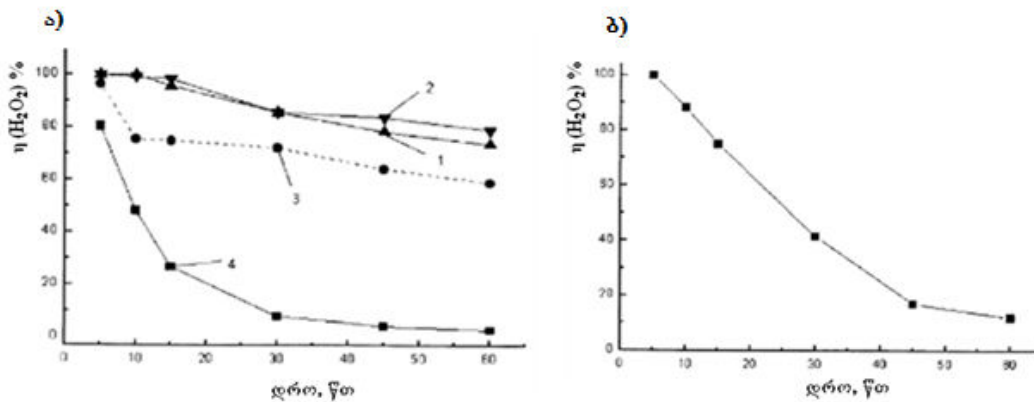
PEF-ის შემთხვევაში UV დასხივებისთვის გამოყენებული იყო ელექტროლიტის საცირკულაციო კონტურში ჩართული მოწყობილობა, რომელიც წარმოადგენდა კვარცის მინისგან დამზადებულ კონსტრუქციას - “მილი-მილში”, სადაც ულტრაიისფერი გამოსხივების ნათურა თავსდება ცენტრში, ხოლო დასამუშავებელი ხსნარი ცირკულირებდა პერანგში.

EF-ის პროცესში კათოდად ასევე გამოცდილი იყო განვითარებული ზედაპირის მქონე ნახშირბადოვანი ქქა (CF). აღნიშნული პროცესისთვის გამოყენებული იყო ჩვეულებრივი, ჭიქის ფორმის ელექტროლიზერი, სადაც O<sub>2</sub> (ჰაერი) მიეწოდებოდა ხსნარში სპეციალური, წვრილფორიანი გამანაწილებლის საშუალებით. კათოდი (CF) მოთავსებული იყო ცილინდრული ფორმის აბაზანის კედლის ირგვლივ, ხოლო ანოდი (DSA) - მის ცენტრში.

## შედგები და მათი განსჯა

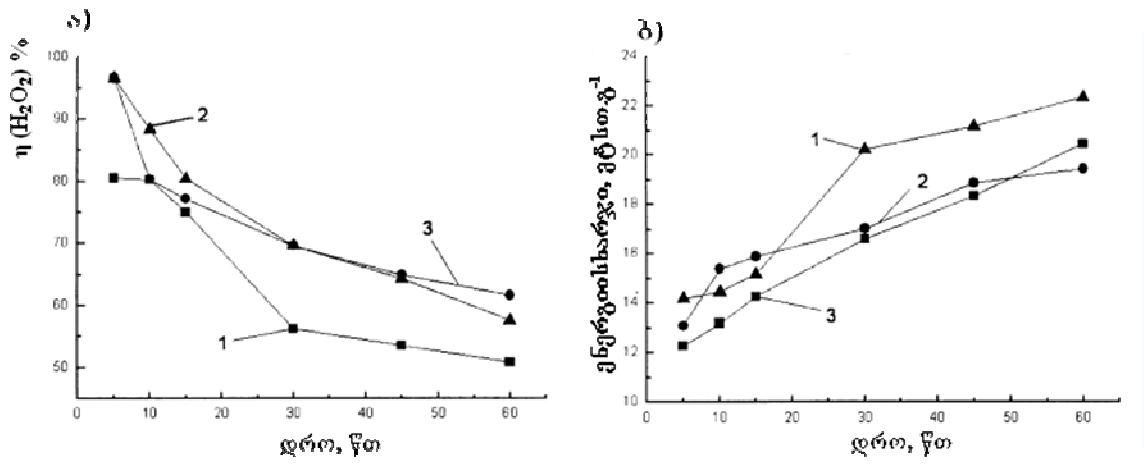
### გაუყოფელ ელექტროლიზერში წყალბადის პეროქსიდის დენითი გამოსავლის დამოკიდებულება სხვადასხვა ფაქტორებზე

**ხსნარის pH-ის გავლენა.** გაუყოფელ ელექტროქიმიურ უჯრედში 5 ა დენის ძალის გატარებისას ( $0.05 \text{ ა/სმ}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) გაზ-დიფუზიურ კათოდზე წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის ცვლილება სხვადასხვა pH-ის პირობებში მოყვანილია ნახ. 4, საიდანაც ჩანს, რომ pH 3-ზე (მრ. 1) და pH 6.5-ზე (მრ. 2)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის დენითი გამოსავალი პირველი 15 წთ-ის განმავლობაში ფაქტიურად უცვლელია და შემდგომ იწყებს მდორედ შემცირებას; pH 10-ზე (მრ. 3) დასაწყისში დენითი გამოსავალი მკვეთრად ეცემა, შემდეგ კი ნაკლები ინტენსივობით. pH 13-ის შემთხვევაში (მრ. 4) დენითი გამოსავალი თავიდანვე მკვეთრად მცირდება და 60 წთ-ის შემდეგ შეადგენს მხოლოდ ~5%. უკანასკნელ შემთხვევაში მიიღება უარესი შედეგი, ვიდრე 1M NaOH-ის ხსნარში ჩატარებული ცდის პირობებში (ნახ. 4 ბ). მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები მიუთითებს, რომ  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის ელექტროგენერაცია გაცილებით ხელსაყრელია სუსტ მუავა და/ან ნეიტრალურ არეებში, ვიდრე ტუტე ხსნარებში, ხოლო pH-ის მაღალ მნიშვნელობებზე (pH 13) წყალბადის პეროქსიდი არასტაბილურია და იშლება.



ნახ. 4.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის დენით გამოსავლის ცვლილება დროში pH-ზე დამოკიდებულებით ( $0.05 \text{ ა/სმ}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): ა)  $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3 (1), pH 6.5 (2), pH 10 (3); ბ) 1M NaOH

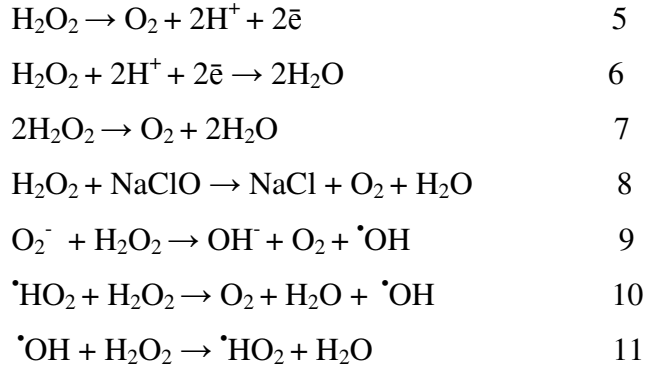
გაზ-დიფუზიური ელექტროდის აირის კამერაში  $O_2$ -ის წნევის გავლენა პროცესის წარმადობაზე. გაზ-დიფუზიური კათოდის (GDE) ფოროვან სტრუქტურაში სამი ფაზის წონასწორობის შენარჩუნებისთვის აუცილებელია ელექტროდის უკანა მხარეს (ჰიდროფობური ზედაპირი) არსებული აირის კამერაში  $O_2$ -ის (ან ჰაერის) ჭარბი წნევით მიწოდება. წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალზე და ელექტრონერგიის ხვედრით ხარჯზე აირის წნევის გავლენის შესასწავლად ჩატარებული იყო ექსპერიმენტები 5 ა დენის ძალის გატარებით გაუყოფელი უჯრედის აირის კამერაში 0.01 მპა, 0.015 მპა და 0.02 მპა წნევის პირობებში. მიღებული შედეგები მოყვანილია ნახ. 5-ზე, საიდანაც ჩანს, რომ 60 წთ-ის განმავლობაში 0.015 და 0.02 მპა-ის შემთხვევაში მიღებული შედეგები უკეთესია, ვიდრე 0.01 მპა-ის დროს.



ნახ. 5. ა)  $H_2O_2$ -ის დენით გამოსავლისა და ბ) ელექტრონერგიის ხარჯის ცვლილება დროში, GDE კათოდის აირის კამერაში წნევაზე დამოკიდებულებით ( $0.05M Na_2SO_4 + H_2SO_4$ , pH 3,  $25^\circ C$ ,  $0.05$  ა/სმ<sup>2</sup>): 1 - 0.01 მპა; 2 - 0.015 მპა; 3 - 0.02 მპა

გაუყოფელ ელექტროლიზერში  $H_2O_2$ -ის დაშლის მიზეზები. გაუყოფელ ელექტროლიზერში  $H_2O_2$ -ის დენითი გამოსავლის შემცირება შეიძლება გამოწვეული იყოს რამოდენიმე მიზეზით: 1) ანოდზე დაჟანგვით (რეაქცია 5); 2) კათოდზე აღდგენით (რეაქცია 6); 3) ხსნარის მოცულობაში ქიმიური დაშლით (რეაქცია 7); 4)  $Cl^-$  ანოდზე დაჟანგვის შედეგად

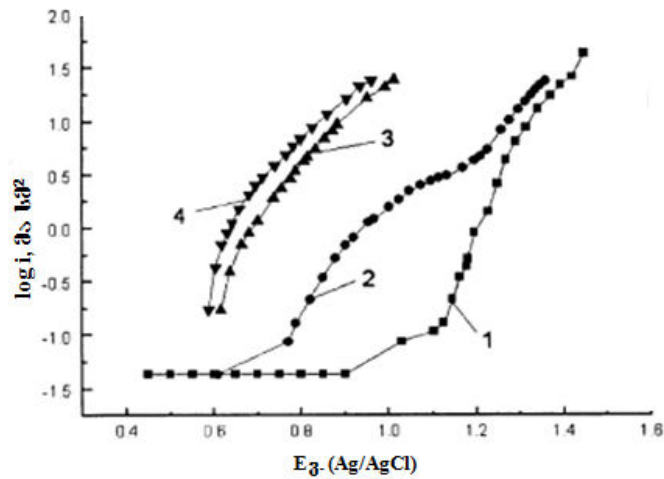
წარმოქმნილ აქტიური ქლორის შემცველ ნაერთებთან ურთიერთქმედებით (რეაქცია 8); 5)ჟანგბადის კათოდური აღდგენის შუალედურ პროდუქტებთან ( $O_2^-$ ,  $\cdot OH$ ,  $\cdot HO_2$ ) ურთიერთქმედებით (რეაქციები 9-11):



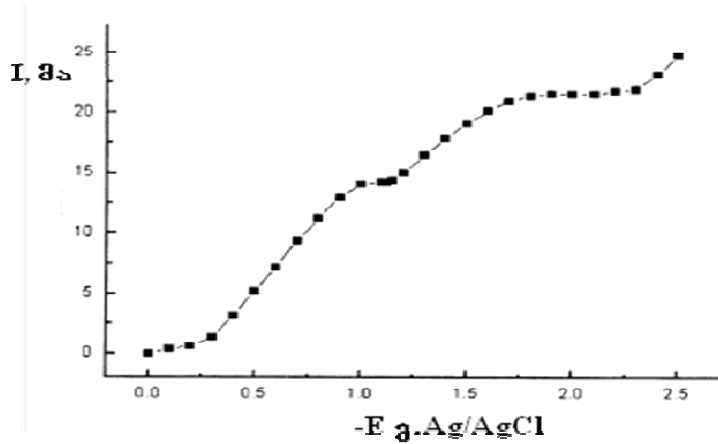
ჩამოთვლილი მიზეზებიდან განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია წყალბადის პეროქსიდის ანოდური დაჟანგვა. ამის გასარკვევად ჩატარებული იყო გაღვანოსტატური პოლარიზაციული კვლევა. შედეგები მოყვანილია ნახ. 6-ზე. 0.23 სმ<sup>2</sup> ფართის Ti-ის ფირფიტა (ანოდი), დაფარული IrO<sub>2</sub>-ის ფენით (8 გ/მ<sup>2</sup>), ჩაშვებული იყო ფონურ ხსნარში 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3. Pt-ის კათოდი იზოლირებული იყო ანოდისაგან მინის დიაფრაგმით. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ელექტროლიტში არ არსებობისას ანოდზე წყლის დაშლით მიღებული ჟანგბადის გამოყოფა იწყება 0.9 ვ-ზე (Ag/AgCl) (მრ. 1). წყალბადის პეროქსიდის (0.34 გ ლ<sup>-1</sup>) დამატებისას ანოდური დენის გაზრდა შეიმჩნეოდა უფრო დადებით პოტენციალზე (0.6ვ Ag/AgCl) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ანოდური დაჟანგვის გამო (მრ. 2). ანოდური დენის სიდიდე იზრდებოდა H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის კონცენტრაციის გაზრდით 8 გ ლ<sup>-1</sup>-მდე (მრ. 3) და 16 გ ლ<sup>-1</sup>-მდე (მრ. 4).

წყალბადის პეროქსიდის კონცენტრაციის შემცირების დადგენის მიზნით, რომელიც შესაძლებელია გამოწვეულია მისი კათოდური აღდგენით (რეაქცია 6), გამოყენებული იყო პოტენციოდინამიკური მეთოდი (ნახ. 7). კათოდად (საკვლევ ელექტროდად) გამოყენებული იყო GDE (0.33 სმ<sup>2</sup>), ანოდად - Pt და შედარების ელექტროდად - Ag/AgCl, ფონურ ელექტროლიტად 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3, 25°C. პოტენციალის გაშლის

სინქარე შეადგენდა 5 მკ წმ<sup>1</sup>. საკვლევი და დამხმარე ელექტროდები განცალკევებული იყო მინის დიაფრაგმით.



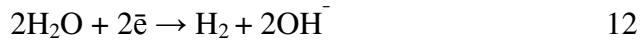
ნახ. 6. ანოდური გალვანოსტატური მრუდები 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3, 25°C; საკვლევი ელექტროდი - Ti-IrO<sub>2</sub> (0.23 სმ<sup>2</sup>); კათოდი - Pt; შედარების ელექტროდი - Ag/AgCl; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის შემცველობა, გ/ლ: 1 - 0; 2 - 0.34; 3 - 8; 4 - 16.



ნახ. 7. კათოდური პოტენციოდინამიკური მრუდი

პოტენციოდინამიკურ მრუდზე (ნახ. 7) ჩანს კათოდური დენის ორი ტალღა: პირველი, (-1.0 ვ Ag/AgCl) განპირობებულია O<sub>2</sub>-ის ორელექტრონიანი აღდგენით H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის წარმოქმნასთან, რაც დადასტურდა ხსნარის ქიმიური ანალიზით; მეორე, (-1.8 ვ-დან -2.0 ვ-მდე Ag/AgCl) ტალღის ბუნების დასადგენად ხსნარში შეტანილი იყო წყალბადის პეროქსიდი, რასაც არ მოჰყოლია დენის გაზრდა. ეს ფაქტი მიუთითებს იმაზე, რომ აღნიშნული უბანი არ არის დაკავშირებული H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის აღდგენასთან. -2.3 ვ-

ზე ზემოთ, უფრო უარყოფით პოტენციალებზე, GDE-ზე ადგილი ჰქონდა წყალბადის აირის გამოყოფას:



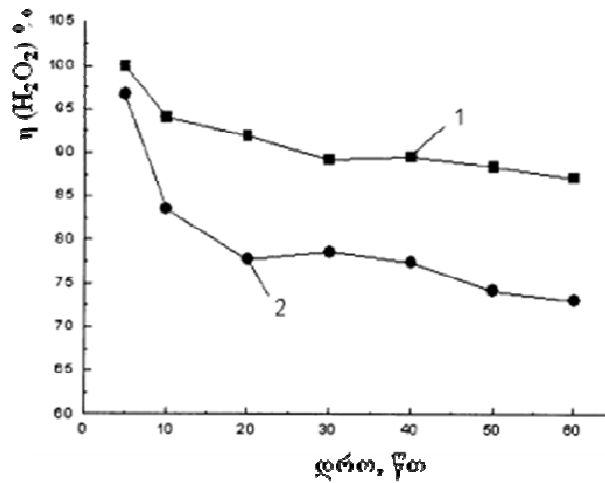
ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ზემოთ ჩამოთვლილი მიზეზებიდან  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის კონცენტრაციის შემცირების მთავარი მიზეზია მისი ანოდური დაჟანგვა. აქედან გამომდინარე,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის ელექტროსინთეზი საჭიროა განხორციელდეს გაყოფილ ელექტროლიზერებში, სადაც ადკვეთილი იქნება კათოდური პროდუქტის მოხვედრა ანოდურ არეში. კათოლიტისა და ანოლიტის არეების განცალკევებისათვის მიზანშეწონილია კათიონსელექტიური მემბრანის გამოყენება, რადგან იგი უზრუნველყოფს წყალბადის კათიონის გადასვლას ანოლიტიდან კათოლიტში და მასში pH-ის შენარჩუნებას. ამავე დროს ანოლიტში ქლორის იონების არსებობის შემთხვევაში კათიონსელექტიური მემბრანა ქმნის ბარიერს  $\text{Cl}^-$ -ის ანოდური დაჟანგვის პროდუქტების კათოლიტში მოსახვედრად და შესაბამისად პეროქსიდის დაშლას თავიდან აცილებს (რეაქცია 8).

### **$\text{H}_2\text{O}_2$ -ის ელექტროსინთეზი მემბრანით გაყოფილ ელექტროლიზერში.**

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, კათიონგაცვლითი მემბრანების გამოყენების შემთხვევაში არ ხდება  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის ანოდთან მოხვედრა და მისი დაჟანგვა. აღნიშნული მემბრანები უზრუნველყოფენ კათოდზე  $\text{O}_2$ -ის ორელექტრონიანი აღდგენისთვის საჭირო პროტონების ტრანსპორტირებას, რომლებიც თავის მხრივ წარმოიქმნება წყლის ანოდური დაშლის შედეგად.

გამოცდილია სხვადასხვა ტიპის კათიონსელექტიური მემბრანები: ჰომოგენური Nafion 117 (Du Pont, აშშ) და ჰეტეროგენული MK-40 (რუსეთი). კათოლიტად გამოყენებული იყო  $1 \text{ გ ლ}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 3, ანოლიტად  $100 \text{ გ ლ}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; გატარებული იყო 5 ა დენი, კათოდის - GDE და ანოდის - DAS ელექტროდების თითოეულის ფართი შეადგენდა  $100 \text{ სმ}^2$ . ჩატარებული კვლევის შედეგები მოყვანილია ნახ. 8-ზე. Nafion 117-თან

შედარებით (მრ. 2.) MK-40 მემბრანა იძლევა უკეთეს შედეგს – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის საშუალო დენითი გამოსავალი 60 წთ-ის განმავლობაში 95% -ია (მრ. 1).



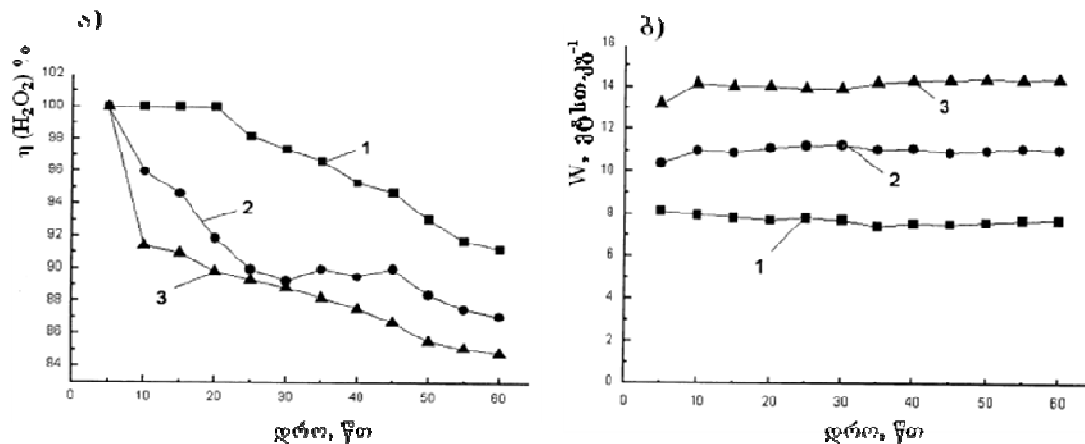
ნახ. 8. გაყოფილ ფილტრ-პრესულ უჯრედში H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ელექტროსინთეზი

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ელექტროგენერაციის დენით გამოსავალზე კათოდური დენის სიმკვრივის გავლენის დადგენის მიზნით MK-40 მემბრანით გაყოფილ ელექტროლიზერში ჩატარებული ექსპერიმენტების შედეგები 3 ა, 5 ა და 7 ა დენის გატარებისას მოყვანილია ნახ. 9-ზე. 35 წთ 3 ა დენის გატარებისას მიღებული იყო H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის მაღალი დენითი გამოსავალი (98-100%) კონცენტრაციით 1 გ ლ<sup>-1</sup>, ენერგიის ხვედრითი ხარჯით 7.45 კვტსთ კგ<sup>-1</sup> (ნახ. 9 ბ, მრ. 1). 5 ა და 7 ა დენის გატარებისას მიღებული იყო იგივე კონცენტრაციით H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> შესაბამისად 25 წთ-ში და 15 წთ-ში, ენერგიის ხვედრითი ხარჯით 11 კვტსთ კგ<sup>-1</sup> და 14 კვტსთ კგ<sup>-1</sup> (ნახ. 9 ბ, მრ. 2 და 3).

გაყოფილ ელექტროლიზერში მიღებულ მონაცემებთან შედარებით მემბრანით გაყოფილი უჯრედში ენერგიის დანახოვმა შეადგინა 25-30%.

მემბრანით გაყოფილი ელექტროლიზერის კიდევ ერთი უპირატესობა მდგომარეობს Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-თან შედარებით იაფი NaCl-ის შემცველი ფონური ხსნარების გამოყენების შესაძლებლობაში.

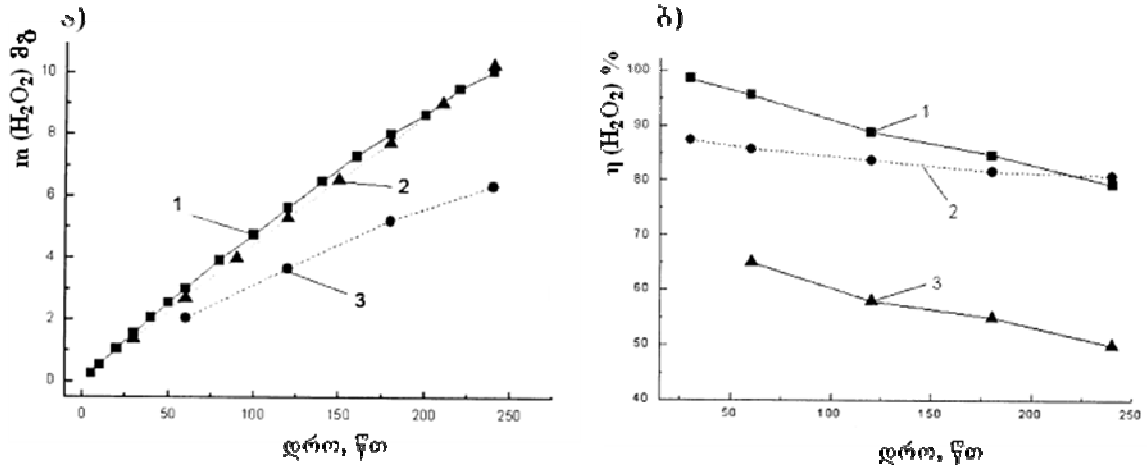




ნახ. 9. მემბრანულ (MK-40) უჯრედში ა) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის დენით გამოსავალზე კათოდური დენის სიმკვრივის (ა სმ<sup>2</sup>) გავლენა: 1 - 0.03; 2 - 0.05; 3 - 0.07 და ბ) შესაბამისი ენერჯის ხვედრითი ხარჯები. 1000 მლ კათოლიტი: 1 გლ<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3, 25°C

MK-40 მემბრანით გაყოფილ ელექტროლიზერში ფონურ ელექტროლიტად 1 გ ლ<sup>-1</sup> NaCl-ის გამოყენების პირობებში ჩატარებული ექსპერიმენტული შედეგები 5 ა დენის გატარებით 1 ლ და 25 ლ მოცულობით კათოლიტების ცირკულაციის პირობებში შედარებული იყო გაუყოფელ უჯრედში 7.1 გ ლ<sup>-1</sup> (0.05M) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის (1 ლ) გამოყენების დროს მიღებულ მონაცემებთან (ნახ. 10). შედარებით იაფი NaCl-ის კათოლიტების გამოყენებისას მიიღება H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის უფრო მაღალი კონცენტრაციები და ხვედრითი ელექტროენერჯის ხარჯით (მრ. 1 და 2), ვიდრე გაუყოფელ რეაქტორში 7.1 გ ლ<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის ელექტროლიტად გამოყენების შემთხვევაში (მრ. 3).

მიღებული შედეგებიდან შეიძლება დავასკვნათ, რომ წყალბადის პეროქსიდის კათოდური სინთეზისთვის მიზანშეწონილია GDE-ს გამოყენება კათიონსელექტიური მემბრანით გაყოფილ რეაქტორში. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ელექტროგენერაციის ოპტიმალური პირობებია: კათოდური დენის სიმკვრივე 0.03±0.05 ა სმ<sup>2</sup>; ტემპერატურა 25 ÷ 30 °C; კათოლიტის pH 3÷7.



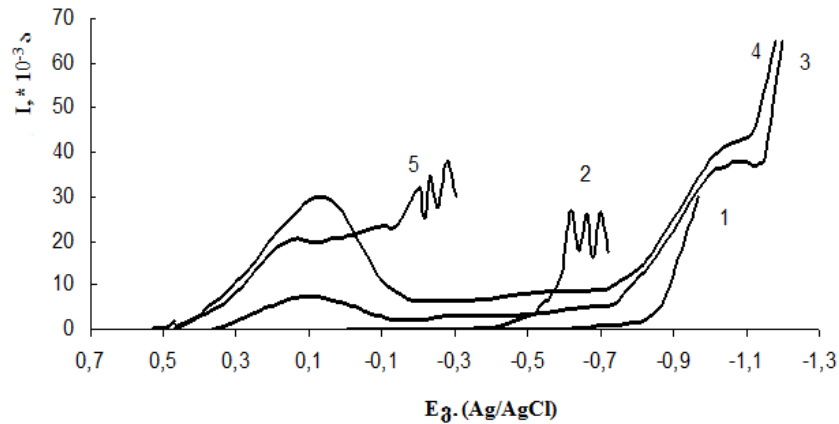
ნახ. 10. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის კონცენტრაციისა (ა) და დენითი გამოსავლის (ბ) ცვლილება დროში:  
 1 - მემბრანული (MK-40) უჯრედი, 1 გ ლ<sup>-1</sup> NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3 (1 ლ);  
 2 - მემბრანული (MK-40) უჯრედი, 1 გ ლ<sup>-1</sup> NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3 (25 ლ, ჰაერის გამოყენებით); 3 - გაუყოფელი უჯრედი, 1 გლ<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3

**მოდელოზ სხნარებში ფენოლური ნაერთების მინერალიზაცია  
 კათოდური პოტენციოდინამიკური კვლევა ნახშირბადოვანი ქქის (CF)  
 ელექტროდზე**

ნახშირბადოვანი ქქა (CF) ხასითდება ქიმიური მდგრადობით და განვითარებული ზედაპირით. EF-ის პროცესში მისი კათოდურ გამოყენების მიზნით ჩატარებული იყო პოტენციოდინამიკური კვლევა. მინის სტანდარტული სამელექტროდიანი უჯრედის კათოდურ განყოფილებაში მოთავსებული იყო CF ელექტროდი (1 სმ<sup>2</sup>), ხოლო მისგან მინის დიაფრაგმით გამოყოფილ ანოდურ განყოფილებაში – Pt-ის ფირფიტა. ფონურ სხნარად გამოყენებული იყო 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3), შედარების ელექტროდად – ნაჯერი Ag/AgCl. სხნარის მორევა ხდებოდა მაგნიტური სარეველით. სხნარის დეაერაცია ხდებოდა არგონის შებერვით. მიღებული კათოდური პოტენციოდინამიკური მრუდები ნახვენებია ნახ. 11-ზე. მრ. 1-ზე, ე.წ. ფონურ სხნარში, შეიმჩნევა კათოდური ტალღა -0.8 ვ-დან (Ag/AgCl), რომელიც შეესაბამება H<sub>2</sub>-ის გამოყოფას.

სხნარში O<sub>2</sub>-ის გატარების (30 წთ) შემდეგ კათოდური ტალღა შეიმჩნევა შედარებით უფრო დადებით პოტენციალზე -0.45 ვ-ზე (მრ. 2),

რომელიც დაკავშირებულია  $H_2O_2$ -ის მიღებასთან, რაც დადასტურებულია ხსნარის ქიმიური ანალიზით. მრუდის ბოლო უბანზე ოსცილაციის ეფექტი დაკავშირებულია, სავარაუდოდ, CF-ის არაერთგვაროვან ზედაპირზე წყალბადის პეროქსიდის დაშლის შედეგად წარმოქმნილი აირების დესორბციის პროცესთან.



ნახ. 11. CF-ის ელექტროდზე (1 სმ<sup>2</sup>) მიღებული კათოდური ვოლტამპეროგრამები. პოტენციალის გაშლის სიჩქარე 60 მვ/წთ.

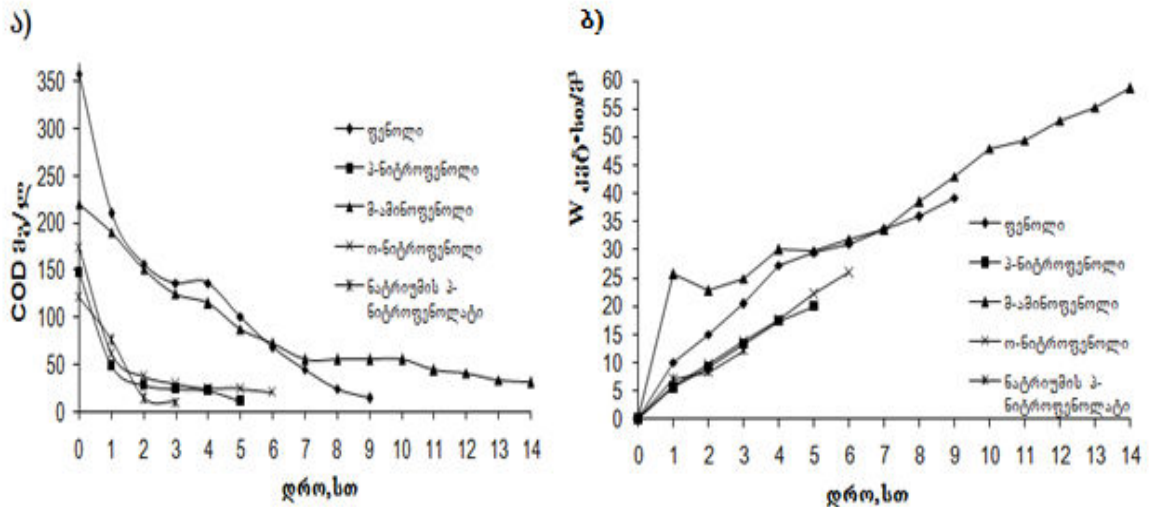
- 1 - 0.1M  $Na_2SO_4$  (Ar-ით გაჯერებული);
- 2 - 0.1 M  $Na_2SO_4$  ( $O_2$ -ით გაჯერებული);
- 3 - 0.1M  $Na_2SO_4$  + 0.1 მმოლი  $Fe^{3+}$  (Ar-ით გაჯერებული);
- 4 - 0.1M  $Na_2SO_4$  + 0.2 მმოლი  $Fe^{3+}$  (Ar-ით გაჯერებული);
- 5 - 0.1M  $Na_2SO_4$  + 0.1მმოლი  $Fe^{3+}$  (Ar-ით გაჯერებული, მორევიტ)

Ar-ით გაჯერებულ ფონურ ელექტროლიტში 0.1 მმოლი და 0.2 მმოლი  $Fe^{3+}$  ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ) დამატებისას მიღებული კათოდური ტალღები მოყვანილია (მრ. 3-5). მიღებული ტალღები დაკავშირებულია  $Fe^{3+}$ -ის აღდგენასთან  $Fe^{2+}$ -მდე, რაც დადასტურებულია ქიმიური ანალიზით. მრ. 5 გადაღებულია მორევის პირობებში. ამ შემთხვევაში კათოდური დენი იზრდება  $Fe^{3+}$ -ის დიფუზიის სიჩქარის გაზრდის გამო.

პოტენციოდინამიკური კვლევის შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ნახშირბადოვანი ქეჩის კათოდად გამოყენებისას EF-ის პროცესში  $H_2O_2$ -ის მიღებასთან ერთად, რომელიც მიმდინარეობს დაბალი გამოსავლით, ადგილი აქვს  $Fe^{3+}$ -ის იონების აღდგენას  $Fe^{2+}$ -მდე მაღალი გამოსავლით.

## EF-ის პროცესი ნახშირბადოვანი ქენის (CF) ელექტროდზე

EF პროცესი განხორციელებული იყო ჭიქის ფორმის ღია აბაზანაში, რომელშიც DSA (Ti-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) ანოდებს შორის მოთავსებული იყო ფაიფურის ცილინდრზე შემოსვეული CF-ის კათოდი (80 სმ<sup>2</sup>). ჰაერი მიკროკომპრესორიდან მიეწოდებოდა 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ხსნარში (300 მლ, pH 3, 20±25°C), რომელიც შეიცავდა 0.1 მმოლ/ლ Fe<sup>2+</sup> და 100 მგ/ლ ერთ-ერთ ფენოლურ დამაბინძურებელს. ელექტროლიზის დაწყებამდე ხსნარი ჯერდებოდა ჟანგბადით ~20 წთ განმავლობაში. დენის (300 მა) გატარებიდან ~15 წთ ხსნარი ფენოლური ნაერთის ბუნებიდან გამომდინარე ღებულობდა მუქი ფერის ცვალებად შეფერილობას. ფერების წარმოქმნა უკავშირდება მათი ჟანგვის შედეგად სხვადასხვა შუალედური პროდუქტების მიღებას. პროცესის მსვლელობისას ხსნარში Fe<sup>2+</sup>-ისა და Fe<sup>3+</sup>-ის არსებობა მოწმდებოდა მათი შესაბამისი თვისებითი რეაქციებით:



ნახ. 12. EF-ის პროცესი CF-ის კათოდით (80 სმ<sup>2</sup>) და DSA ანოდით (Ti-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>):  
 ა) COD-ის და ბ) ენერჯის ხარჯის ცვლილება დროში. 300 მლ 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 მმოლი/ლ Fe<sup>2+</sup> + 100 მგ/ლ ფენოლური ნაერთი, pH 3, 20°C; დენი 300 მა

**EF** პროცესში რკინის ორივე კათიონის თანაარსებობა მიუთითებს  $Fe^{2+}$ -ის რეგენერაციის ფაქტზე. ამ გზით დამუშავებული იყო 5 სხვადასხვა ფენოლური ნაერთის შემცველი ხსნარები. COD-ის შემცირება და ენერჯის ხარჯის ცვლილება ნაჩვენებია ნახ. 12-ზე.

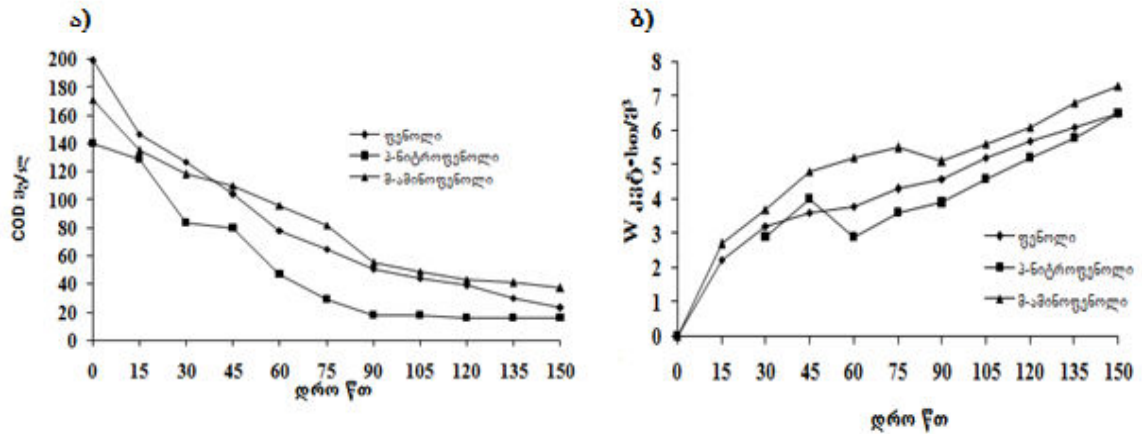
### **EF-ის პროცესი გაზ-დიფუზიური ელექტროდის გამოყენებით**

გაზ-დიფუზიურ კათოდებზე, განსხვავებით ნახშირბადოვანი ქეჩისგან,  $O_2$ -ის ორელექტრონიანი აღდგენით  $H_2O_2$  მიიღება მაღალი გამოსავლით, ამიტომ მომდევნო ეტაპზე EF-ის პროცესი განხორციელებული იქნა მისი გამოყენებით.

ექსპერიმენტები ჩატარებული იყო ფილტრ-პრესულ ელექტროქიმიურ უჯრედში, რომელშიც კათოდური და ანოდური განყოფილებები განცალკევებული იყო MK-40 მემბრანით. 300 მლ კათოლიტის ( $0.5M Na_2SO_4 + 0.5$  მმოლი/ლ  $Fe^{2+} + 100$  მგ/ლ ფენოლური ნაერთი, pH 3,  $20^{\circ}C$ ) ცირკულაცია 750 მლ/წთ სიჩქარით ხორციელდებოდა ცენტრიდანული ტუმბოს გამოყენებით. კათოდი GDE (Black Pearls 2000) ფართით  $4\text{სმ}^2$  დაფენილი იყო Ni-ის ბადის დენმიმყვანზე, რომლსაც აირის კამერიდან მიეწოდებოდა ჰაერი  $0.015-0.02$  მპა წნევით. ანოდი წარმოადგენდა ბადისებრ DSA ( $Ti-RuO_2-IrO_2$ ) ელექტროდს. 2.5 სთ ელექტროლიზის ( $i_p = 0.05$  ა/სმ $^2$ ) შემდეგ კათოლიტში არ დაფიქსირებულა  $Fe^{2+}$ -ის არსებობა, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ მისი რეგენერაცია GDE-ზე, განსხვავებით ნახშირბადოვანი ქეჩისაგან, არ მიმდინარეობს. ექსპერიმენტის შემდეგ გაზ-დიფუზიური ელექტროდის ზედაპირზე ვიზუალურად შეინიშნებოდა რკინის (III) ჰიდროქსიდის შემცველი ნალექი (დადასტურებულია რენტგენოფაზური ანალიზით). ნალექის წარმოქმნა გამოწვეულია GDE-ის ფორებში შექმნილი ტუტე გარემოთი, რაც გამოწვეულია ჟანგბადის ელექტროაღდგენის რეაქციით:



გაზ-დიფუზიური ელექტროდის გამოყენებით ფენოლური ნაერთებით დაბინძურებული წყლის გაწმენდის EF-ის პროცესით ჩატარებული ექსპერიმენტის შედეგები მოყვანილია ნახ. 13-ზე.



ნახ. 13. EF-ის პროცესი GDE-ით (4 სმ<sup>2</sup>) და DSA ანოდით (Ti-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>):  
 ა) COD-ის და ბ) ენერჯის ხარჯის ცვლილება დროში. 300 მლ 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 მმოლი/ლ Fe<sup>2+</sup> + 100 მგ/ლ ფენოლური ნაერთი, pH 3, 20°C; დენი 200 მა

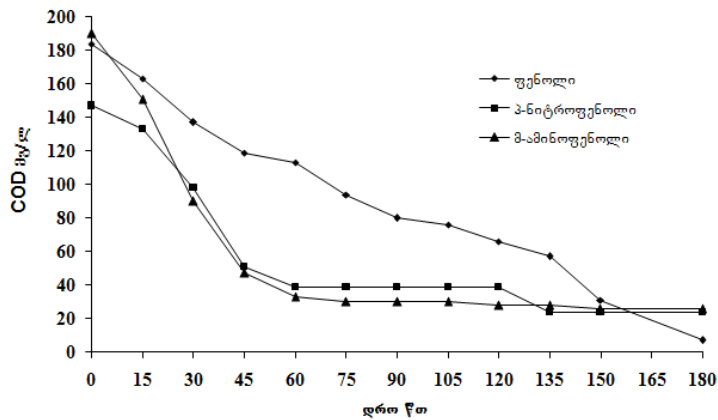
ამრიგად, GDE-ის გამოყენებისას EF-ით გაწმენდის სიჩქარე მნიშვნელოვნად გაიზარდა ნახშირბადოვანი ქეჩის ელექტროდთან შედარებით.

### PEF-ის პროცესი გაუყოფელ ელექტროლიზერში

PEF-ში <sup>•</sup>OH რადიკალები მიიღება როგორც H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ზე Fe<sup>2+</sup>-ის, ასევე UV სხივების ზემოქმედებით. ფენტონის რეაქციით მიღებული [Fe(OH)]<sup>2+</sup>-ის და ორგანულ ნაერთებთან წარმოქმნილი რკინის (III)-ის კომპლექსები განიცდიან ფოტოდეკარბოქსილირებას, რის შედეგადაც ადგილი აქვს Fe<sup>2+</sup>-ის რეგენერაციას და თავიდან აცილებულია Fe(III)-ის შემცველი ნალექის დაგროვება. ამ უპირატესობების გათვალისწინებით განხორციელებული იქნა ფენოლური ნაერთების მინერალიზაცია PEF-ის გამოყენებით.

საწყის ეტაპზე ფენოლური ნაერთებისაგან გაწმენდა ჩატარებული იყო გაუყოფელ ფილტრ-პრესულ ელექტროქიმიურ უჯრადში, სადაც კათოდად გამოყენებული იყო GDE (4სმ<sup>2</sup>), ხოლო ანოდად - DSA (Ti-RuO<sub>2</sub>-

IrO<sub>2</sub>). ელექტროდებს შორის (4 მმ) 750 მლ/წთ სიჩქარით ტუმბოს საშუალებით ცირკულირებდა 300 მლ ხსნარი 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 1 მმოლი/ლ Fe<sup>2+</sup> + 100 მგ/ლ ფენოლური ნაერთი + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3, 20±25°C. საცირკულაციო გარე კონტურში ჩართული იყო UV გამოსხივების ნათურა (8W, λ= 253 nm), გაწმენდის შედეგები ნაჩვენებია ნახ. 14-ზე.



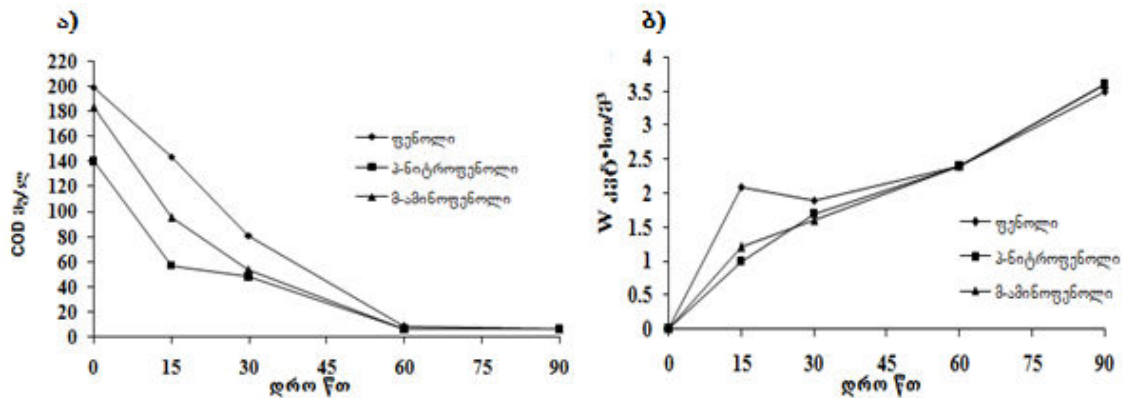
ნახ. 14. PEF გაუყოფელ ელექტროლიზერში, GDE კათოდი (4სმ<sup>2</sup>), ანოდი DSA (Ti-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>). 300 მლ 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 1 მმოლი/ლ Fe<sup>2+</sup> + 100 მგ/ლ ფენოლური ნაერთი + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3, 20±25°C

პ-ნიტროფენოლის და მ-ამინოფენოლის შემთხვევაში მიღებულია ერთნაირი გაწმენდის შედეგი 60 წთ-ის განმავლობაში, 180 წთ-ის შემდეგ მინერალიზაცია შეადგენს შესაბამისად 82.31% და 86.3%. ფენოლის შემთხვევაში მინერალიზაცია მიმდინარეობს მდორედ და ღროის იგივე შუალედში შეადგენს 96.2%.

### PEF-ის პროცესი მემბრანულ ელექტროლიზერში

PEF-ის პროცესი განხორციელებული იქნა ნახ. 15-ზე მოყვანილ მემბრანულ ელექტროლიზერში, სადაც კათოლიტი ცირკულირებდა ტუმბოთი, ხოლო ანოლიტი (300 მლ, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) აირლიფტის გამოყენებით. ექსპერიმენტის პირობები და გაწმენდისათვის აღებული ხსნარების შედგენილობა ანალოგიური იყო გაუყოფელ უჯრედში დამუშავებული ხსნარების.

ექსპერიმენტებში ელექტროლიზის დაწყებიდან ~5 წთ შეინიშნებოდა კათოლიტის გამუქება, შემდეგ ხდებოდა შეფერილობის გაღიაება და ცდის ბოლოს მიიღებოდა უფერული ხსნარები. აღსანიშნავია, რომ ნამუშევარი გაზ-დიფუზიური ელექტროდის ზედაპირზე არ შეინიშნებოდა Fe(III)-ის შემცველი ნალექი, განსხვავებით EF-ის პროცესისგან. ეს ფაქტი მიუთითებს  $Fe^{2+}$ -ის რეგენერაციაზე (დადასტურებულია თვისებითი ანალიზით). მიღებული შედეგები ნაჩვენებია ნახ. 15-ზე.



ნახ. 15. PEF მემბრანულ ელექტროლიზერში, კათოდი - GDE (4სმ<sup>2</sup>), ანოდი - DSA (Ti-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>). ა) COD-ის, ბ) ენერჯის ხარჯის ცვლილება დროში; კათოლიტი 300 მლ 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 მმოლი/ლ Fe<sup>2+</sup> + 100 მგ/ლ ფენოლური ნაერთი + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 3, 20÷25°C

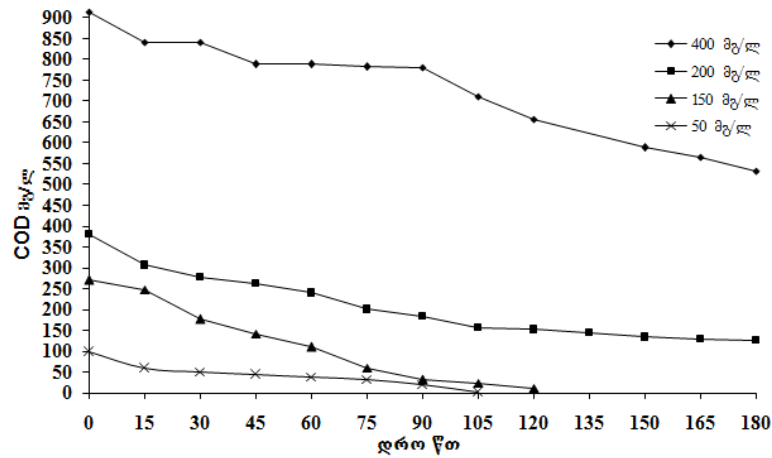
PEF-ის პროცესი უფრო ეფექტური აღმოჩნდა EF-თან შედარებით და სამივე ფენოლური ნაერთის შემთხვევაში 60 წთ-ში მიღწეულია გაწმენდის ხარისხი, შესაბამისად 97% ფენოლისათვის, 95.7% პ-ნიტროფენოლისა და 96.7% მ-ამინოფენოლისათვის.

### PEF-ის პროცესში ფენოლის კონცენტრაციის გავლენა გაწმენდის ხარისხზე

PEF-ით გაწმენდის პროცესზე ფენოლის კონცენტრაციის გავლენა შესწავლილი იყო მემბრანულ (MK-40) ფილტრ-პრესულ ელექტროლიზერში, გაზ-დიფუზიური კათოდის (4სმ<sup>2</sup>, დენის სიმკვრივე 0.05 ა/სმ<sup>2</sup>) და DSA ანოდის, UV გამოსხივების ნათურის (8W, λ=253 nm)



გამოყენებით. კათოლიტი  $0.5M Na_2SO_4 + 0.1$  მმოლი/ლ  $Fe^{2+} + H_2SO_4$ , pH 3 შეიცავდა ფენოლს, რომლის კონცენტრაცია იცვლებოდა 50-400 მგ/ლ ფარგლებში. ფენოლის  $\geq 200$  მგ/ლ შემცველობისას დენის გატარებიდან ~10 წთ-ში ხსნარი შავდებოდა. 90 წთ-ის შემდეგ ხსნარი დებულობდა ღია შეფერილობას. ფენოლის დაბალი კონცენტრაციების (50 და 150 მგ/ლ) შემთხვევაში ხსნარის შეფერილობა 1.5-2 სთ განმავლობაში იცვლებოდა: მოყვითალო – ჟანგისფერი – მუქი ყავისფერი – ყვითელი - მოყვითალო – უფერო. ფერთა ასეთი ცვლილება დროში დაკავშირებულია ხსნარში ჟანგვის შუალედური პროდუქტების წარმოქმნასთან. მიღებული შედეგები ნაჩვენებია ნახ. 16-ზე.



ნახ. 16. PEF-ით გაწმენდის პროცესში ფენოლის სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარების COD ცვლილება დროში: კათოდი GDE (4სმ<sup>2</sup>), ანოდი DSA ; კათოლიტი 300 მლ  $0.5M Na_2SO_4 + 0.1$  მოლი/ლ  $Fe^{2+} + H_2SO_4$ , pH 3; ანოლიტი 1M  $H_2SO_4$ ; გატარებული დენი 200 მა

ფენოლის მაღალი კონცენტრაციების ( $\geq 200$  მგ/ლ) შემთხვევაში COD-ის შემცირება მიმდინარეობდა დროში მდორედ. აღნიშნული ეფექტი სავარაუდოდ გამოწვეულია ხსნარში წარმოქმნილი შუალედური შეფერილი პროდუქტების მაღალი შემცველობით, რის გამოც UV გამოსხივების ზემოქმედების ეფექტი მცირდება.

## დასკვნა

1. პოტენციოსტატიკური და პოტენციოდინამიკური პოლარიზაციული მეთოდების გამოყენებით დადგენილია ნანონახშირბადშემცველი მასალებისაგან დამზადებულ გაზ-დიფუზიურ კათოდებზე წყალბადის პეროქსიდის სინთეზის პირობები. შესწავლილია საკათოდე მასალის ბუნების (GDE, CF) და მისი დენის სიმკვრივის, იონსელექტიური მემბრანის, ხსნარის pH, ტემპერატურის, ფონური ხსნარის კონცენტრაციისა და ბუნების გავლენა წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალზე. დადგენილია მისი ელექტროგენერაციის ოპტიმალური მნიშვნელობები: კათოდური დენის სიმკვრივე  $0.03 \pm 0.05$  ა/სმ<sup>2</sup>, pH  $3 \pm 6.5$ ; ტემპერატურა  $20 \pm 25^{\circ}\text{C}$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის საშუალო დენითი გამოსავალი შეადგენდა 95%.
2. დადგენილია, რომ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის სინთეზის დროს კათოლიტში მუდმივი pH 3-ის პირობებშიც კი ადგილი აქვს გაზ-დიფუზიური კათოდის ფორმებში და ზედაპირზე ტუტე არის წარმოქმნას, შესაბამისი მარილების კრისტალიზაციას და დროში წყალბადის პეროქსიდის დენითი გამოსავლის შემცირებას.
3. პოლარიზაციული გაზომვების საფუძველზე დადგენილია გაუყოფელ ელექტროქიმიურ უჯრედში კათოდზე გენერირებული H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ანოდზე დაჟანგვა. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის მაღალი დენითი გამოსავლით მიღებისათვის მიზენშეწონილია ელექტროსინთეზის ჩატარება კათიონსელექტიური მემბრანით გაყოფილ ელექტროლიზერში. კათიონსელექტიური მემბრანა უზრუნველყოფს წყალბადის კათიონის გადასვლას ანოდიტიდან კათოლიტში და მასში მუდმივი pH-ის შენარჩუნებას, ხსნარში ქლორის იონების არსებობის შემთხვევაში იქმნება ბარიერი Cl<sup>-</sup>-ის ანოდური დაჟანგვის პროდუქტების კათოლიტში მოსახვედრად.
4. პირველად პრაქტიკაში H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ის ელექტროსინთეზისთვის აწყობილია და გამოცდილი ერთი- და სამუჯრედიანი ფილტრ-პრესული ტიპის მემბრანული (MK-40) ელექტროლიზერები 3-30 ა დატვირთვით. ანოდებად გამოყენებულია ტიტანის, რუთენიუმის და ირიდიუმის

ოქსიდებით მოდიფიცირებული ტიტანის ბადისებრი ელექტროდები, ე.წ. განზომილებად სტაბილური ელექტროდები (DSA). ელექტროლიზერში ხსნარის ორიგინალური გამანაწილებლების გამოყენებით მიღწეულია ელექტროდებს შორის მინიმალური (4.5 მმ) მანძილი.

5. მემბრანულ ელექტროლიზერში GDE-ის და UVC ( $\lambda = 253\text{nm}$ ) გამოსხივების ნათურის გამოყენებით პირველად განხორციელებულია ფენოლის, ო- და პ-ნიტროფენოლების, მ-ამინოფენოლის შემცველი მოდელური ხსნარების (PEF) გაწმენდის პროცესები. დადგენილია ფენოლური ნაერთებით დაბინძურებული წყლების გაწმენდაში ფოტო-ელექტროფენტონის (PEF) მეთოდის უპირატესობა ელექტროფენტონთან (EF) შედარებით. CF-ის გამოყენებისას მაღალი გამოსავლით მიმდინარეობს  $\text{Fe}^{3+}$ -ის აღდგენა  $\text{Fe}^{2+}$ -მდე, ხოლო GDE-ს შემთხვევაში ჰაერის ჟანგბადის გამოყენებისას 80-85% დენით გამოსავლით მიმდინარეობს  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ის ელექტროსინთეზი.
6. PEF-ის მეთოდის გამოყენებით დადგენილია ფენოლის, პ-ნიტროფენოლის და მ-ამინოფენოლის (100 მგ/ლ) შემცველი მოდელური წყლების გაწმენდის პროცესის ოპტიმალური მნიშვნელობები: რეაგენტები - 0.1 მმოლი/ლ  $\text{F}^{e2+}$ , UV ( $\lambda=253\text{ nm}$ ), pH 3,  $20\pm 25^\circ\text{C}$ ; გაზ-დიფუზიურ ელექტროდზე დენის სიმკვრივე 0.05 ა/სმ<sup>2</sup>; გაწმენდის ხარისხი COD-ის მიხედვით ფენოლისათვის 97%, პ-ნიტროფენოლისათვის 95.7% და მ-ამინოფენოლისათვის 96.6%; ელექტროენერჯიის საშუალო ხარჯი ~3.5 კვტსთ/მ<sup>3</sup>.
7. PEF-ის პროცესში შესწავლილია ფენოლის კონცენტრაციის (50-400 მგ/ლ) გავლენა გაწმენდის ხარისხზე. დადგენილია, რომ გაწმენდის მაღალი ხარისხი მიიღწევა, როდესაც ფენოლის კონცენტრაცია ხსნარში არ აღემატება 150 მგ/ლ.

## გამოკვეყნებული სტატიები და მოხსენებათა თეზისები:

1. Agladze G., Tsurtsunia G., Kveselava V., Gorelishvili G., Nikoleishvili P., Kochiashvili N., Park S.-G., Kang K.-S., Kim T.-I. Study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electro-Generation at the O<sub>2</sub>-Gas-Diffusion Electrodes in Alkaline Solution. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series, 1, v. 34, 2008, pp. 21-30.
2. G. Agladze, P. Nikoleishvili, G. Tsurtsunia, V. Kveselava, G. Gorelishvili and R. Latsusbaia. Electrochemical Society Transactions. Vol.25, Iss. 35, 345-363 (2010)
3. Agladze G., Nikoleishvili P., Tsurtsunia G., Kveselava V., Gorelishvili G., Latsusbaia R. DMFC with Hydrogen Peroxide Cogeneration. J. of the Electrochemical Society, 157(9) 2010
4. G. Agladze, G. Tsurtsunia, G. Gorelishvili, P. Nikoleishvili, V.Kveselava, R. Lacuzbaia. Sodium Perborate Synthesis with Indirect Electrochemical Method. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chemical Series, 2010
5. გ. აგლაძე, პ. ნიკოლეიშვილი, გ. გორელიშვილი, ვ. კვესელავა, გ. ლაღაშვილი, მ. ავალიანი, ი. კახნიაშვილი, დ. გოგოლი. ჰაერ-ალუმინის სათბობის ელემენტში წყალბადის პეროქსიდის თანაგენერაცია. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია 1, v. 38, 9-19, 2012

## თეზისები:

1. Agladze G., Nikoleishvili P., Tsurtsunia G., Kveselava V., Gorelishvili G. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electro-Generation at the O<sub>2</sub>-Gas-Diffusion Electrodes in Alkaline Solution. 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Beijing, (China), 2009.
2. Agladze G., Nikoleishvili P., Kveselava V., Tsurtsunia G., Gorelishvili G., Latsusbaia R. Generation of Hydrogen Peroxide in DMFC (Poster). 216th ECS Meeting – Vienna, Austria, 2009.
3. გიორგი აგლაძე, გიგლა ლაღაშვილი, გიორგი გორელიშვილი, ვალენტინა კვესელავა, პაატა ნიკოლეიშვილი, იზოლდა კახნიაშვილი ჩამდინარე წყლების გაწმენდა მდგრადი ორგანული მინარევებისაგან ჟანგვის დახვეწილი მეთოდების გამოყენებით. საერთაშორისო კონფერენცია “ეკო 2010”, თბილისი, 2010.
4. G. Agladze, P. Nikoleishvili\*, G. Gorelishvili, G. Tsurtsunia, V. Kveselava Novel Energy Saving Electrochemical Membrane Systems for Generation of Environmental Friendly Oxidizers. საერთაშორისო კონფერენცია “ეკო 2010”, თბილისი, 2010.
5. G. Agladze, P. Nikoleishvili, G. Tsurtsunia, G. Gorelishvili, V. Kveselava, R.Latsusbaia. Generation of Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Radicals and Sodium Perborate in Various Electrochemical Reactors and Fuel Cell Systems. 61st

Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, October, Nice, 2010.

6. გ. აგლაძე, გ. გორელიშვილი, გ. წურწუშია, პ. ნიკოლეიშვილი, დ. გოგოლი, ვ. კვესელავა. მდგრადი ორგანული მინარევებით დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მემბრანული ელექტროქიმიური ტექნოლოგია. საერთაშორისო სამეცნიერო-ტექნოლოგიური კონფერენცია – გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება, ტექნიკური უნივერსიტეტი, თბილისი, 2010, 35-37. თბილისი, 2010.
7. პ. ნიკოლეიშვილი, გ. აგლაძე, გ. გორელიშვილი, ვ. კვესელავა და სხვ. წყალბადის პეროქსიდის თანაგენერაციით მომუშავე ჰაერ-ალუმინის სათბობის ელემენტი. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, რ. აგლაძის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია, 116-117, თბილისი 2012.
8. გ. აგლაძე, პ. ნიკოლეიშვილი, გ. გორელიშვილი, ვ. კვესელავა, ნ. ნიორაძე. მეთანოლის პირდაპირი ჟანგვის სათბობის ელემენტების ახალი სისტემები. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, რ. აგლაძის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია, 118-119, თბილისი 2012.
9. გ. აგლაძე, პ. ნიკოლეიშვილი, გ. წურწუშია, გ. გორელიშვილი, ვ. კვესელავა და სხვ. ელექტროენერგიის, ტუტე ლითონების პეროქსიდის და/ან პერბორატის თანაგენერაცია ბოროჰიდრიდის სათბობის ელემენტების სისტემებში. რ. აგლაძის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია, 119-120, თბილისი, 2012.
10. გ. გორელიშვილი, დ. გოგოლი, ა. ბენაშვილი. ფენოლის ნიტრო- და ამინოშემცველი ნაერთებით დაბინძურებული წყლების გაწმენდა ელექტროფენტონის მეთოდების გამოყენებით. რ. აგლაძის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი ეროვნული მე-3 კონფერენცია, 124-125, თბილისი, 2012.

## ABSTRACT

In the modern world, Intensive consumption of resources of the nature follows technological progress and increasing of quality of our life. Besides, atmosphere, water resources and soil, regularly becomes soiled as consequence of a harmful impurity of activity of the human.

It is clear that the problem is universal. Thus together with preventive measures, it is necessary to develop and introduce in practice new effective methods for detection and neutralization of pollutions.

Among environment and water pollutants, organic compounds must be noted, which are often characterized by hazardous (toxic, carcinogenic, mutagenic etc.) properties. To prevent potentially negative consequences for the live world, there is a great requirement of neutralization of the dangerous contaminants which entered into aqueous environment. Thus, research and studying of wastewaters are very important in our days.

The work purpose was to remove from wastewaters toxic and stable in environmental conditions - phenolic compounds, by using effective, economically advantageous and environmentally safe advanced oxidation (AOPs) processes. Oxidation and mineralization of phenol compounds existing in water solution were executed by influencing of hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) radicals which were obtained in electro-fenton (EF) and photo-electro-fenton (PEF) processes, but electro-generation of necessary hydrogen peroxide was executed by double electron recovering of oxygen ( $\text{O}_2$ ) by using undivided filter-press type (such as membrane cell, also undivided cell) and open-type cells. Modern electrode materials were used. In particular as the cathodes: there were used carbon-containing - gas-diffusion electrodes - GDE (Black Pearls 2000, Vulcan XC-72R BASF, Co. USA), carbon felt - CF (Carbone-Lorraine, France). So as the anode, it used - dimensionally stable anode - DSA ( $\text{Ti-RuO}_2\text{-IrO}_2$ ,  $\text{Ti-IrO}_2$ , South Korea). To separate cathode and anode sections, cationic-selective membranes (MK-40, Russia and Nafion 117, USA) were used. During photo-electro-fenton process as an ultraviolet light source, a lamp UVC, 8W,  $\lambda = 253 \text{ nm}$  was used.

Control of the process of mineralization of phenolic compounds was executed by analytical methods of determinations of values of chemical oxygen demand - COD and total organic carbon - TOC.

The innovation of the work is electric synthesis  $\text{H}_2\text{O}_2$  by using filter-press type cell, which is divided by proton-exchange membrane (MK-40). Influences on the process by ion-selective membrane, pH of solution, temperature and cathode current density, were studied. Optimal conditions for cathodic generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  were determined.

By using EF and PEF methods, first of all, it was executed purification of model solutions of phenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), o-, p-nitrophenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) and m-aminophenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), with filter-press type cell - divided by proton-exchange membrane. It has been reached their highly effective decomposition according of COD and TOC. By the method of polarization of research it was defined that at use of carbon felt (CF), on the cathode basically there was restoration of Fe (III) to Fe(II). And on the gas-diffusion cathode there was electric generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  current efficiency from 95% to 100%. So the usage of this last-mentioned as the cathode ensures the efficiency of EF and PEF processes. It was ascertained that PEF processes were more advantageous than EF

processes. By according PEF method, during the processing within 60 min the reduction degrees of COD of the 100 mg/l of starting content, were: for phenol - 97%, for p-nitrophenol - 95.7%, for m-aminophenol - 96.7%. Here are the optimal values selected for PEF process: 0.1 mmol/L  $C_{Fe^{2+}}$ , pH 3,  $t = 20-25^{\circ}C$ .