

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПЛАТИНЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ПЕРМАНГНАТ-ИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

Н.А.Грошенко, кандидат физико-математических наук, профессор, член-корр.
КАХН, заслуженный изобретатель Украины, профессор, Е.Д.Першина, кандидат
химических наук, доцент, С.В.Костык, Н.А.Сурова

До настоящего времени не имеется однозначного мнения об адсорбционных процессах, происходящих в сложных многокомпонентных системах, где на химическое взаимодействие накладывається влияние электрических составляющих. При этом роль адсорбции достаточно велика, т.к. она является, как правило, предварительной стадией любого каталитического процесса. В частности, интерес представляет взаимовлияние компонентов системы в случае одновременного присутствия в ней ПАВ (табл.1), пероксида водорода и катализаторов распада пероксида водорода - платинированной платины и перманганата калия. Данное исследование имеет не только теоретическую направленность, но и позволяет оценить принципиальную возможность электрокаталитической деструкции ПАВ в вышеуказанных системах практически, что в свою очередь предопределяет подходы к разработке новых экологически чистых методов очистки сточных вод от ПАВ.

Адсорбционное поведение ПАВ на Pt/Pt в водных растворах исследовалось электрохимическим методом дифференциальных кривых заряжения, позволяющим оценить степень заполнения поверхности электрода-катализатора в процессе адсорбции, и методом сдвига потенциала, оценивающим характер адсорбции. По разнице степеней заполнения поверхности (Q_r) оценивалось адсорбционное поведение данного соединения в системе. Изучение каталитического распада в присутствии ПАВ и добавок растворенного катализатора проводилось волюмометрическим методом. Последующая электрокаталитическая очистка проводилась в модельных и реальных сточных водах при плотности тока 200-250 А/см². Контроль полноты деструкции ПАВ оценивался по разнице химического потребления кислорода раствором до и после очистки.

Данные по адсорбции органических веществ в водных растворах на платине (и на других материалах с высоким адсорбционным потенциалом по отношению к водороду и кислороду) [1] показывают, что в целом процесс адсорбции включает две составляющих: хемосорбцию (Q_r) и физическую адсорбцию (Q_f), определяемые структурой молекул. Было показано [2], что адсорбция азокрасителей на платине носит физический характер без глубоких хемосорбционных взаимодействий, что связывалось с особенностями строения их молекул и с возникновением гидратных оболочек на ионогенных группировках этих молекул.

Адсорбция ПВС, некаля и лейканола (табл.2) на платине носит хемосорбционный характер, поскольку степень заполнения поверхности электрода после очистки довольно высока. Это связано, видимо, с наличием разомкнутых связей в молекуле ПВС, что предопределяет способность к ассоциативной хемосорбции и образованию прочной химической связи с поверхностью электрода и подтверждается характерным участком в катодной области кривой заряжения. Контакт некаля и лейканола с электродом при потенциалах двойнослойной области кривой заряжения ведет к появлению в системе нестационарных катодных токов, которым соответствуют адсорбционные сдвиги потенциала в анодную область. Направление сдвига и характер токов свидетельствуют о диссоциативной хемосорбции этих ПАВ, но наличие адсорбционного пика в катодной области указывает на возможность ассоциативной хемосорбции, что вызвано наличием нафталиновой структуры с неспаренными -электронами в молекулах некаля и лейканола и возможностью -электронного взаимодействия бензольных колец с поверхностью электрода [2].

При введении в модельные растворы пероксида водорода установлено, что продукты его гетерогенно-каталитического распада на платине способствуют окислительной деструкции органических соединений. При этом отмечена роль развитой поверхности катализатора. В соответствии с полученными в работе кинетическими данными разложение H_2O_2 на Pt/Pt тормозится продуктами распада ПАВ, и интенсивность генерации новых окислительных частиц определяется степенью деструкции органической компоненты и десорбции ее остатков с

поверхности катализатора. Судя по характеру волюмометрических кривых разложения H_2O_2 , можно предположить, что ее адсорбция является конкурирующим процессом при адсорбции ПАВ, вызывая снижение скорости распада H_2O_2 в их присутствии. Вот почему для деструкции ПАВ целесообразно применять двухстадийное окисление: 1 этап - каталитический распад H_2O_2 в присутствии катализатора ее разложения - $KMnO_4$, 2 этап - доокисление органических остатков электрохимически на платиновом электроде. Благодаря разделению стадий снижение каталитической активности платины в результате хемосорбционных процессов существенно преодолено.

При взаимодействии пероксида водорода с перманганат-ионом в нейтральных водных растворах [3] образуется гель гидратированного диоксида марганца, обладающий сильно развитой поверхностью и высокой каталитической активностью. Добавки на первой стадии в модельные растворы и перманганат-иона (0,1 г/л) приводят к ускорению и резкому повышению эффективности (до 60 %) процесса очистки, что объясняется, по-видимому, характером адсорбции ПАВ. В процессе образования каталитически активного геля при введении в раствор первой порции H_2O_2 и перманганат-иона на частицах геля адсорбируются молекулы ПАВ. Этот процесс облегчен квазигомогенностью системы и высокой степенью взаимоприближения адсорбата и адсорбента. При введении в раствор последующих порций пероксида водорода последний, проникая к частицам MnO_4 , претерпевает каталитический распад с отдачей в раствор активных кислородсодержащих фрагментов, окисляющих расположенные вблизи молекулы ПАВ. За счет совместной объемной адсорбции ПАВ и на катализаторе H_2O_2 и стерической обусловленности реагентов степень полезного использования активного кислорода становится существенно выше, чем при поверхностной адсорбции указанных соединений на твердом катализаторе. Продукты деструкции ПАВ на данной стадии, как правило, жидкие и поверхностно менее активные, чем исходные вещества. Это позволяет проводить их эффективное доокисление электрокаталитически на платине.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Васильев Ю.Б., Максимов К.А., Горохова Л.Т. // Электрохимия. - 1985. - Т.21. - С.186.
2. Першина Е.Д., Видович Г.Л., Богдановский Г.А. // Вест. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. - 1992. - Т.33, N 6. - С.555.
3. Kanungo S.B., Parida K.M., Sant B.R. // Electrochim. Acta. - 1981. - V.26, N 8. - P.1157.

Таблица 1.
Названия и молекулярные массы ПАВ.

N	Название	Функциональные группы	Молекулярная масса
1	Поливиниловый спирт (ПВС)	$-CH_2 - CH(OH) -$	440
2	Дибутилнафталинсульфокислый натрий (некаль)	SO_3^{2-}	374
3	Полиметилнафталинсульфокислый натрий (лейканол)	SO_3^{2-}	326

Таблица 2.
Степень заполнения поверхности Pt/Pt-электрода
поверхностно-активными веществами в водных растворах.

Компонент	Q_r (общая)		Q_r'		Q_r''	
	по водороду	по кислороду	по водороду	по кислороду	по водороду	по кислороду
ПВС	0,6	--	0,5	--	0,1	--
некаль	0,4	0,5	0,3	0,5	0,1	0,0
лейканол	0,4	0,5	0,4	0,4	0,0	0,1