

Каталитические процессы в сфере охраны окружающей среды наиболее широкое распространение получили при обезвреживании газовых выбросов промышленных предприятий. В технологии водоочистки их применяют крайне редко. Однако в практике очистки сточных вод от пероксидных соединений находят применение главным образом каталитические процессы [1-7].

Разложение пероксидов в присутствии катализаторов Из литературы известно [8-10], что соли металлов переменной валентности в закисной или окисной форме каталитически ускоряют распад пероксида водорода. Наибольшей активностью обладают ионы железа. Установлено [11], что даже небольшая примесь ионов железа в составе пероксидсодержащих сточных вод способна вызвать разложение. В настоящее время общепринятой считается следующая совокупность последовательных стадий каталитического действия ионов железа в реакции разложения H_2O_2 , протекающей в слабокислой среде ($pH > 2$) [12-14]: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH \cdot + OH^-$, $Fe^{2+} + OH \cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$, $OH \cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$, $Fe^{3+} + HO_2 \cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \cdot^-$, $Fe^{3+} + O_2 \cdot^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$, $Fe^{2+} + HO_2 \cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$. Для определения оптимальных условий каталитического разложения пероксидов в среде сточных вод под действием гомогенного катализатора – сульфата железа (II) исследовано влияние концентрации катализатора и температуры процесса на глубину распада. В качестве каталитической добавки использовали раствор, приготовленный из соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ марки “ч”. Разложение проводили в термостатируемом реакторе при перемешивании в течение 60 минут. Были опробованы различные сочетания температуры и концентрации ионов железа в целях достижения высокой степени разложения пероксидов. В таблице 1 приведены результаты исследования по гомогенному катализу.

Таблица 1 - Разложение пероксидов в присутствии ионов Fe^{2+} ($[O-O] = 0,72$ моль/л, $pH=3$) № оп. $[Fe^{2+}]$, моль/л

№ оп.	$[Fe^{2+}]$, моль/л	Степень разложения, %			t, °C
		10 мин.	30 мин.	60 мин.	
1	$1 \cdot 10^{-2}$	9,7	11,9	20,5	25
2	$5 \cdot 10^{-2}$	28,4	39,6	43,7	25
3	$1 \cdot 10^{-1}$	86,0	91,3	97,1	25
4	$3 \cdot 10^{-3}$	19,2	25,6	40,8	50
5	$6 \cdot 10^{-3}$	29,9	92,5	99,0	50
6	$1 \cdot 10^{-2}$	75,0	98,1	99,4	50
7	$1 \cdot 10^{-3}$	8,6	12,4	18,3	70
8	$2 \cdot 10^{-3}$	20,8	37,2	56,5	70
9	$3 \cdot 10^{-3}$	41,5	100	100	70

Из табличных данных видно, что для достижения высокой степени превращения пероксидов можно использовать различные варианты сочетания температуры и концентрации катализатора: либо распад вести при комнатной температуре и высокой концентрации катализатора (оп. № 3), либо при высокой температуре и низкой концентрации катализатора (оп. № 9). Однако отметим, что применение ионов железа в качестве катализатора гомогенного разложения пероксидов приводит к появлению в сточных водах лишних токсичных компонентов и обуславливает необходимость создания дополнительных технологических узлов улавливания катализатора. В патенте [15] показана высокая эффективность каталитического действия в реакции разложения пероксида водорода гетерогенных катализаторов содержащих оксид железа (II) FeO и оксид железа (III) Fe_2O_3 . В связи с этим представляло

интерес определить возможность применения гетерогенных железо-окисных катализаторов, используемых в органическом синтезе для процесса разложения пероксидов. Испытаны такие катализаторы как Styromax-3, K-28, MST-75, с содержанием окислов железа 50-70% и бентонитовая глина, содержащая до 9% окислов железа. Катализаторы Styromax-3, K-28 и MST-75 представляли собой гранулы диаметром 3-5 мм и длиной 5-10 мм, бентонитовая глина была в виде порошка со средним размером частиц 1-2 мм. Опыты показали, что глубина разложения пероксидов в присутствии испытанных катализаторов растет с повышением температуры реакции и загрузки катализатора. Оптимальные условия и достигаемая степень разложения на железо-содержащих катализаторах приведены в таблице 2 (оп. №1-4). Таблица 2 – Разложение пероксидов в присутствии гетерогенных катализаторов (рН=3,0, [O-O]₀=0,97 моль/л, t=50°C, загрузка катализатора 15% мас.) № оп. Катализатор Степень разложения, % τ = 60 мин

1	K-28	94,1
2	MST-75	97,3
3	Styromax-3	67,2
4	Бентонитовая глина	99,5
5	Активированный уголь ДАК	34,4
6	Оксид алюминия мелкокристаллический	14,5
7	Цеолит марки NaA	9,3
8	Силикагель марки ШСМГ	5,6

Как видно из таблицы испытанные катализаторы, за исключением Styromax-3, обеспечивают высокую степень разложения пероксидов. По эффективности действия катализаторы можно расположить в ряд: Бентонитовая глина > MST-75 > K-28 > Styromax-3. Высокую каталитическую активность бентонитовой глины в реакции разложения пероксидов при относительно низкой концентрации окислов железа в ее составе можно приписать тому, что бентонитовая глина в водной среде размокает и в результате перемешивания переходит в состояние мелкодисперсного порошка. Хорошо известно, что эффективность катализатора обычно тем выше, чем больше поверхность контакта катализатора с реагентами. Как видно эта закономерность находит свое проявление и при катализе распада пероксидов в присутствии бентонитовой глины. Следует отметить, что процесс разложения пероксидов в присутствии железоокисных катализаторов сопровождается потемнением сточной воды из-за частичного выщелачивания железа. Выщелачиванию металла из катализаторов способствуют содержащиеся в сточной воде низкомолекулярные органические кислоты, которые создают слабоокислую среду (рН=2,5-3,1), необходимую для протекания процесса выщелачивания. Согласно литературным данным [8-10] разлагающее действие на пероксид водорода оказывают активированный уголь, цеолиты, силикагель и оксид алюминия (Al₂O₃). В рамках данной серии экспериментов выполнена проверка каталитической активности отдельных представителей этой группы веществ. В качестве катализаторов испытаны активированный уголь марки ДАК, оксид алюминия мелкокристаллический, цеолит марки NaA и силикагель марки ШСМГ. В результате проведенного эксперимента установлено (см. табл. 2, оп. 5-8), что эти катализаторы не отличаются высокой активностью. Лучший результат получен при катализе активированным углем. Возможно, что в этом варианте

катализа определенную роль сыграла адсорбционная способность поверхности угля. Окислительно-восстановительное разложение Пероксид водорода при взаимодействии с другими веществами проявляет и окислительные и восстановительные свойства [9]. Такой двойственный характер обусловлен его промежуточным положением в ряду окисление - восстановление между водой и молекулярным кислородом. Двухвалентный комплекс $[O_2]^{-2}$ в реакциях окисления теряет два электрона, а в реакциях восстановления присоединяет их. Наиболее характерными для пероксида водорода являются реакции окисления; он способен окислить практически все вещества, за исключением немногих более энергичных, чем он, окислителей - озона, фтора. На этом свойстве основано применение как его самого, так и его производных.

Восстанавливающие свойства пероксида водорода невелики. Они проявляются при его взаимодействии с веществами, легко отдающими кислород — гипохлоритами, перманганатами, и при выделении благородных металлов из их соединений: золота из солей, серебра из оксидов. В работе [16] описан способ удаления избыточного активного хлора из гипохлоритных растворов в процессе очистки питьевой и сточных вод. Способ заключается в обработке растворов восстановителем. В качестве восстановителя используют твердые носители пероксида водорода пероксосолеваты, дающие при растворении в воде пероксид водорода и щелочной компонент. Удаление активного хлора протекает очень быстро. По мнению авторов, предлагаемый способ не требует строгого контроля за количеством вводимых реагентов, эффективен при разных температурах и может быть использован в любой существующей системе очистки воды, не требуя значительных капитальных затрат. При взаимодействии с пероксидом водорода гипохлориты количественно восстанавливаются до хлоридов, а H_2O_2 окисляется до молекулярного кислорода [8-10, 16]:
 $NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$
 $Ca(OCl)_2 + 2 H_2O_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2 O_2$
В связи с вышеизложенным и учитывая, что гипохлориты натрия и кальция широко применяется для обработки бытовых и промышленных вод, а также для обезвреживания промышленных стоков, содержащих токсичные примеси, нами поставлен эксперимент по разложению пероксидов путем обработки стока гипохлоритами натрия и кальция. Исследованиями установлено, что высокой степени разложения пероксидов можно достичь при проведении процесса в щелочной среде ($pH = 11,0$), эквимольном соотношении реагентов $-O-O-:NaClO$ и температуре $50^\circ C$ (табл.3, оп. №1). В этих условиях уже за первые 5 минут достигается 97% степень разложения. В присутствии $Ca(OCl)_2$ разложение пероксидов протекает также эффективно (табл.3, оп. №2).
Таблица 3-
Разложение пероксидов в присутствии реагентов ($T=50^\circ C$, $[-O-O-]=0,95$ моль/л)
№ оп. Реагент Мольное соотношение $[-O-O-] : [реагент]$ pH Степень разложения, %
 $\tau = 60$ мин
1 Гипохлорит натрия 10:1 3:1 1:1 3 5 11 10,1 47,5 100
2 Гипохлорит кальция 10:1 1 : 1 3 11 8,2 99,2 3
Сульфит натрия 10 : 1 1 : 1 3 3 6,4 100 Известен

способ обезвреживания пероксида водорода восстановлением сульфитами. Так сульфит натрия реагирует с пероксидом водорода с образованием сульфата натрия и воды [8-10]: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Метод дает 100% очистку стоков от пероксидов при стехиометрическом соотношении реагентов (табл.3, оп.№3). Щелочное разложение Щелочная среда способствует распаду пероксида водорода [8-10]. Каталитическое действие щелочи сводится к увеличению электролитической диссоциации пероксида водорода, что содействует образованию свободного гидропероксид-аниона $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$. Нестабильность щелочных растворов H_2O_2 обусловлена, взаимодействием ионов HO_2^- со свободным H_2O_2 : $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$. На разложение растворов пероксида водорода оказывают влияние различные вещества щелочного характера. Максимальную эффективность разложения в среде сточных вод обеспечивает гидроксид натрия [17]. В связи с этим в качестве щелочного реагента в экспериментах использовали NaOH. При проведении потенциометрического титрования пробы пероксидсодержащего стока едким натром нами установлено, что разложение пероксида водорода (определенное по выделению газа) начинается в слабощелочной среде (pH=7,8) и резко ускоряется при достижении уровня pH 10,3 единицы (рис. 1). Рис. 1 - Кривая потенциометрического титрования

Влияние щелочи на процесс разложения пероксидов исследовали, вводя в пробу сточной воды различное количество NaOH, контролируя при этом значение pH и потенциометрически определяя концентрацию сильных и слабых оснований в реакционной смеси после введения щелочи. Зависимость степени разложения пероксидов от количества добавленной щелочи имеет сложный характер. Определенная часть ее расходуется на нейтрализацию кислот, содержащихся в стоке; во всех опытах количество слабых оснований остается постоянным (в пределах ошибки потенциометрического титрования). Распад пероксидов начинается при появлении избытка свободной щелочи (pH » 8) и усиливается при увеличении щелочности среды. В пределах значений pH от 10,35 до 11,26 концентрация свободной щелочи незначительно влияет на степень разложения, однако при слишком большом содержании NaOH (более 1 моль свободной щелочи на моль пероксидов) стабильность пероксидов вновь повышается. Исследованиями установлено, что максимальная скорость разложения пероксидов достигается при pH = 11. Для определения оптимальной температуры поставлен ряд опытов по распаду в среде сточных вод в температурном интервале 30-70°C. Количество щелочи, необходимое для доведения pH образцов сточных вод до 11,0 определяли потенциометрическим титрованием. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Влияние температуры на разложение пероксидов (pH=11,0, [-O-O-]₀= 1,0 моль/л) № оп. t, °C Степень разложения, % 10 мин 30 мин 60 мин

1	30	87,4	90,2	92,5
2	50	94,9	96,6	97,8
3	70	96,0	97,9	98,2

Анализ экспериментальных данных показывает, что во всем диапазоне исследованных

тем-ператур, разложение протекает эффективно. Большая часть пероксидов распадается в течение первых 10 минут. Степень разложения пероксидных соединений ко времени реакции 30 минут в интервале температур 30-70°C составляет 90-98%. Как видно из табличных данных, повышение температуры распада с 50°C до 70°C не оказывает существенного влияния на остаточную концентрацию пероксидов. Поэтому в качестве оптимальной можно рекомендовать температуру 50°C. В двух публикуемых работах (сообщение 1,2) представлены результаты исследования процесса разложения пероксидных соединений в среде сточных вод производства СОП. В сообщении 3 будет дана сравнительная оценка исследованных методов разложения и предложена оптимальная методика очистки стоков от пероксидов.