

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 66.011;544.4.032.7

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАТИОНИТА КУ-2×8
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2020 г. М. М. Козлова^{а,*}, В. Ф. Марков^{а,б}, Л. Н. Маскаева^{а,б},
М. И. Смольников^б, С. Д. Савиных^а

^а Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^б Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

*e-mail: marina.kozlova2014@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Изучена кинетика окислительной деструкции сильноокислотного универсального катионита КУ-2×8 с использованием пероксида водорода. Оценена роль природы и концентрации каталитических добавок на процесс окисления в виде солей меди(II) и железа(II). С повышением температуры в диапазоне 348–368 К при безкаталитической деструкции выявлен рост эффективной константы скорости с 0.24×10^{-3} до $7.54 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \text{ мин}^{-1}$. Установлено, что полученные значения энергии активации при безкаталитическом окислении катионита пероксидом водорода характерны для процесса, протекающего в кинетической области, и составляют 132.46–141.96 кДж/моль. Показано, что введение каталитических добавок способствует уменьшению E_a процесса до 40.90 кДж/моль и снижению температуры деструкции на 15–25 К. Выявлен характер изменения морфологии поверхности гранул катионита в процессе окислительного разложения. Методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии идентифицирован ориентировочный состав продуктов разложения катионита.

Ключевые слова: катионит КУ-2×8, пероксид водорода, процесс Фентона, сульфат меди(II), сульфат железа(II), константа скорости процесса, энергия активации

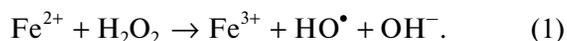
DOI: 10.31857/S0044453720120146

Эксплуатация атомных электростанций (АЭС) сопровождается образованием отработанных ионообменных смол, объемы которых в настоящее время стремительно увеличиваются. Используемые отечественные иониты и их аналоги (КУ-2×8, АВ-17×8 и др.) представляют собой, как правило, гранулированную форму полимеров на основе поперечно сшитого полистирола, матрица которых отличается высокой пористостью. После отработки они являются гетерогенными отходами с низким уровнем активности [1]. Такие смолы не могут быть регенерированы, и поэтому их необходимо перерабатывать с целью уменьшения негативного воздействия на окружающую среду.

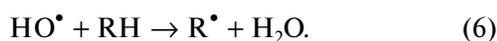
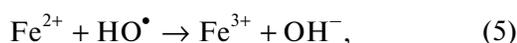
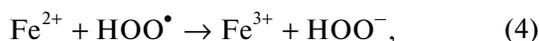
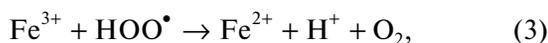
В настоящее время для переработки отработанных ионообменных смол предлагаются либо технологии иммобилизации (цементирование, остекловывание) [2–4] либо пиролиз [5–7]. Однако традиционные технологии утилизации относительно дорогостоящи и в ряде случаев сопровождаются образованием взрывоопасных продуктов, связанных с радиолизом органических веществ и воды. Эффективным способом утилизации отработанных смол может быть окислитель-

ная деструкция, в результате которой резко уменьшаются их объем и концентрация органических веществ. К перспективному окислительному методу можно отнести процесс Фентона, который может быть использован для деструкции органических соединений с помощью пероксида водорода.

Стандартный электрохимический потенциал системы, в которой H_2O_2 служит окислителем, равен 1.77 В. Исходя из этого, пероксид водорода, являясь, по сути, экологически чистым окислителем, способен разлагать большинство органических веществ [8]. Основным механизмом классического процесса Фентона можно представить в виде окислительно-восстановительной реакции с участием ионов Fe^{2+} , в ходе которой происходит генерирование свободных гидроксильных радикалов HO^\bullet [8]:



В результате цепных реакций и увеличения концентрации химически активных частиц происходит разложение сложного органического соединения RH на небольшие фрагменты R^\bullet :



В классическом процессе Фентона в качестве каталитической добавки используют соли железа(II). В общем случае катализаторами могут быть соли других переходных металлов, в частности меди(II). Процесс Фентона характеризуется высокой реакционной способностью, глубокой степенью окисления и достаточной мягкими условиями проведения. На эффективность реакции влияют такие факторы как температура, pH среды, концентрация пероксида водорода и катализатора [8, 9].

Авторами [10–16] изучено окисление пероксидом водорода сульфокислотных катионитов, а также сильноосновных анионитов с третичными триметиламмониевыми группами в присутствии каталитических добавок солей переходных металлов. Так, в работе [10] рассмотрено разложение универсального катионита КУ-2×8 водным раствором H_2O_2 . В результате воздействия 30%-го раствора пероксида водорода с добавлением в него соли железа(II) в диапазоне температур 363–373 К было достигнуто полное растворение навесок твердой фазы ионита за относительно короткий промежуток времени. Исследования [11–16] направлены на выбор оптимальных условий окислительной деструкции ионообменных смол некоторых зарубежных марок. В приведенных работах изучены отдельные стороны влияния концентрации окислителя, температуры раствора, а также концентрации каталитических добавок на используемый для этой цели процесс Фентона.

Однако проведенный анализ научной литературы показал, что в настоящее время отсутствуют сведения о комплексных кинетических исследованиях окислительной деструкции ионообменных смол на основе органополимеров с использованием процесса Фентона с получением при этом количественных кинетических характеристик процесса. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению кинетики безкаталитической и каталитической окислительной деструкции с использованием процесса Фентона на примере отечественного универсального катионита КУ-2×8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали сульфокислотный катионит КУ-2×8 в Na-форме (ГОСТ 20298-74), матрица которого представляет собой пространственно сшитый сополи-

мер стирола и дивинилбензола с относительно высокой удельной поверхностью. Интервал размеров частиц смолы сферической формы составлял 350–1250 мкм, содержание рабочей фракции не менее 96%, коэффициент однородности 1.8, удельный объем $2.1 \pm 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Для деструкции катионита КУ-2×8 применяли экологически чистый окислитель – пероксид водорода H_2O_2 марки “ч.”, концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [17]. Приготовление 0.1 М растворов катализаторов проводили с использованием солей сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и сульфата железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Во всех экспериментах количество ионообменной смолы было постоянным и составляло 0.5 г в пересчете на воздушно-сухую массу. Для проведения безкаталитической деструкции в реакторы вносили навеску катионита КУ-2×8 и добавляли 10 мл раствора пероксида водорода с концентрацией H_2O_2 5–25 об. %. Для исследования каталитического окисления в серию реакторов с навеской катионита КУ-2×8 добавляли 20 об. % раствор H_2O_2 , затем вводили определенное количество каталитической добавки – CuSO_4 (0.001–0.009 ммоль/л) или FeSO_4 (0.001–0.005 ммоль/л).

Реакторы помещали в термостат марки LOIP LT-105a. Процесс проводили в интервале температур 323–368 К. Каждый реактор извлекали из термостата по истечении определенного промежутка времени. Находящийся в реакторах остаток катионита КУ-2×8 тщательно промывали, фильтровали, высушивали на воздухе в течение недели при комнатных условиях, затем нагревали в электропечи ПМ-1.0-7 в течение 2.5 ч при температуре $377 \pm 1 \text{ К}$. После этого его взвешивали на аналитических весах VIBRA HTR-220CE с точностью $\pm 0.0001 \text{ г}$.

Для исследования морфологии поверхности гранул катионита КУ-2×8 использовали метод растровой электронной микроскопии с применением микроскопа JEOL JSM-6390 LA. Состав продуктов окисления катионообменной смолы оценивали методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ-МС) с применением хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 Ultra.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетику безкаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 исследовали с использованием 5–25 об. % пероксида водорода. Зависимости относительной потери массы катионита КУ-2×8 от продолжительности выдержки в 20 об. % водном растворе H_2O_2 при различных температурах представлены на рис. 1а. Независимо от температуры процесса уменьшение массы смолы незначительно на начальном этапе разложения вследствие замедленной диффузии раство-

ра пероксида водорода внутрь гранул сорбента. Процесс окисления катионита КУ-2×8 при температуре 368 К протекает более ускоренно и заканчивается к 140 мин. При снижении температуры раствора до 363 и 358 К полное растворение сорбента наблюдается к 228 и 245 мин соответственно. Уменьшение массы катионообменной смолы наполовину происходит при 353 К в течение 230 мин. При 348 К для разложения 50% катионита необходимо в ~2 раза больше времени (~430 мин).

Каталитическое окисление катионита КУ-2×8 проводили с добавлением в реактор 0.001–0.009 ммоль/л сульфата меди(II) и 0.001–0.005 ммоль/л сульфата железа(II). Зависимости относительной потери массы катионообменной смолы от продолжительности выдержки в 20 об. % водном растворе H_2O_2 с введением 0.003 ммоль/л $CuSO_4$ при различных температурах представлены на рис. 1б. Добавление сульфата меди(II) при 353 К обеспечивает наиболее интенсивное разложение катионита КУ-2×8 в течение первых 215 мин. Понижение температуры до 343 К приводит к значительному уменьшению скорости реакции, полное растворение смолы происходит в течение 380 мин. При 333 К вначале наблюдается замедление процесса деструкции катионита, затем реакция ускоряется и к 435 мин убыль массы катионообменной смолы составляет ~83%. С уменьшением температуры реакции до 323 К возникает длительный индукционный период, а процесс окислительной деструкции протекает относительно медленно. Так, в течение 420 мин растворяется всего ~16% ионита.

С использованием в качестве каталитической добавки сульфата железа(II) (рис. 1в) в исследуемом температурном диапазоне достигается полное разложение катионита КУ-2×8. При 348 К растворение катионита происходит очень интенсивно и заканчивается за ~48 мин. Понижение рабочей температуры раствора до 343 и 333 К способствует полному разложению сорбента к 90 и 110 мин соответственно. При 323 К время растворения катионита увеличивается до 198 мин. Однако для указанной температуры это намного эффективнее по сравнению с безкаталитической деструкцией при более высокой температуре (348 К), когда за 7 ч растворяется не более половины взятой навески ионита и существенно быстрее при использовании в качестве добавки соли меди(II).

Анализ кинетических кривых относительной потери массы исследуемого катионита при его взаимодействии с пероксидом водорода в присутствии каталитических добавок позволяет сделать вывод, что наибольшее влияние на процесс окисления ионообменной смолы оказывает температура процесса. Увеличение концентрации окислителя или катализатора в определенных преде-

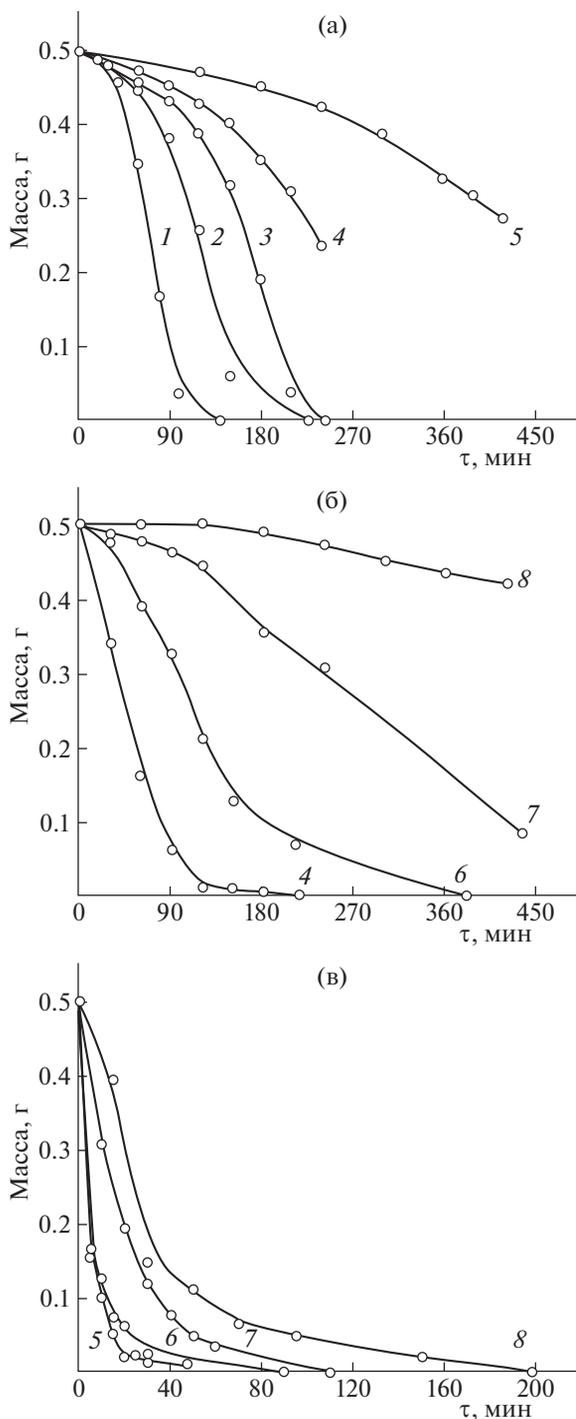


Рис. 1. Кинетические кривые потери массы катионита КУ-2×8 в 20 об. % водном растворе H_2O_2 в процессе безкаталитической деструкции (а) и с добавлением 0.003 ммоль/л $CuSO_4$ (б) и $FeSO_4$ (в) при различных температурах: 1 – 368, 2 – 363, 3 – 358, 4 – 353, 5 – 348, 6 – 343, 7 – 333, 8 – 323 К.

лах при заданной температуре существенно не повышает скорость процесса деструкции.

Что касается механизма влияния каталитических добавок, то, согласно [14–16], это связано с

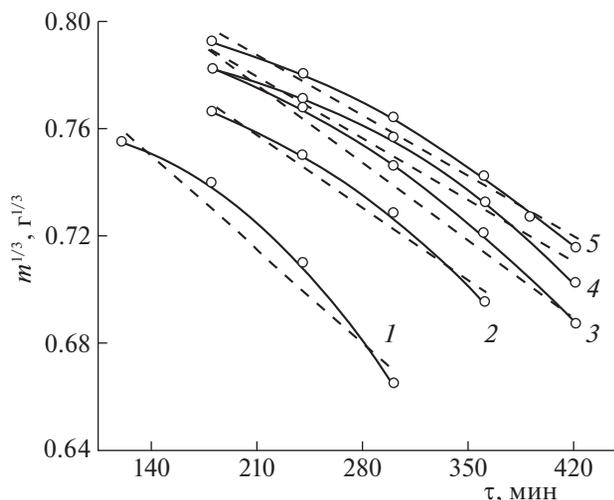


Рис. 2. Линеаризация экспериментальных данных. Безкаталитическое окисление при 348 К и различных концентрациях пероксида водорода: 1 – 25, 2 – 20, 3 – 15, 4 – 10, 5 – 5 об. %.

повышением концентрации активного кислорода при разложении пероксида водорода, способствующим более активному окислению катионита. В указанных работах сравнивается также активность каталитических добавок в системах $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ и делается вывод, что ионы железа(II) обладают более сильным катализирующим действием по сравнению с ионами меди(II). Оценка влияния природы солей CuSO_4 и FeSO_4 на скорость окислительной деструкции КУ-2×8 по данным кинетических исследований подтверждает этот вывод. Отметим, что электроотрицательность и энергия ионизации железа ниже, чем у меди, и, следовательно, железо, обладая более сильными металлическими свойствами, легче отдает валентные электроны.

При определении скорости гетерогенного процесса в системе “катионит–раствор” необходимо принимать во внимание площадь межфазной поверхности, изменяющуюся в процессе

окислительной деструкции, и геометрию реагирующих частиц. По своей геометрии гранулы катионообменной смолы КУ-2×8 имеют практически идеальную форму шара. При этом скорость реакции (потерю массы катионита) можно записать согласно уравнению:

$$-\frac{dm}{d\tau} = kFC, \quad (7)$$

где m – масса гранулы катионита КУ-2×8 в момент времени τ , F – площадь ее поверхности, C – концентрация H_2O_2 , k – константа скорости реакции окисления.

С учетом площади поверхности шара $F = 4\pi r^2$ масса гранул катионита выражается как $m = (4/3)\pi r^3 \rho$, где r – радиус гранул, а ρ – их плотность. Отсюда радиус может быть найден как

$$r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3}. \quad \text{Тогда площадь поверхности шара}$$

равна $F = 4\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3}$ [18]. Подставив эти выражения в уравнение (7), получим [18]

$$-\frac{dm}{d\tau} = 4k\pi\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3}C, \quad (8)$$

$$-\frac{dm}{d\tau} = k'm^{2/3}, \quad (9)$$

$$-\int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{2/3}} = k' \int_0^\tau d\tau, \quad (10)$$

$$3(m_0^{1/3} - m^{1/3}) = k'\tau. \quad (11)$$

Следовательно, зависимости $(m_0^{1/3} - m^{1/3})$ от τ или $m^{1/3}$ от τ должны быть прямолинейными.

Таким образом, проведя преобразования уравнения (7), можно получить зависимость изменения массы гранулы катионита от продолжительности процесса ее разложения “ $m^{1/3} - \tau$ ”. В соот-

Таблица 1. Эффективная константа скорости процесса ($k \times 10^3, \text{г}^{1/3} \text{мин}^{-1}$) окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры, концентрации пероксида водорода при безкаталитическом окислении и от содержания каталитических добавок при использовании 20 об. % пероксида водорода

T, К	[H ₂ O ₂], об. %					[CuSO ₄], ммоль/л					[FeSO ₄], ммоль/л				
	5	10	15	20	25	0.001	0.003	0.005	0.007	0.009	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
323	–	–	–	–	–	0.13	0.18	0.13	0.15	0.26	5.51	4.69	3.17	4.35	6.24
333	–	–	–	–	–	0.71	0.75	0.72	0.84	0.98	7.79	7.22	7.57	8.50	9.08
343	–	–	–	–	–	2.25	2.22	2.44	2.17	2.30	10.65	10.66	10.61	11.52	16.31
348	0.24	0.28	0.30	0.31	0.63	–	–	–	–	–	16.45	18.71	19.10	20.52	20.13
353	0.50	0.56	0.56	0.62	–	4.80	5.38	4.30	3.12	4.39	–	–	–	–	–
358	1.01	0.95	0.88	1.23	0.90	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
363	1.81	1.90	4.13	2.14	4.54	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
368	2.96	3.24	3.87	5.46	7.54	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2. Значения среднеквадратичного отклонения (σ_k) и ошибки определения (Δk) эффективной константы скорости безкаталитического и каталитического разложения катионита КУ-2×8

T, K	Безкаталитическое окисление		Каталитическое окисление с добавлением CuSO ₄		Каталитическое окисление с добавлением FeSO ₄	
	$\sigma_k \times 10^3$	$\Delta k \times 10^3$	$\sigma_k \times 10^3$	$\Delta k \times 10^3$	$\sigma_k \times 10^3$	$\Delta k \times 10^3$
323	—	—	0.03	0.10	0.67	2.14
333	—	—	0.06	0.21	0.43	1.38
343	—	—	0.06	0.19	1.42	4.53
348	0.07	0.19	—	—	0.92	2.93
353	0.02	0.07	0.63	2.01	—	—
358	0.06	0.17	—	—	—	—
363	0.59	1.64	—	—	—	—
368	0.85	2.36	—	—	—	—

ветствии с уравнениями (7) и (9), реакция имеет первый порядок по площади поверхности гранул и дробный порядок “2/3” по массе катионита. Обработка экспериментальных результатов, проведенная в координатах “ $m^{1/3} - \tau$ ”, позволяет учесть гетерогенную природу реакции окисления и шарообразную геометрию гранул катионита КУ-2×8. В качестве примера на рис. 2 представлена линеаризация экспериментальных данных в координатах “ $m^{1/3} - \tau$ ”.

Эффективную константу скорости процесса k определяли по тангенсу угла наклона полученной прямой в координатах “ $m^{1/3} - \tau$ ” к оси абсцисс. В табл. 1 приведены вычисленные значения эффективных констант скорости процесса окислительной деструкции исследуемого катионита в зависимости от температуры, концентраций пероксида водорода и каталитических добавок CuSO₄ и FeSO₄. Как следует из полученных данных (табл. 1), в процессе безкаталитического окисления катионита КУ-2×8 с повышением температуры от 348 до 368 К наблюдается закономерное увеличение эффективной константы скорости в ~18 раз при использовании 20 об. % H₂O₂. При остальных концентрациях окислителя константа скорости возрастает до 12 раз. Повышение концентрации пероксида водорода от 5 до 25 об. % обеспечивает рост в 2.5–2.6 раза.

Из рассчитанных значений констант скорости процесса окислительной деструкции катионита в 20 об. % пероксиде водорода в присутствии добавки CuSO₄ следует, что повышение температуры процесса от 323 до 353 К приводит к росту константы в ~37 раз с добавлением 0.001 ммоль/л CuSO₄ (табл. 1). При концентрациях катализатора 0.003 и 0.005 ммоль/л константа возрастает до 30 раз. С увеличением содержания катализатора CuSO₄ в пероксиде водорода от 0.001 до 0.009 ммоль/л рост константы скорости процесса замедляется, возрастая не более, чем в 1.4–2.0 раза.

Согласно полученным значениям эффективной константы скорости процесса, в 20 об. % пероксиде водорода с добавлением сульфата железа повышение температуры процесса от 323 до 348 К способствует увеличению константы скорости в ~6 раз при введении в реакционную смесь 0.003 ммоль/л катализатора (табл. 1). При 0.002 и 0.004 ммоль/л FeSO₄ наблюдается возрастание эффективной константы скорости деструкции в ~4–5 раз. С увеличением каталитической добавки до 0.001 и 0.005 ммоль/л рост константы несколько ниже. Повышение содержания FeSO₄ от 0.001 до 0.009 ммоль/л увеличивает константу только в 1.2–2.0 раза.

С учетом вычисленных значений эффективных констант скоростей, представленных в табл. 1, рассчитаны ошибки определения и среднеквадратичное отклонение (табл. 2). При этом коэффициент детерминации находится в пределах от 0.8211 до 0.9964. Энергия активации E_a процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 определялась путем графического решения уравнения Аррениуса в координатах “ $\ln k - 10^3/T$ ”. Как следует из табл. 3, значение E_a при безкаталитическом окислении смолы 5–25%-ным раствором пероксида водорода находится в пределах от 141.96 ± 1 до 132.46 ± 1 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области. Согласно приведенным в табл. 3 данным, величины энергии активации окислительной деструкции при добавлении CuSO₄ и FeSO₄ в целом также характерны для процессов, протекающих в кинетической области.

В присутствии исследуемых каталитических добавок энергия активации снижается и особенно заметно при введении соли железа(II), составляя в этом случае 40.9–67.1 кДж/моль. Обращает на себя внимание сложный характер зависимости каталитической активности сульфата железа от концентрации, что, вероятно, является следстви-

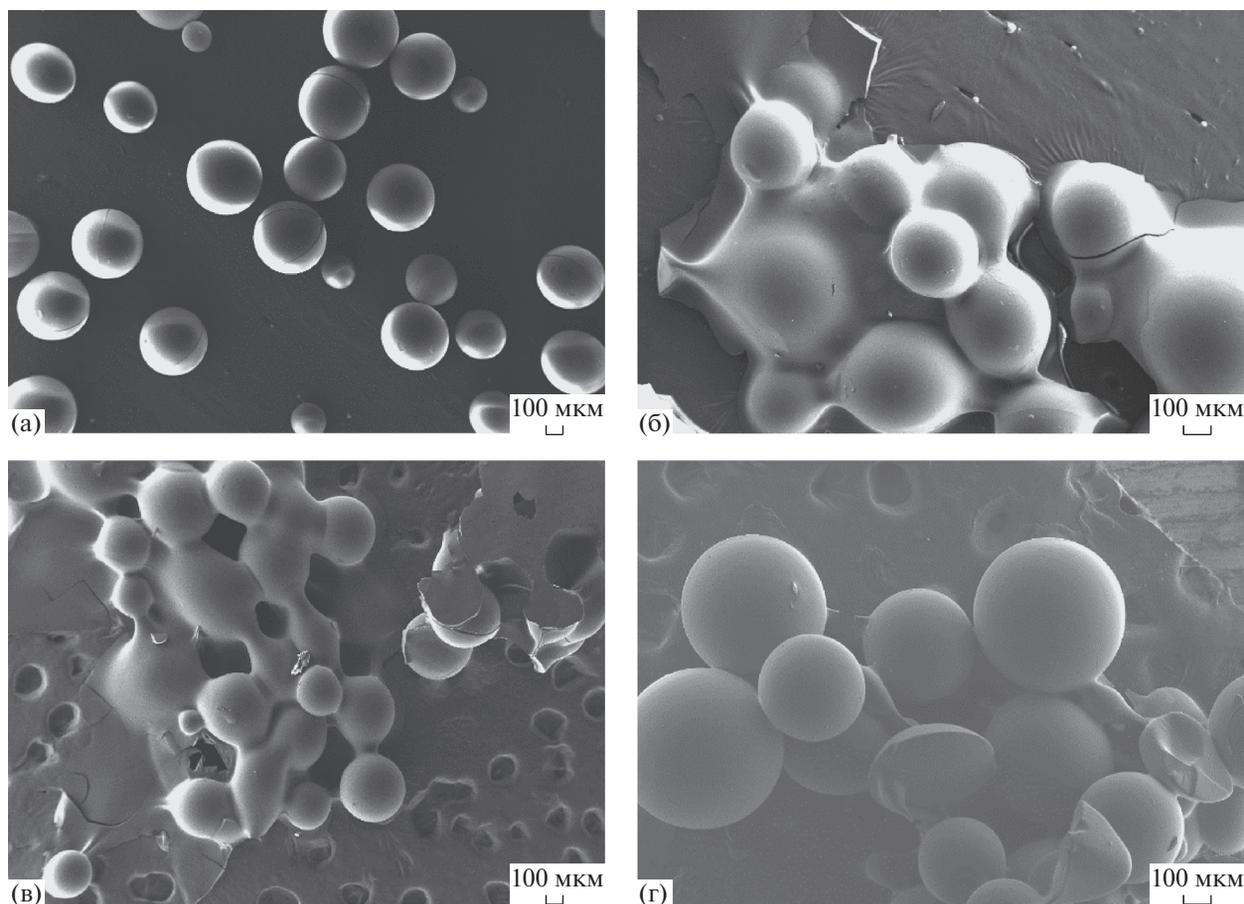


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности катионита КУ-2×8 до окисления (а), после воздействия 20 об. % раствором H_2O_2 (б) и с добавлением 0.005 ммоль/л CuSO_4 (в) и FeSO_4 (г).

ем неоднозначного влияния его содержания на скорость цепной реакции и вероятность обрыва реакционной цепи в результате взаимодействия компонентов соли с активными частицами.

Для установления характера изменений гранул в процессе окислительной деструкции было про-

Таблица 3. Энергия активации процесса безкаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 и в 20% перексиде водорода при различной концентрации (с) катализаторов CuSO_4 и FeSO_4

Безкаталитическое окисление		Каталитическое окисление		
[H_2O_2], об. %	$E_a \pm 1$ кДж/моль	с, ммоль/л	$E_a \pm 1$ кДж/моль	
			CuSO_4	FeSO_4
5	141.96	0.001	115.2	40.9
10	141.66	0.002	—	51.7
15	136.34	0.003	107.5	67.1
20	134.83	0.004	—	58.0
25	132.86	0.005	109.6	43.8
—	—	0.007	95.3	—
—	—	0.009	89.7	—

ведено исследование их морфологии. Для сравнения на рис. 3а представлено микроизображение гранул катионита до окисления пероксидом водорода. Можно наблюдать, что их поверхность в исходном состоянии относительно гладкая и практически недеформированная. На рис. 3б показано микроизображение после трех часов контакта смолы с 20 об. % водным раствором пероксида водорода при температуре 358 К, что соответствует потере 60% ее массы. На рис. 3в приведены электронно-микроскопические изображения гранул катионита КУ-2×8 после воздействия 20 об. % водного раствора H_2O_2 , содержащего 0.005 ммоль/л CuSO_4 . В результате контакта в течение 1 ч при температуре 353 К потеря массы катионита составила 60%. На рис. 3г показаны микроизображения катионита КУ-2×8 после 5 мин контакта при температуре 353 К с 20 об. % водным раствором H_2O_2 , содержащим 0.005 ммоль/л FeSO_4 , что соответствует потере 90% его массы. При этом на рис. 3б–3г можно отметить, что изменения на поверхности смолы носят преимущественно локальный характер, большая часть поверхности гранулы не претерпела значительных изменений. В то же время сама гранула сорбента

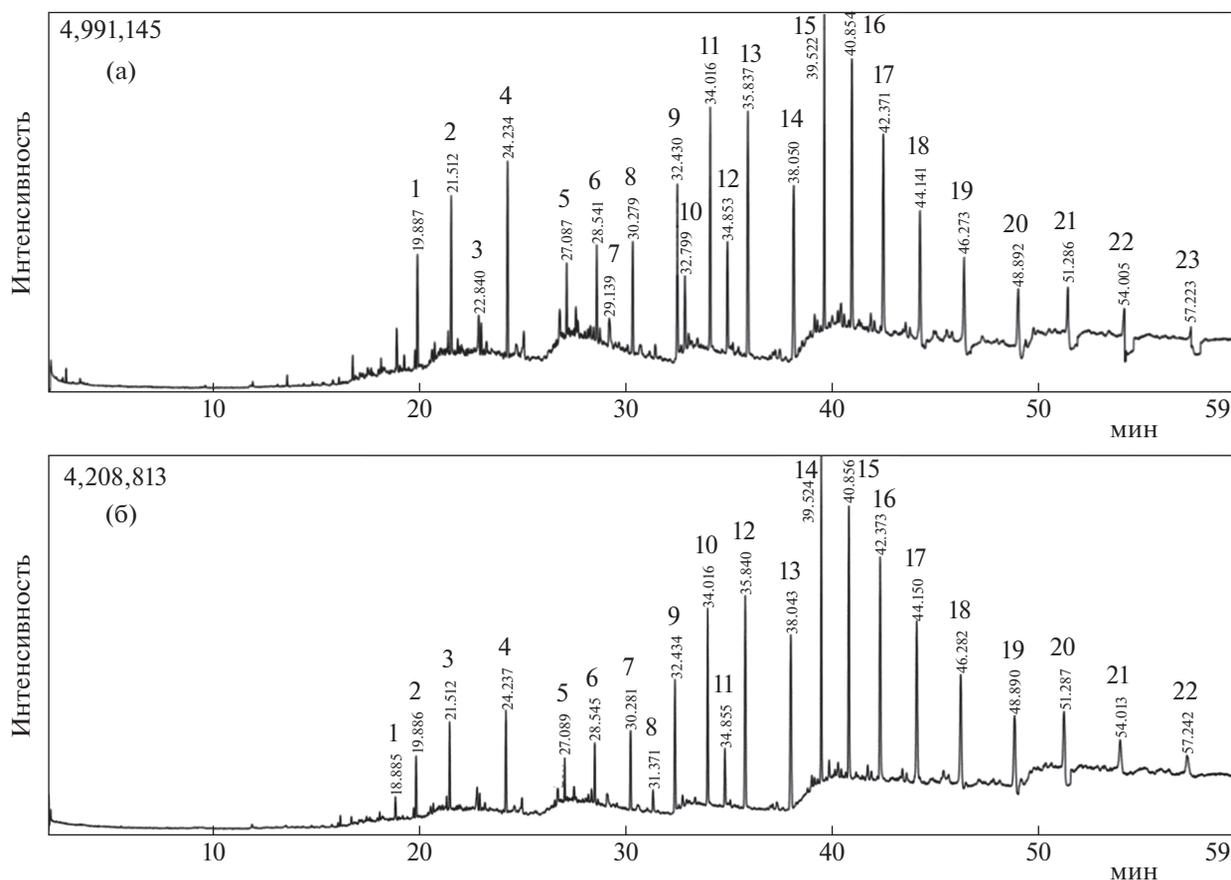


Рис. 4. Масс-хроматограммы продуктов окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в процессе окисления 10 об. % раствором H_2O_2 (а) и при разложении 5 об. % раствором H_2O_2 с добавлением катализатора $FeSO_4$ (б).

изменила свою форму, объем, а ее поверхность покрылась трещинами, что может свидетельствовать о разрушении поперечных связей катионита КУ-2×8 в процессе окислительной деструкции, и как следствие уменьшение его механической прочности.

Анализ продуктов окислительной деструкции катионита КУ-2×8 проводили с использованием метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для идентификации соединений исследовали раствор, образующийся в процессе как безкаталитического, так и каталитического окисления катионообменной смолы при растворении ее в 10%-ном водном растворе пероксида водорода. На рис. 4 представлены полученные масс-хроматограммы продуктов окисления, а в табл. 4 указаны интенсивности пиков выявленных при этом соединений и время их выхода.

Как следует из табл. 4, по результатам ГХ-МС в водно-органическом растворе, полученном в результате безкаталитического разложения катионита, были идентифицированы следующие соединения с вероятностью подобия более 90%: нонадекан $C_{19}H_{40}$, эйкозан $C_{20}H_{42}$, дибутилфталат $C_{16}H_{22}O_4$, генийкозан $C_{21}H_{44}$, докозан $C_{22}H_{46}$, тет-

ракозан $C_{24}H_{50}$, 2,2-метилен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) $C_{23}H_{32}O_2$, 7-кето-листолевая кислота $C_{21}H_{44}$, гексатриаконтан $C_{36}H_{74}$, тетратетраконтан $C_{44}H_{90}$, тетраконтан $C_{40}H_{82}$, пентакозан $C_{25}H_{52}$. При этом сразу три пика соответствуют таким соединениям как генийкозан (27.087, 30.270, 34.016 мин), тетратетраконтан (39.522, 48.892, 51.286 мин) и тетраконтан (44.141, 46.273, 54.005 мин).

При добавлении в реакционную систему соли $FeSO_4$ среди продуктов окисления с вероятностью подобия более 90% установлено присутствие большинства приведенных выше соединений: нонадекана, эйкозана, дибутилфталата, генийкозана, 7-кето-листолевоу кислоты, тетратетраконтана, тетраконтана, пентакозана. Однако интенсивность пиков первых пяти из них со временем выхода 19.886, 24.237, 27.089, 30.281 и 34.854 мин по сравнению с безкаталитическим разложением несколько снижается при заметном повышении интенсивности пиков высокомолекулярных соединений, таких как тетратетраконтан $C_{44}H_{90}$ и тетраконтан $C_{40}H_{82}$. Одновременно при этом со временем выхода 28.541 мин было об-

Таблица 4. Состав продуктов окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в процессе окисления 10 об. % раствором H₂O₂ и при разложении 5 об. % раствором H₂O₂ с добавлением катализатора FeSO₄ (τ – время выхода)

№ пика	τ, мин	Формула	Название	τ, мин	Формула	Название
		Безкаталитическое окисление			Каталитическое окисление с добавлением FeSO ₄	
1	19.887	C ₁₉ H ₄₀	Нонадекан	18.885	C ₁₉ H ₄₀	Нонадекан
2	21.512	C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан	19.886	C ₁₉ H ₄₀	Нонадекан
3	22.840	C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан	21.512	C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан
4	24.234	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Дибутилфталат	24.237	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Дибутилфталат
5	27.087	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан	26.746	C ₂₅ H ₅₂	Пентакозан
6	28.541	C ₂₂ H ₄₆	Докозан	27.089	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
7	29.139	C ₂₀ H ₄₂	Эйкозан	27.533	C ₂₇ H ₅₆	Гептакозан
8	30.279	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан	28.545	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
9	32.430	C ₂₄ H ₅₀	Тетракозан	30.281	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
10	32.799	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	2,2-Метилен-бис(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	31.371	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	N-(1,3-Диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензолдиамин
11	34.016	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан	32.434	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
12	34.853	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	7-кето-листохолевая кислота	34.016	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
13	35.837	C ₃₆ H ₇₄	Гексатриаконтан	34.855	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	7-кето-листохолевая кислота
14	38.050	C ₃₆ H ₇₄	Гексатриаконтан	35.840	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
15	39.522	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан	38.043	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
16	40.854	C ₃₆ H ₇₄	Гексатриаконтан	39.524	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
17	42.371	C ₃₆ H ₇₄	Гексатриаконтан	40.856	C ₂₁ H ₄₄	Генэйкозан
18	44.141	C ₄₀ H ₈₂	Тетракоктан	42.373	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан
19	46.273	C ₄₀ H ₈₂	Тетракоктан	44.150	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан
20	48.892	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан	46.282	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан
21	51.286	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан	48.890	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан
22	54.005	C ₄₀ H ₈₂	Тетракоктан	51.287	C ₄₄ H ₉₀	Тетратетракоктан
23	57.223	C ₂₅ H ₅₂	Пентакозан	54.013	C ₄₀ H ₈₂	Тетракоктан
24	–	–	–	57.242	C ₂₅ H ₅₂	Пентакозан

наружено присутствие гептакозана C₂₇H₅₆. Отметим также, что из всех зафиксированных пиков для этого раствора девять относятся к генейкозану, а пять соответствует тетратетракоктану.

Таким образом, из результатов проведенных кинетических исследований процесса безкаталитического окислительного разложения катионита КУ-2×8 в 5–25%-ных водных растворах пероксида водорода следует, что в 25%-ном растворе H₂O₂ константа процесса деструкции увеличивается в диапазоне 348–368 К с 0.63×10^{-3} до $7.54 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \text{ мин}^{-1}$, возрастая в ~12 раз.

Введение каталитических добавок сульфатов меди(II) и железа(II) в пределах 0.001–0.009 ммоль/л существенно повышает интенсивность процесса окисления даже при более низких (на 15–25 К) рабочих температурах, что, вероятно, связано с повышением концентрации активного кислорода в процессе разложения H₂O₂, способствующем более активному окислению катионита. Установлено, что в присутствии 0.001 ммоль/л каталитических добавок в 20%-ном водном растворе пероксида водорода в диапазоне 323–348 К наблюдается рост константы скорости процесса окислительного разложения катионита по срав-

нению с безкаталитическим процессом в 7.7 раза при использовании сульфата меди(II) при 353 К, а при добавке сульфата железа(II) при рабочей температуре 348 К – в 53 раза. Однако пятикратное повышение концентрации катализатора в последнем случае увеличивает константу процесса не более, чем вдвое.

Введение катализаторов снижает установленные значения энергии активации окислительного разложения катионита КУ-2×8 с 132.46–141.96 кДж/моль для безкаталитического процесса до 89.7–115.2 и 40.9–67.1 кДж/моль в присутствии сульфата меди(II) и сульфата железа(II) соответственно.

По результатам масс-хроматографического анализа продуктов окислительного разложения катионита КУ-2×8 установлено, что как при безкаталитическом окислении, так и в присутствии FeSO₄ преобладают соединения класса алканов. Однако в продуктах, полученных в процессе безкаталитического окисления, обнаружены также соединения класса фенолов, при добавлении же катализаторов заметно повышается интенсивность пиков высокомолекулярных соединений, таких как тетратетракоктан C₄₄H₉₀ и тетракоктан C₄₀H₈₂. Полученные результаты в перспекти-

ве могут быть использованы для создания экономически эффективной технологии утилизации отработанных ионообменных смол с целью уменьшения их объема и содержания органической фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. и др.* // Бултер. сообщения. 2017. Т. 49. № 3. С. 119. DOI: jbc-01/17-49-3-119.
2. *Wang J., Wan Z.* // Prog. Nucl. Energy. 2015. V. 78. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.08.003>
3. *Lee W.H., Cheng T.W., Ding Y.C. et al.* // J. Environ. Manage. 2019. V. 235. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.027>
4. *McGann O.J., Bingham P.A., Hyatt N.C.* // Ceram. Trans. 2013. V. 241. P. 69.
5. *Yang H.C., Lee S.Y., Choi Y.C. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 127. № 1. P. 587.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5817-8>
6. *Luca V., Bianchi H.L., Allevatto F. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. № 4. P. 4165.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.064>
7. *Castro H.A., Luca V., Bianchi H.L.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. № 22. P. 21403.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-8766-2>
8. *Babuponnusami A., Muthukumar K.* // J. Environmental Chem. Eng. 2014. V. 2. № 1. P. 557.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
9. *Bokare A.D., Choi W.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 275. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
10. *Кузнецов А.Е., Князев О.В., Мараев И.Ю., Манаков М.Н.* // Биотехнология. 2000. Т. 16. № 1. С. 66.
11. *Liang Z.R., Wu Y.S., Liu X.J.* // J. Nucl. Radiochem. 2007. V. 29. № 2. P. 71.
12. *Zahorodna M., Bogoczek R., Oliveros E., Braun A.M.* // Catal. Today. 2007. V. 129. № 1–2. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.014>
13. *Gunale T.L., Mahajani V.V., Wattal P.K., Srinivas C.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 148. № 2–3. P. 371.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.018>
14. *Wan Z., Xu L., Wang J.* // Nucl. Eng. Des. 2015. V. 291. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2015.05.009>
15. *Wan Z., Xu L., Wang J.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 284. P. 733.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.004>
16. *Xu L., Meng X., Li M. et al.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 361. P. 1511.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.169>
17. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. М.: Химия, 1990. 480 с.
18. *Дьяченко А.Н., Шагалов В.В.* Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Томский политехнический университет, 2014. 102 с.