

## РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ ЗОЛЯХ $MnO_2$ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Першина Е.Д., кандидат химических наук, доцент, Костык С.В.,

Грошенко Н.А., кандидат химических наук, профессор

### 1. Введение.

Закономерности гетерогенно-каталитического распада  $H_2O_2$  на коллоидных оксиднометаллических катализаторах в свободном виде [1] и с органическими веществами [2] в водных растворах изучаются относительно недавно. Случаи жидкофазного разложения  $H_2O_2$ , катализированного ионами переходных металлов, и распада  $H_2O_2$  на твердых катализаторах достаточно изучены [3, 4], однако незаслуженно мало внимания уделяется промежуточным формам катализатора – коллоидным, хотя часто процессы самоочищения природных водоемов определяются наличием дисперсной фазы, выступающей адсорбентом и катализатором [5]. Водные золи  $MnO_2$  представляют интерес как модельные объекты, открывается возможность контролировать размер их частиц и состав поверхностного слоя [6, 7].

В данной работе изучается воздействие  $H_2O_2$  на водные золи  $MnO_2$ , как свободные, так и содержащие ПВС, адсорбированный на их частицах. ПВС широко используется в технологиях полиграфии и достаточно устойчив в сточных водах.

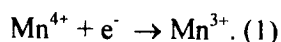
### 2. Экспериментальная часть.

Дисперсная система  $MnO_2$  (получение и свойства адсорбционных слоев ПВС описано в [7, 8]) – вода изучалась в термостатируемой (ультратермостат UTU-3) установки точной волюмометрии с рабочим объемом 300 мл, способной измерять изменения объемов газов от 200 до  $0,02 \pm 0,005$  мл и обеспечивающей независимый дозируемый ввод трех реагентов. С помощью системы газовых бюреток измерялась скорость выделения кислорода в реакции разложения  $H_2O_2$  в среде золя.

Исследование (регистрация изменения  $V(O_2)$ ,  $[OH^-]$ ,  $[H_2O_2]$ , динамика восстановления  $Mn^{4+}$ ) проводили в стандартной ячейке ЯСЭ-4, совмещенной с иономером ЭВ-74.

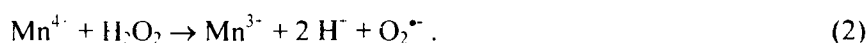
### 3. Результаты и обсуждение.

Если подвергнуть полученные при эквивалентном взаимодействии реагентов [7] золи  $MnO_2$  воздействию избытков  $H_2O_2$ , поверхностный слой частиц восстанавливается [2], что будет фиксироваться на спектрах поглощения (рис.1):

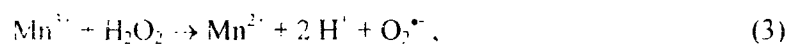


Динамика перехода  $Mn(IV) \rightarrow Mn(III)$  зависит от исходных значений pH среды (рис.2). В области средних pH подщелачивание раствора ведет к возрастанию доли  $Mn(IV)$  в равновесном дисперсном продукте и более быстрому достижению уровня насыщения, когда дальнейшее

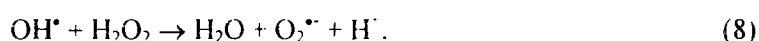
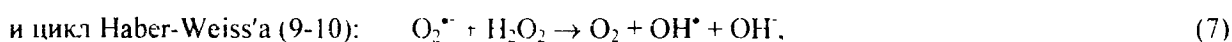
добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  перестает менять поверхностное соотношение  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Наблюдается корреляция между этим соотношением и повышением pH точки нулевого заряда золя (рис.3). В отличие от массивных образцов  $\text{MnO}_2$  [9], гетерогенно-каталитический распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  в его золях сопровождается сменой механизма массообмена между жидкой и газовой фазой, вследствие чего в эксперименте отмечено снижение начальной активности катализатора в 5-6 раз [10]. Вместе с тем, наблюдается зависимость (рис.4) от pH каталитической активности зольей, максимум которой приходится на pH 10,5-11,5. Интенсификация процесса при перемешивании свидетельствует о протекании его во внешнедиффузионной области. Из анализа рис.4 следует, что максимум кривых связан с конкуренцией восстановления  $\text{Mn}^{4+}$ - и окисления  $\text{Mn}^{3+}$ -центров поверхности. Эффект проявляется сильнее для более щелочных растворов и определяется диссоциацией промежуточных  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов при разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  до супероксидного радикала (максимум концентрации наблюдается при pH 12-12,5 [11]):



Реакция (2), по данным [6], медленная ( $k = 7 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ). По мере роста  $[\text{Mn}^{3+}]$  она начинает ускоряться, так как уже может протекать через более быстрые стадии:



Основной вклад в автокатализ разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  будут давать реакции (5-6):



Адсорбция  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности катализатора  $\text{MnO}_2$  осуществляется в виде нейтральных молекул [9], затем происходит поверхностная радикальная диссоциация их на активном центре  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Адсорбция продукта объемной диссоциации  $\text{H}_2\text{O}_2$  на данном центре маловероятна из-за одноименности их зарядов и низкой  $[\text{HO}_2^\bullet]$  [7]. Увеличение pH, определяющее рост степени диссоциации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , снижает равновесную концентрацию его нейтральных молекул, однако при pH 7-9 реакция, согласно [11], начинает идти по другому механизму, сменяя ион-радикальный на чисто радикальный, что в целом выражается в некотором увеличении эффективности распада. При дальнейшем повышении pH эффективность разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  проходит через максимум, затем резко падает, что, по нашему мнению, вновь отражает совокупность двух факторов: кинетического, обусловленного переходом к третьему, стабилизирующему механизму, и диффузионного, связанного с насыщением поверхности катализатора  $\text{OH}^-$  ионами, препятствующими проникновению к активным центрам как заряженных, так и нейтральных форм пероксида.

В табл.1 даны константы скорости распада  $H_2O_2$  в золях  $MnO_2$  в зависимости от pH среды и наличия в системе ПВС. Данные по снижению константы, полученные после достижения адсорбционного равновесия в системе ПВС- $MnO_2$ , коррелируют с ростом концентрации ПВС. Константы скорости найдены дифференциальным методом Вант-Гоффа по данным волюмометрии, поэтому достаточно показательны, так как отражают хотя не начальный, а уже каталитический этап реакций, однако еще не осложненный продуктами окисления полимера.

*Таблица 1*

**Константы скорости ( $s^{-1}$ ) реакций распада  $H_2O_2$  на частицах  $MnO_2$  ( $30 \pm 6$  нм) в зависимости от pH и содержания ПВС-1-3 в растворе ( $[MnO_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $20^\circ C$ )**

| pH   | Чистый золь         | Золь $MnO_2$ с малыми добавками ПВС |                     |                      |                     |
|------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|      |                     | $C_{ПВС} = 0,01$ г/л                | $C_{ПВС} = 0,1$ г/л | $C_{ПВС} = 0,5$ г/л  | $C_{ПВС} = 2,0$ г/л |
| 6,1  | $8,0 \cdot 10^{-4}$ | $4,1 \cdot 10^{-4}$                 | $4,0 \cdot 10^{-4}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$  | $3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 8,9  | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-4}$                 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | $4,01 \cdot 10^{-4}$ | $3,5 \cdot 10^{-4}$ |
| 10,2 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $4,8 \cdot 10^{-4}$                 | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | $2,8 \cdot 10^{-4}$  | $1,1 \cdot 10^{-1}$ |
| 12,0 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $2,9 \cdot 10^{-4}$                 | $9,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$  | $1 \cdot 10^{-5}$   |

Несмотря на стремление на начальном этапе реакции разложения  $H_2O_2$  в чистых золях [11] к нулевому порядку по пероксиду, он близок к единице: в это время восстанавливается часть поверхностного слоя частиц  $MnO_2$ , и по этому компоненту порядок реакции отличен от нуля, то есть полный порядок реакции находится в пределах от 1 до 2. Когда реакция выходит на стационарный уровень, концентрация  $H_2O_2$  перестает существенно влиять на скорость реакции, порядок по  $MnO_2$  стремится к единице. При этом, из-за гидродинамических особенностей формирования пузырьков константа скорости реакции снижается. Именно эту константу скорости следует рассматривать (ср. рис.4 и табл.1) как критерий эффективности распада  $H_2O_2$  (также потому, что ее проще получить из волюмометрических измерений).

Влияние полимерных слоев на частицах золя  $MnO_2$  можно охарактеризовать как диффузионно препятствующее проникновению  $H_2O_2$  к центрам распада, вследствие чего лимитирует адсорбционная стадия. Это подтверждает низкая чувствительность скорости реакции к изменению температуры и повышенная – к перемешиванию. Эффективность выделения кислорода при распаде  $H_2O_2$  в чистых золях при  $pH > 9$  и, по-видимому, окисление ПВС в этих условиях резко снижаются, что позволяет говорить о стремлении ПВС и  $H_2O_2$  адсорбироваться на одних и тех же центрах [8]. Динамика падения эффективности распада в этих случаях должна зависеть от заполнения поверхности катализатора адсорбированными звеньями полимера. В соответствии с

Оптическая плотность

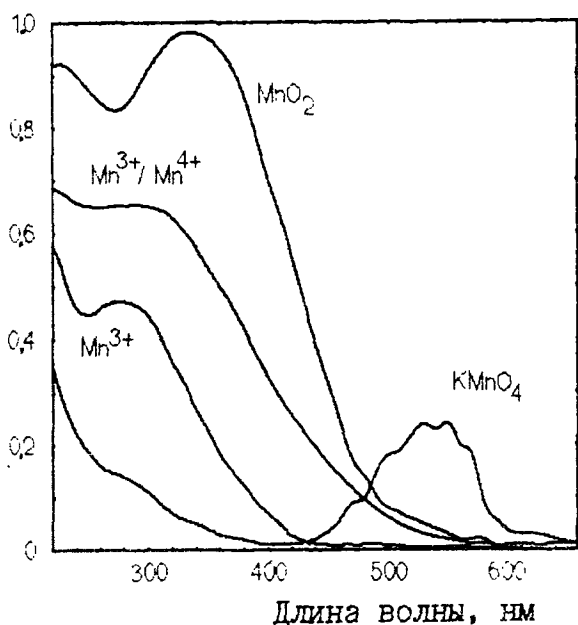


Рис.1. Характерные спектры поглощения компонентов изучаемой системы (рН 8,0).

$[\text{MnO}_2] \times 10^4$ , моль/л

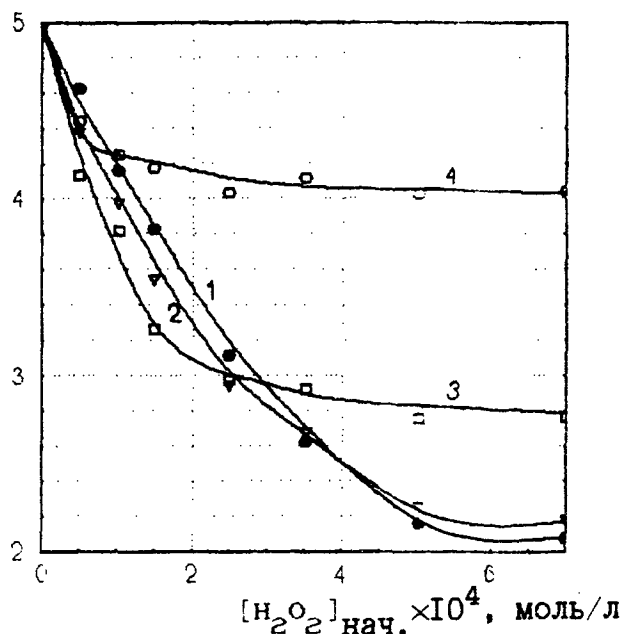


Рис.2. Снижение  $[\text{MnO}_2]$  в реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$  для различных рН среды: 1) 6,1; 2) 7,4; 3) 8,9; 4) 10,2.

рН

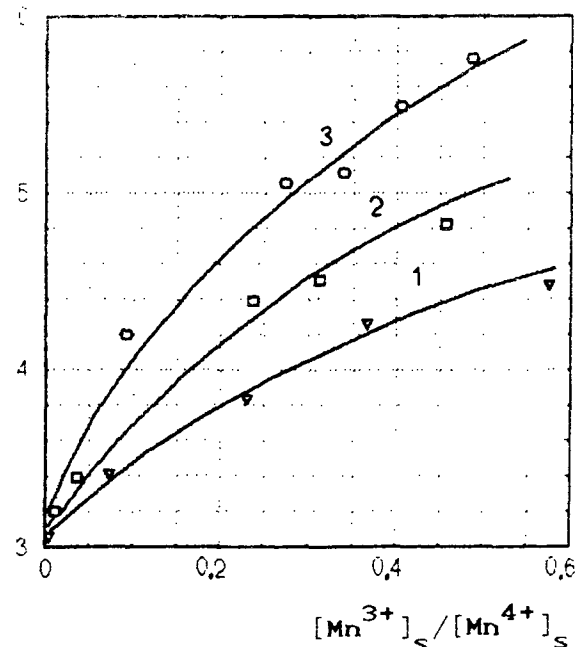


Рис.3. Зависимость рН ТНЗ золей  $\text{MnO}_2$  от поверхностного соотношения  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ; для фракций частиц 1) 25 нм; 2) 40 нм; 3) 60 нм.

$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \times 10^6$ , моль/л

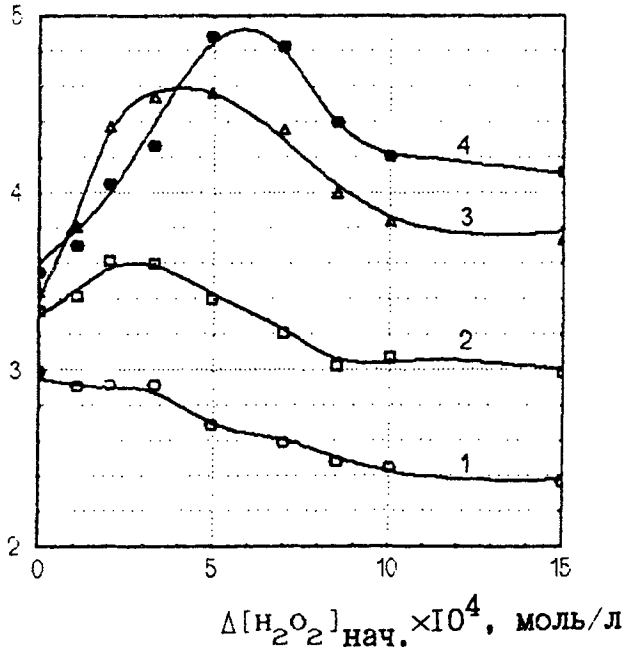


Рис.4. Зависимости начальных скоростей распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  от восстановленности  $\text{MnO}_2$  (разные  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{нач.}}$ ) от исходных значений рН — см. рис.2.

расчетами параметров адсорбционных слоев ПВС [8], адсорбция единичного сегмента ПВС может осуществляться за счет электроно-акцепторных уровней  $MnO_2$  и водородных мостиков координационно связанной с ПВС воды. Геометрические несоответствия параметров решетки  $MnO_2$  и цепи обуславливают их близкий контакт лишь в одной точке. Возникающая при этом достаточно жесткая структура определяет наличие четкой пространственной ориентации концов адсорбированного сегмента и, по-видимому, маскируя целый набор каталитически активных центров на поверхности, блокирует его для подхода молекул  $H_2O_2$ , либо значительно снижает для них коэффициент диффузии. Данные о более слабом влиянии описанных эффектов для растворов с pH 5-7 позволяют говорить не только об общем снижении адсорбции ПВС [8], но и о вероятном уменьшении степени заполнения поверхности элементарными звеньями полимера, что открывает дополнительные активные центры распада  $H_2O_2$ .

#### 4. Выводы.

С учетом корреляции между скоростью гетерогенно-каталитического распада  $H_2O_2$  и величиной адсорбции ПВС на поверхности катализатора предложен способ определения доли каталитически активных центров частиц золя, блокированных звеньями полимера, то есть вычисления степени заполнения поверхности полимером.

#### Литература.

1. Шехобалова В.И. // Ж. физ. химии. - 1986. - Т.60, № 4. - С. 961.
2. Lume-Pereira C., Baral S., Henglein A., Janata E. // J. Phys. Chem. - 1985. - V.89, № 26. - P.5772.
3. Kremer M.L. // J. Chem. Faraday Trans. Pt.1 - 1988. - V.84. № 11. - P. 4145.
4. Дяков В.Е., Пурмаль А.П., Травин С.О. // Хим. физика. - 1989. - Т.8, № 5. С. 670.
5. Graedel T.E., Mandich M.L., Weschter C.J. // J. Geophys. Res. - 1986. - D.91, № 4. - P.5205.
6. Baral S., Lume-Pereira C., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. - 1985. - V.89, № 26. - P. 5778.
7. Костык С.В., Першина Е.Д., Грошенко Н.А. // Ученые записки Симферопольского госуд. ун-та. - 1997. - № 4 (43). - С. 97.
8. Костык С.В., Першина Е.Д., Грошенко Н.А. // этот сборник.
9. Садыков В.А., Цырульников П.Г. // Кинет. и катализ. - 1977. - Т.28, № 1. - С.137.
10. Костык С.В. Адсорбция и окисление поливинилового спирта в водных золях диоксида марганца: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. - 1998. - 16 с.
11. Razouk R.I., Habashy G.M., Kelada N.Ph. // J. Catal. - 1972. - V.25. - P.183.