

TƏBİƏT VƏ TEXNİKA ELMLƏRİ BÖLMƏSİ

УДК 541.13: 541.1382

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ ФОРМАЛЬДЕГИДА И САХАРИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**Эльшад Аршад оглу Маммадов***доктор химических наук, профессор**Мингячевирский государственный университет***Тарана Фиргат кызы Юсубова***доктор философии по физико-математике, доцент**Мингячевирский государственный университет***Шахла Садраддин кызы Нугуева***Азербайджанский государственный аграрный университет***Резюме**

Электрокаталитические методы, разработанные для эффективной очистки промышленных сточных вод, считаются одной из самых актуальных проблем промышленной экологии. Разработка новых технологий и технических средств очистки сточных вод и газов от токсичных химикатов в настоящее время считается важным вопросом. В настоящее время эффективность таких технологий определяется достижениями современной физической химии. В эффективной очистке сточных вод электрокатализ привлекает все большее внимание как перспективный метод очистки. С технической точки зрения он охватывает различные комбинации электрохимического и каталитического воздействия на сточные воды, загрязненные различными химическими веществами. Подобные эффекты в электрокаталитических системах часто приводят к разложению не только простых, но и сложных веществ, которые определяют токсичность сточных вод.

Ключевые слова: пероксид водорода, сахароза, глюкоза, фруктоза, сорбит, сточные воды

Введение

Угрожающее загрязнение окружающей нас среды, породило множество разнообразных экологических проблем, решение которых представляется важнейшей задачей современности. Среди разнообразных форм такого загрязнения, химическое загрязнение в настоящее время занимает ведущее место.

Химические аспекты проблем охраны окружающей среды, равно как и сами проблемы окружающей среды, весьма многоплановы. Актуальность проблем, связанных с предотвращением загрязнения окружающей среды и разработкой эффективных методов очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнителей совершенно очевидна. В этом плане не вызывает сомнений интерес к поиску вариантов методов очистки сточных вод, содержащих органические загрязнители, присутствие которых характерно для сточных вод многих производств, и во многом предопределяет их токсичность.

Актуальными в плане экологических проблем, указанных производств, являются также и вопросы разработки эффективных методов очистки сточных вод, загрязненных метанолом, формальдегидом, сахаристыми веществами.



Методы исследований

В работе использовался комплекс электрохимических и электрокаталитических методов, включающих:

1. Электрокаталитические системы в условиях разомкнутой цепи (ЭКС-I);
2. Электрокаталитические системы в условиях замкнутой цепи (ЭКС-II);
3. Комбинированные электрокаталитические системы (ЭКС-3).

Экспериментальная часть

Исследования поведения органических веществ при гетерогенно-каталитическом распаде пероксида водорода представляет определенный интерес, как с теоретической, так и с практической точки зрения, поскольку пероксид водорода находит все большее применение при очистке сточных вод от органических примесей.

Определенный теоретический и практический интерес представляют экспериментальные данные, характеризующие гетерогенно-каталитический распад H_2O_2 на платине в растворах, содержащих формальдегид и сахаристые вещества:

Pt/C - H_2O_2 – CH_2O – сахароза	I
Pt/C - H_2O_2 – CH_2O – фруктоза	II
Pt/C - H_2O_2 – CH_2O – глюкоза	III
Pt/C - H_2O_2 – CH_2O – сорбит	IV

В теоретическом отношении системы I–IV заслуживает внимания с точки зрения влияния сахаристых веществ на кинетику и селективность окисления CH_2O продуктами гетерогенно-каталитического распада H_2O_2 . В практическом отношении указанные системы, как будет показано ниже, могут представлять интерес при решении некоторых задач экологического плана.

Как показывают исследования, волюметрическая кривая в присутствии CH_2O располагается значительно ниже соответствующей кривой фонового раствора. При этом, данные титрометрических измерений указывают убыль формальдегида из системы, достигающую 70 % от исходного количества. Убыль формальдегида однозначно свидетельствует о его окислении продуктами гетерогенно-каталитического распада пероксида водорода. Последнее хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными, полученными ранее [1], согласно которым каталитический распад H_2O_2 в растворах CH_2O на платине инициируют интенсивное окисление формальдегида с образованием муравьиной кислоты, как промежуточного продукта и углекислого газа – как конечного. Хотя, при этом соотношение между муравьиной кислотой и углекислым газом, в зависимости от условий, меняется в достаточно широких пределах, последний, тем не менее, всегда обнаруживается в системе.

Как следует из таблицы 2, отношение константы скорости распада H_2O_2 в растворе, содержащем формальдегид ($K_{H_2O_2}^{CH_2O}$) к константе скорости распада H_2O_2 в чистом растворе фона ($K_{H_2O_2}$), меньше единицы. Это свидетельствует о том, что адсорбция CH_2O затрагивает часть центров, ответственных за каталитический распад H_2O_2 .

Таким образом, судя по полученным результатам, в рассматриваемых условиях гетерогенно-каталитический распад H_2O_2 в растворах содержащих формальдегид, вызывает окисление последнего преимущественно до муравьиной кислоты (таблица 1).

Аналогичные измерения были приведены и для систем I–IV, содержащих помимо формальдегида также и сахаристые вещества.

Исследования показывают, что кривые газовой выделения для случая, когда в системе имеется смесь формальдегида и сахарозы (система I), располагаются ниже соответствующие кривые для случая, когда в системе содержится один лишь формальдегид. С другой стороны, титрометрические измерения показывают, что убыль формальдегида при этом за одно и то же

время сохраняется примерно такой же, как и в отсутствии сахарозы.

Таблица 1

Процент конверсии CH_2O на Pt/C в растворах 1 н H_2SO_4 , содержащих смесь формальдегида с сахаристыми веществами

R	$C_R / C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Общий процент конверсии CH_2O	Процент конверсии CH_2O до HCOOH	Процент конверсии CH_2O до CO_2
CH_2O	1:3	70	60	10
CH_2O + сахароза	1:3	60	51	9
CH_2O + фруктоза	1:3	55	44	11
CH_2O + глюкоза	1:3	55	43	12
CH_2O + сорбит	1:3	58	48	10

Такие же результаты были получены и для систем II, III, IV.

Кривые газовой выделения в присутствии смеси формальдегида с фруктозой (система II), глюкозой (система III) и сорбитом (система IV) всегда располагаются ниже соответствующих кривых газовой выделения для чистого формальдегида, а общий процент конверсии хотя и уменьшается, это уменьшение относительно не велико и сказывается на выходе муравьиной кислоты при сохранении выхода CO_2 неизменным. Расположение волюметрических кривых для смеси формальдегида с сахаристыми веществами ниже соответствующих кривых для чистого формальдегида указывает на дополнительное торможение скорости распада H_2O_2 вызванное присутствием сахаристых веществ. Для характеристики степени торможения были рассчитаны константы скорости распада H_2O_2 на Pt/C в присутствии смеси формальдегида с сахаристыми веществами (K^R) и отнесены к константе распада чистого раствора H_2O_2 ($K_{\text{H}_2\text{O}_2}$), а также к константе распада H_2O_2 в растворе, содержащем только формальдегид ($K_{\text{CH}_2\text{O}}$). При этом расчеты проводились из волюметрического кривого выделения кислорода, полученных после предварительного пропускания газа через поглотитель CO_2 . Полученные результаты сведены в таблицу 2.

Из таблицы видно, что тормозящее действие сахаристых веществ на распад H_2O_2 в условиях, когда в системе содержится формальдегид, зависит определенным образом от природы сахаристого вещества и возрастает в ряду сахароза–фруктоза–сорбит–глюкоза.

Таблица 2

Константы скорости распада H_2O_2 на Pt/C в кислых растворах, содержащих смесь $\text{CH}_2\text{O} \div \text{R}$

R	K	$\frac{K_R}{K_{\text{H}_2\text{O}_2}}$	$\frac{K_R}{K_{\text{CH}_2\text{O}}}$	R	K	$\frac{K_R}{K_{\text{H}_2\text{O}_2}}$	$\frac{K_R}{K_{\text{CH}_2\text{O}}}$
H_2O_2	$9,8 \cdot 10^{-4}$	-	-	H_2O_2	$6 \cdot 10^{-4}$	-	-
CH_2O	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,6	-	CH_2O	$3 \cdot 10^{-4}$	0,5	-
CH_2O +сахароза	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,7	CH_2O +глюкоза	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,2	0,5
CH_2O +фруктоза	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,7	CH_2O +сорбит	$2 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,7

Как отмечалось ранее, сахаристые вещества, взятые индивидуально в количествах, соизмеримых с концентрациями в системах I–IV, не оказывают токсического действия на каталитический распад H_2O_2 . Отсутствие отравляющих эффектов в данном случае обусловлено тем, что при предельной степени заполнения платины сахаристыми веществами ($\theta=0,5 \div 0,6$) центры, ответственные за распад H_2O_2 , остаются незатронутыми адсорбцией органического компонента.



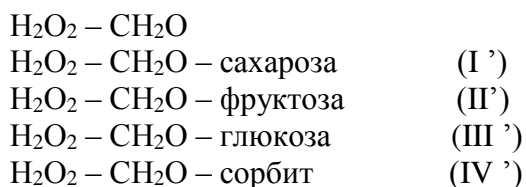
Тогда, появление тормозящего действия сахаристых веществ на распад H_2O_2 в условиях, когда в системе содержится формальдегид, может быть обусловлено конкурирующей адсорбцией формальдегида и сахаристых веществ. Не исключено, что в условиях такой конкурирующей адсорбции, когда часть центров, обычно занимаемых сахаристым веществом, занято формальдегидом, сахаристое вещество направляется на участки, ответственные за каталитический распад H_2O_2 , предопределяя, тем самым, эффекты торможения. Обращает на себя внимание, что в условиях дополнительного торможения скорости каталитического распада H_2O_2 , вызванного влиянием сахаристых веществ, процент конверсии формальдегида мало изменяется.

Наиболее простым объяснением отсутствием отравляющего действия сахаристых веществ на окисление CH_2O в системах I–IV при явном отравляющем их действии на сам каталитический распад H_2O_2 , можно было бы считать утверждение о том, что ответственный за окислительный процесс является гомогенная слагающая. Такое объяснение базируется на мнении, высказываемом в литературе относительно механизма процессов, протекающих в системах: платина – H_2O_2 – CH_2O . согласно этому мнению, механизм окисления CH_2O в рассматриваемой системе включает две слагающие – гомогенную и гетерогенно-каталитическую.

Гомогенная слагающая предполагает окисление CH_2O непосредственно молекулами пероксида, тогда как гетерогенно-каталитическая предполагает окисление активными частицами, возникающими в процессе каталитического распада H_2O_2 .

При этом, гомогенное окисление CH_2O , согласно данным хроматографического анализа, протекает только до муравьиной кислоты, тогда, как гетерогенно-каталитическое протекает до CO_2 с образованием муравьиной кислоты в качестве промежуточного продукта.

Проведенные нами исследования гомогенных систем



свидетельствует о том, что присутствие сахаристых веществ не влияет на окисление формальдегида пероксидом водорода.

Это подтверждается данными, приведенными в таблице 3, откуда видно, что процент конверсии формальдегида в муравьиную кислоту, когда в системе содержится сахаристые вещества, остается практически таким же, как и в их отсутствии.

Отсюда, если принять, что гомогенная слагающая определяет в целом окислительный процесс в системах I–IV, то отрицательное влияние сахаристых веществ на кинетику каталитического распада H_2O_2 при отсутствии такого влияния на процент конверсии CH_2O в этих системах становится вполне закономерным.

Однако в действительности такое объяснение не может быть приемлемым, поскольку, как это видно из сравнения данных приведенных в таблице 28 и 29, процент конверсии CH_2O , при прочих равных условиях, в случае гомогенного окисления много меньше, чем в случае гетерогенно-каталитического. И если к тому же учесть, что в гетерогенно-каталитических системах, с самого начала имеются значительные потери H_2O_2 за счет непроизводительного распада, резко снижающие исходную концентрацию пероксида, то гомогенной слагающей, на фоне гетерогенно-каталитической, вообще можно пренебречь.

Таким образом, в системах I–IV окислительный процесс определяется каталитическим распадом H_2O_2 , генерирующим активно окисляющие частицы, а отрицательное влияние сахаристых веществ на кинетику распада H_2O_2 а условиях конкурирующей адсорбции, вероятно, не настолько велико, чтобы это ощутимо повлияло на процент конверсии CH_2O .

Таблица 3

Гомогенное окисление CH_2O пероксидом водорода в кислых растворах

	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ + сахароза	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ + фруктоза	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ + глюкоза	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ + сорбит
Общий процент конверсии	16	14	15	20	18
Процент конверсии до HCOOH	16	14	15	20	18

В целом, системы: $\text{Pt/C-H}_2\text{O}_2\text{-CH}_2\text{O}$ – сахаристое вещество с учетом их специфики, основанной на избирательной окислительной активности пероксида, могут представлять практический интерес при разработке методов очистки сточных вод.

Обобщения и выводы

Как уже отмечалось, системы: $\text{Pt/C - H}_2\text{O}_2 - \text{CH}_2\text{O}$ – сахаристое вещество представляют не только теоретический, но и определенный практический интерес. Здесь, прежде всего, следует отметить, что системы: $\text{Pt/C - H}_2\text{O}_2 - \text{сахаристое}$ вещество сами по себе мало пригодны для очистки сточных вод, содержащих сахаристые вещества, поскольку согласно полученных нами данным, сахаристые вещества слабо окисляются как самим пероксидом водорода, так и продуктами его гетерогенно-каталитического распада.

В то же время системы: $\text{Pt/C - H}_2\text{O}_2 - \text{CH}_2\text{O}$ – сахаристое вещество могут быть прямым образом связаны с очисткой сточных вод.

Список использованной литературы:

1. Маммадов Э.А. Электрокаталитические свойства платины в растворах глюкозы // Химические проблемы (Баку), 2007, №4, с.826-829.
2. Маммадов Э.А. Деструктивная очистка сточных вод содержащих органические загрязнители // Естественные и технические науки (Москва), 2010, №5, с.624-625.
3. Нугуева Ш.С., Маммадов Э.А. Электрокаталитические системы в очистке сточных вод и их классификация // Science Актуальные научные исследования в современном мире. Сборник научных трудов (Переяслав-Хмельницкий), 2017, выпуск 5 (25), с.140-143.
4. Mammadov E., Nuhuyeva S. Physico-chemical treatment of industrial wastewater (poster presentation) / 6th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies. Budapest, 2017, november 23-24, p.51.

Məmmədov E. Ə.

kimya elmləri doktoru, professor, Mingəçevir Dövlət Universiteti

Yusibova T. F.

fizika-riyaziyyat üzrə fəlsəfə doktoru, dosent, Mingəçevir Dövlət Universiteti

Nuhuyeva Ş. S.

Azərbaycan Dövlət Aqrar Universiteti

Formaldehid və şəkərli maddələrin qarışığı ilə hidrogen peroksidin heterogen-katalitik parçalanmasının qanunauyğunluğunun tədqiqi

Xülasə

Sənaye tullantı sularının effektiv təmizlənməsi üçün işlənib hazırlanan elektrokatalitik üsullar sənaye ekologiyasının aktual problemlərindən biri hesab edilir. Tullantı suların və qazların zəhərli kimyəvi maddələrdən təmizlənməsi üçün yeni texnologiyaların və texniki vasitələrin işlənib hazırlanması hazırda əhəmiyyətli məsələ sayılır. Hazırda belə texnologiyaların səmərəliliyi müasir fiziki-kimyənin nailiyyətləri ilə müəyyən edilir. Tullantı sularının effektiv təmizlənməsində elektrokataliz perspektiv təmizləmə üsulu kimi daha böyük diqqət yaradır. Texniki baxımdan müxtəlif kimyəvi maddələrlə çirklənmiş çirkab sularına elektrokimyəvi



və katalitik təsirlərin müxtəlif kombinasiyalarını əhatə edir. Elektrokatalitik sistemlərdə həyata keçirilən bu cür təsirlər bir çox hallarda nəinki sadə həm də çirkab sularının toksikliyinə müəyyən edən mürəkkəb maddələrin parçalanmasına şərait yaradır.

Açar sözlər: hidrogen peroksid, saxaroza, qlükoza, fruktoza, sorbit, çirkab sular

Mammadov E. A.

Doctor of Chemistry, Professor, Mingachevir State University

Yusibova T. F.

*Doctor of Philosophy in Physics and Mathematics, Associate Professor,
Mingachevir State University*

Nugueva S. S.

Azerbaijan State Agricultural University

Investigation of the regularity of the heterogeneous-catalytic decomposition of hydrogen peroxide in the presence of a mixture of formaldehyde and sugary substances

Abstract

Electrocatalytic methods developed for the efficient treatment of industrial wastewater are considered one of the most pressing problems of industrial ecology. The development of new technologies and technical means for the purification of waste water and gases from toxic chemicals is currently considered an important issue. At present, the effectiveness of such technologies is determined by the achievements of modern physical chemistry. In efficient wastewater treatment, electrocatalysis is attracting more and more attention as a promising treatment method. From a technical point of view, it covers various combinations of electrochemical and catalytic effects on wastewater contaminated with various chemicals. Similar effects in electrocatalytic systems often lead to the decomposition of not only simple, but also complex substances that determine the toxicity of wastewater.

Keywords: hydrogen peroxide, sucrose, glucose, fructose, sorbitol, waste water