

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Химико-технологический институт
Кафедра физической и коллоидной химии

На правах рукописи

Козлова Марина Михайловна

**КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Екатеринбург – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Жидкие радиоактивные отходы атомных электростанций	11
1.1.1 Источники жидких радиоактивных отходов и их классификация	12
1.1.2 Использование ионообменных смол в процессах очистки жидких радиоактивных отходов на атомных электростанциях	15
1.1.3 Проблема утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций и способы их переработки	16
1.1.4 Перспективные окислительные методы переработки на основе процесса Фентона	25
1.2 Характеристика ионообменных смол и их типы	33
1.2.1 Структура и строение ионообменных смол	33
1.2.2 Основные физико-химические и функциональные свойства ионообменных смол	35
1.3 Особенности химической кинетики гетерогенных процессов	38
1.3.1 Кинетические теории	38
1.3.2 Кинетика гетерогенных химических реакций	40
Выводы по главе 1	42
Глава 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Используемые реактивы и оборудование	43
2.2 Методика исследования окислительной деструкции ионообменных смол	43
2.3 Определение относительной потери массы ионообменных смол	44
2.4 Методика выпаривания водно-органического раствора	45
2.5 Определение удельной площади поверхности гранул ионообменных смол	45
2.6 Электронно-микроскопические исследования микроструктуры гранул ионообменных смол	46
2.7 Инфракрасная спектроскопия ионообменных смол	46
2.8 Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов окислительного разложения ионообменных смол	46
Глава 3 КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАТИОНИТА КУ-2×8 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА	47
3.1 Особенности строения ионообменных смол и пероксида водорода	47
3.1.1 Характеристика объектов исследования: катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8	47
3.1.2 Структура и физико-химические свойства пероксида водорода	50
3.2 Бескаталитическая окислительная деструкция катионита КУ-2×8	51
3.2.1 Влияние концентрации пероксида водорода на процесс окисления катионита КУ-2×8	51
3.2.2 Влияние температуры процесса на скорость окисления катионита КУ-2×8	53
3.3 Каталитическое окислительное разложение катионита КУ-2×8	55
3.3.1 Влияние концентрации пероксида водорода на процесс каталитического разложения катионита КУ-2×8	55
3.3.2 Влияние концентрации и природы катализатора на процесс окисления катионита КУ-2×8	56
3.3.3 Кинетика окисления катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры процесса	59
3.3.4 Влияние концентрации катализатора и температуры на процесс окисления катионита КУ-2×8 с предварительной сорбцией железа(II)	62

3.3.5	Анализ параметров процесса разложения катионита КУ-2×8	65
3.4	Выбор расчетного кинетического уравнения процесса разложения ионитов пероксидом водорода	67
3.4.1	Кинетические параметры процесса бескаталитического разложения катионита КУ-2×8	72
3.4.2	Константа скорости и энергия активации процесса окисления катионита КУ-2×8 в присутствии каталитической добавки CuSO_4	74
3.4.3	Кинетические параметры процесса окисления катионита КУ-2×8 в присутствии каталитических добавок $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4	76
3.4.4	Константа скорости и энергия активации процесса окисления катионита КУ-2×8 с предварительной сорбцией железа(II)	81
3.5	Морфология гранул катионита КУ-2×8 при бескаталитическом и каталитическом окислении пероксидом водорода	83
3.6	Инфракрасная спектроскопия образцов катионита КУ-2×8 в процессе его окислительной деструкции	87
	Выводы по главе 3	91
Глава 4	ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АНИОНИТА АВ-17×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА	92
4.1	Каталитическое разложение анионита АВ-17×8	92
4.1.1	Влияние концентрации и природы катализатора на процесс окисления анионита АВ-17×8	92
4.1.2	Влияние температуры на процесс окисления анионита АВ-17×8	95
4.1.3	Анализ параметров процесса разложения анионита АВ-17×8	97
4.2	Исследование микроструктуры окисленного анионита АВ-17×8	98
4.3	Инфракрасная спектроскопия образцов анионита АВ-17×8 в процессе каталитического окисления	99
4.4	Кинетические параметры процесса окисления анионита АВ-17×8 в присутствии каталитической добавки FeSO_4	101
4.5	Константа скорости и энергия активации процесса окисления анионита АВ-17×8 в присутствии каталитических добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4	103
	Выводы по главе 4	107
Глава 5	АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИОНИТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА	108
5.1	Основные физико-химические закономерности окислительной деструкции ионообменных смол с использованием водного раствора пероксида водорода	108
5.2	Состав продуктов бескаталитического и каталитического окисления катионита КУ-2×8	110
5.3	Состав конечных продуктов каталитического разложения анионита АВ-17×8	114
5.4	Механизм окислительной деструкции ионообменных смол с использованием процесса Фентона	117
5.5	Разработка реактора для решения проблемы масштабирования параметров процесса	123
5.6	Перспективы микробиологической утилизации продуктов деструкции ионообменных смол	125
	Выводы по главе 5	125
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Разработка технологии утилизации малоактивных отработанных ионообменных смол является одной из важнейших нерешенных задач в атомной энергетике. Ежегодно на атомных электростанциях накапливается до 30 тыс. м³ отработанных ионообменных смол. Такой ежегодный прирост неизбежно приведет к созданию в будущем серьезных экологических проблем. Наиболее широко в различных технологических процессах на отечественных АЭС применяют универсальный катионит КУ-2×8 и анионит АВ-17×8. После достижения смолами определенного (сравнительно низкого) уровня активности их направляют на хранение, которое требует тщательного контроля, высоких затрат и наличия сложной технологической инфраструктуры, так как вследствие радиолиза воды в смоле может происходить образование ряда пожаро- и взрывоопасных продуктов.

В настоящее время для утилизации отработанных ионообменных смол применяют такие традиционные способы, как цементирование, остекловывание, сжигание, пиролиз, термовакуумную сушку, окисление в сверхкритических условиях. Однако перечисленные способы являются высокочрезвычайными и имеют ряд серьезных недостатков, главным из которых для большинства из них является, сохранение возможности радиолиза оставшейся в порах смолы воды. Помимо этого, наряду со сложностью технологического процесса существуют затруднения с транспортировкой и хранением отходов.

Перспективным решением указанной проблемы может быть использование способов переработки на основе химического окисления. В качестве эффективного метода уменьшения объема ионообменных смол представляет интерес процесс Фентона, который позволяет перевести их в жидкую фазу с получением достаточно простых конечных продуктов и в последующем незначительного количества твердой фазы. Процесс Фентона основан на окислении органических соединений при действии на них пероксида водорода в присутствии каталитических добавок. В качестве последних используют соли переходных металлов: железа(II и III), меди(II). Характерной особенностью процесса Фентона является генерирование в системе свободных гидроксильных радикалов •ОН, которые имеют высокий окислительный потенциал (2.80 В) и обладают минимальной селективностью к различным органическим веществам.

Ранее с использованием процесса Фентона был выполнен ряд предварительных исследований разложения ионитов некоторых зарубежных марок: Amberjet, Amberlite, Hydrolite, Purolite. Однако комплексных кинетических исследований по окислительному

разложению ионообменных смол с применением процесса Фентона, в том числе смол отечественного производства до настоящего времени не проводилось.

Цели и задачи. Настоящая работа направлена на выявление кинетических и физико-химических закономерностей окислительного разложения ионообменных смол на примере сульфокислотного катионита КУ-2×8 и сильноосновного анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода, исследование морфологии, состава и конечных продуктов деструкции.

Поставленная цель достигалась решением следующих взаимосвязанных задач:

- установить основные условия окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода при использовании различных каталитических добавок: солей FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;
- провести сравнительный анализ и выбор кинетического уравнения гетерогенной реакции окислительного разложения матриц ионообменных смол раствором пероксида водорода с определением основных кинетических параметров процесса;
- сформулировать основные кинетические закономерности деструкции исследуемых ионообменных смол с использованием процесса Фентона;
- исследовать морфологию, состав ионообменных смол при их окислении и идентифицировать продукты деструкции;
- предложить механизм окислительного разложения исследуемых ионообменных смол с использованием процесса Фентона;

Объекты исследования: образцы катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8, окисленные пероксидом водорода в присутствии различных каталитических добавок солей железа(II и III) и меди(II), а также продукты их разложения.

Предмет исследования: совокупность кинетических параметров процесса, микроструктура, результаты ИК-спектроскопии и состав продуктов окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8.

Научная новизна

1. Впервые проведены комплексные кинетические исследования бескаталитического и каталитического окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода с определением параметров процесса. Установлено, что природа процесса окислительной деструкции смол является гетерогенно-каталитической и удовлетворительно описывается кинетической моделью на основе уравнения сжимающейся сферы Грея-Веддингтона.

2. Установлено повышение эффективной константы скорости процесса бескаталитического разложения катионита с увеличением температуры от 348 до 368 К на

порядок (до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). Наиболее эффективно протекание процесса бескаталитической деструкции катионита наблюдается при концентрации пероксида водорода 20 об.% и температуре 368 К при полном разложении смолы в течение 240 мин. Эффективная константа скорости каталитического разложения катионита возрастает с 0.90×10^{-4} до $5.08 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$ с увеличением температуры в диапазоне 323 – 353 К. Значения кажущейся энергии активации процесса бескаталитического (114.0 – 83.3 кДж/моль) и каталитического (96.7 – 51.8 кДж/моль) разложения катионита в присутствии 0.001 – 0.005 М добавок CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 соответствуют кинетической области реагирования. Каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$.

3. Полученные результаты окислительного разложения катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода с использованием предварительной сорбции железа(II), продемонстрировали возможность проведения процесса в диапазоне более низких температур: 313 – 323 К. Установлено, что при 323 К эффективная константа скорости процесса при предварительной сорбции железа(II) возрастает в 11 раз (с 4.10×10^{-3} до $4.42 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) при снижении значений кажущейся энергии активации процесса разложения катионита с увеличением сорбируемости железа(II) с 87.4 до 40.3 кДж/моль.

4. Установлено, что бескаталитического разложения анионита АВ-17×8 пероксидом водорода не происходит даже при температуре 368 К. Значения эффективной константы скорости процесса при введении добавок FeSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 в количестве 0.001 – 0.005 моль/л возрастают в 193 раза (с 1.4×10^{-4} до $2.71 \times 10^{-2} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) по мере повышения температуры от 323 до 348 К. Значения кажущейся энергии активации разложения анионита составляют при этом 283.4 – 97.9 кДж/моль. Использованные каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

5. Установлено влияние природы и концентрации каталитических добавок солей железа(II и III) и меди(II) на процесс окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8. Так процесс каталитической деструкции катионита протекает наиболее эффективно в присутствии 0.005 моль/л сульфата железа(II), обеспечивая полное растворение смолы при 348 К в течение 30 мин. Предварительная сорбция железа (II) ускоряет этот процесс при снижении его температуры. В свою очередь окислительная деструкция анионита протекает наиболее эффективно в присутствии 0.005 моль/л сульфата меди(II) при 348 К, обеспечивая его полное растворение в течение 20 мин.

6. С использованием методов электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и БЭТ выявлено изменение формы и размера гранул КУ-2×8 и АВ-17×8 в процессе окисления, определена удельная поверхность и места разрывов характерных связей в полимерной

матрице. Методом газовой хроматографии масс-спектрометрии выявлен базовый состав продуктов деструкции исследованных ионообменных смол, среди которых выделяются соединения класса алканов: генэйкозан, гексатриаконтан и тетратетраконтан.

7. В работе предложен вероятный механизм окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 с использованием процесса Фентона.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлены основные физико-химические закономерности процесса окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 с определением температурных и концентрационных условий его проведения при варьировании содержания пероксида водорода и добавок солей железа (II), (III) и меди (II) с выбором наиболее эффективной из них.

2. Определены условия полного разложения сульфокислотного катионита КУ-2×8 и высокоосновного анионита АВ-17×8 в растворах пероксида водорода в зависимости от задаваемых температурных и концентрационных условий.

3. Установлена роль и эффективность каталитических добавок солей железа (II), (III) и меди (II) в диапазоне 0.001 – 0.005 моль/л, обеспечивающих сокращение времени полного разложения КУ-2×8 до 45 – 20 мин, а анионита АВ-17×8 до 25 мин.

4. Результаты исследования представляют собой теоретическую базу для разработки экономически эффективной химической технологии утилизации отработанных ионообменных смол в атомной энергетике, а также могут служить основой для утилизации других сложных органических соединений.

Методология и методы научного исследования. Для достижения поставленных задач в работе использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Разложение катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 проведено путем химического окисления с использованием процесса Фентона. Морфология окисленных гранул ионообменных смол исследована методом электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA. ИК-спектры были записаны на Фурье-спектрометре Bruker Alpha в диапазоне 500 – 4000 см⁻¹. Масс-хроматограммы получены методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с использованием хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 Ultra.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ результатов кинетических исследований окислительного разложения катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 с использованием водного раствора пероксида водорода.

2. Результаты выбора кинетической модели гетерогенного процесса разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода.

3. Результаты исследований морфологии гранул ионообменных смол и водно-органического раствора, полученного в процессе деструкции катионита и анионита.

4. Основные положения механизма окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 с использованием процесса Фентона.

Степень достоверности. Достоверность результатов работы обеспечена методическим уровнем проведения экспериментов, согласованности, воспроизводимости результатов, полученных с применением современных методов исследования, а также апробации работы на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы

Материалы диссертации обсуждались на научно-практической конференции «Ядерные технологии: от исследований к внедрению» (Нижний Новгород, 2019), всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020, 2022), всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2020), международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021, 2022), международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2021, 2023), всероссийской научно-технической конференции молодых исследователей «Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности» (Волгоград, 2023), всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, 2023), международной научно-практической конференции «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика» (Екатеринбург, 2020, 2023), международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021–2023), российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2019, 2022, 2023, 2024), международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2019–2023).

Личный вклад автора. Соискателем собраны, систематизированы и проанализированы литературные данные по теме диссертации. Основной объем работ по кинетическим исследованиям, обработке и интерпретации результатов выполнен при непосредственном участии автора. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций осуществлялась совместно с научным руководителем д.х.н., профессором

Марковым В.Ф. и соавторами работ. Исследования сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании УЦКП «"Современные нанотехнологии" УрФУ», ИК спектроскопия и газовая хроматография-масс-спектрометрия Ельцовым О.С. (к.х.н., лаборатория комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 4 статьи размещены в базе данных Scopus, из которых 2 статьи – в базе данных Web of Science, а также 11 тезисов докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций. Получен патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 166 наименований. Работа изложена на 143 страницах, содержит 46 рисунков и 17 таблиц.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Ионообменные технологии используют для решения широкого диапазона научных и практических задач [1]. Одной из масштабных областей применения процессов ионного обмена является водоподготовка и очистка загрязненных сточных вод на атомных электростанциях (АЭС). Благодаря простоте и высокой эффективности группового или отдельного извлечения изотопов и радиоактивных элементов ионообменные технологии заняли лидирующие позиции на предприятиях Росатома [2, 3]. На АЭС для данной цели наибольшее распространение получили синтетические ионообменные смолы (ИОС) на основе сополимеров стирола и дивинилбензола. Ведущая роль среди них принадлежит сильнокислотному сульфокатиониту КУ-2×8 и сильноосновному аниониту АВ-17×8. Им присущи высокая обменная емкость, механическая прочность и химическая инертность [4]. Благодаря своим физико-химическим и функциональным свойствам указанные смолы широко применяют для очистки, в том числе и от радиоактивных загрязнений различных промывных растворов, теплоносителя, стоков технологического характера на предприятиях атомной энергетики. Появление радионуклидов в водных средах вызвано процессами деления ядер радиоактивных элементов и активации нейтронами различных материалов, примесями и химическими добавками в теплоносителе. По завершении цикла эксплуатации ионообменных смол образуются пульпы отработанных ионитов, которые являются источником радиоактивности и отнесены на АЭС к малоактивным жидким радиоактивным отходам (РАО), которые требуют своей утилизации [5].

До недавнего времени практика обращения с жидкими радиоактивными отходами состояла в их долговременном хранении в специальных емкостях на площадках АЭС. Однако такое хранение отработанных ионообменных смол рассматривается в настоящее время как временная мера, ввиду отсутствия эффективной технологии их кондиционирования и утилизации. Использование традиционных общепринятых методов утилизации, таких как цементирование или битумизация, приводит к существенному увеличению первоначального объема отходов. Для дальнейшего развития атомной энергетики необходима разработка и реализация целостной системы обращения с отработанными смолами, которая включает как методы их предварительной обработки, переработки, кондиционирования, хранения, транспортировки, так и окончательного захоронения. При этом в зависимости от изотопного состава радиоактивных отходов захоронение может проходить как в приповерхностных объектах, так и в глубоких геологических формациях [5].

Одной из стратегий эффективной переработки отработанных ионообменных смол, имеющих органическую природу, может быть применение перспективных окислительных процессов, основанных на генерации в системе реакционно способных гидроксильных радикалов. К их числу относят, в частности, процесс Фентона, основанный на окислительной деструкции органических соединений под действием пероксида водорода [6]. Разработка и внедрение эффективной технологии переработки отработанных ионообменных смол позволит снизить экономические издержки их утилизации и в целом оптимизировать эксплуатационные расходы, что в перспективе будет способствовать развитию атомной отрасли.

1.1 Жидкие радиоактивные отходы атомных электростанций

В соответствии с Федеральным законом № 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии» радиоактивные отходы АЭС представляют собой вещества, материалы, оборудование, биологические объекты, радиоизотопные источники, загрязненные объекты внешней среды, содержание радионуклидов в которых превышает уровни, установленные действующими нормами радиационной безопасности. В России работы по обращению с РАО регламентируются Федеральным законом № 190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами...» [7 – 9].

Источниками радиоактивных отходов АЭС являются процессы деления ядер топлива и активации нейтронами различных материалов, продукты коррозии конструкционных материалов, примеси и химические добавки в теплоносителе, ядра самого топлива, воздух приреакторных помещений. Продукты деления образуются в ядерных реакторах в процессе деления ^{235}U и ^{239}Pu и представляют собой долгоживущие радионуклиды ^3H , ^{85}Kr , ^{90}Sr , ^{137}Cs . В процессе активации нейтронами образуются продукты коррозии, в составе которых имеются такие радионуклиды, как ^{51}Cr , ^{57}Mn , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{65}Zn и ^{94}Nb . При активации примесей генерируются следующие радионуклиды: ^{24}Na , ^{27}Mg , ^{45}Ca , ^{49}Ca , ^{31}Si , ^{37}S , ^{38}Cl . Для поддержания реактивности и химического равновесия воды вводят добавки в теплоноситель первого контура в виде борной кислоты и гидроксида лития. В результате в реакторе генерируется и накапливается тритий. С этой целью для снижения дозовых нагрузок теплоноситель первого контура периодически меняют, в результате чего объемы радиоактивных отходов возрастают [7, 10, 11].

Наибольшую долю в объемах РАО занимают жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), которым в процессе эксплуатации уделяют первостепенное внимание.

1.1.1 Источники жидких радиоактивных отходов и их классификация

Жидкие РАО представляют собой не подлежащие дальнейшему использованию неорганические и органические жидкости, пульпы и шламы, которые образуются на АЭС при переработке загрязненных радионуклидами водных сред. Жидкие отходы считают радиоактивными, если содержание радионуклидов в них превышает допустимую концентрацию радионуклидов в питьевой воде, а при наличии смеси радионуклидов, если сумма отношений их концентраций к соответствующей допустимой концентрации превышает единицу [10]. Пульпы ионообменных смол, исходя из приведенного определения, также относят к категории жидких радиоактивных отходов.

Жидкие РАО в зависимости от физических и химических свойств подразделяют на [11 – 13]:

- гомогенные (водные или органические растворы);
- гетерогенные (пульпы, в том числе пульпы ионообменных смол, эмульсии);
- малосолевые и высокосолевые водные растворы.

По удельной активности и радионуклидному составу ЖРО разделяют на три категории (таблица 1.1) [11, 13, 14]. Если по приведенным характеристикам радионуклидов радиоактивные отходы относят к разным категориям, для них устанавливают наиболее высокую из полученных значений категорию. К категории низкоактивных РАО относят около 98% ЖРО, 2% составляют долю среднеактивных и менее 0.01% – высокоактивных.

Таблица 1.1 – Классификация жидких радиоактивных отходов

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	Бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	Альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Приведенная классификация близка к рекомендациям Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ), согласно которой жидкие отходы по уровню активности подразделяют на шесть классов [15, 16]:

1. освобожденные отходы (освобождение, вывод из-под контроля);
2. очень короткоживущие отходы (хранение с целью распада);
3. очень низкоактивные отходы (захоронение в траншеях с земляной засыпкой);
4. низкоактивные отходы (приповерхностное захоронение);
5. среднеактивные отходы (захоронение на средней глубине);
6. высокоактивные отходы (глубокое геологическое захоронение).

Основным источником радиоактивных отходов на АЭС является реакторный контур, который отводит тепло от активной зоны реактора. Образование радионуклидов в нем происходит за счет активации самого теплоносителя в нейтронном потоке в активной зоне реактора, естественных примесей и продуктов коррозии конструкционных материалов, а также при попадании в контур продуктов деления в процессе разгерметизации оболочек ТВЭЛов. Наведенной активностью обладает и теплоноситель технологических систем, циркулирующих в нейтронном поле. Затем радионуклиды первого контура попадают в теплоноситель второго или вспомогательных систем при течах в теплообменных аппаратах, в помещения при ремонтах оборудования, на одежду работающих [17].

Активность теплоносителя связана со следующими основными нуклидами [12, 13]: ^{24}Na , ^{31}Si , ^{38}Cl , ^{42}K , ^{45}Ca , которые за исключением натрия являются β -излучателями. Активность естественных примесей в воде составляет около 10^6 Бк/кг. Продукты коррозии конструкционных материалов имеют активность $10^4 - 10^5$ Бк/кг и характеризуются радионуклидами ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{63}Zn .

Основными источниками жидких РАО на АЭС являются [7, 9, 11, 13]: продувочная вода реакторного контура, организованные протечки контура, вода бассейнов выдержки и перегрузки, вода опорожнения реакторных петель, дезактивационные растворы, продувочная вода парогенераторов, трапные воды, обмывочные воды, конденсат турбин и греющего пара, регенерационные воды, промывочные воды, фильтрат из хранилища ЖРО, деконтат, воды спецпрачечных и душевых.

Для обеспечения радиационной безопасности АЭС жидкие радиоактивные отходы не должны попадать в окружающую среду и сбрасываться в обычные канализационные системы и водоемы. Основные этапы обращения с РАО приведены на рисунке 1.1.

Жизненный цикл радиоактивных отходов состоит из следующих этапов. Предварительная обработка охватывает операции, предшествующие переработке отходов: сбор, сортировка, изменение химического состава, дезактивация. Переработка радиоактивных отходов включает операции, направленные на повышение безопасности и экономических показателей путем изменения характеристик отходов (уменьшение объема,

удаление радионуклидов, изменение физического и химического состава). Кондиционирование охватывает операции по изготовлению упаковки отходов и включает иммобилизацию, помещение отходов в контейнеры и обеспечение дополнительной наружной оболочки. Хранение радиоактивных отходов предполагает их локализацию, изоляцию и наблюдение за их состоянием. При транспортировке отходы перемещаются из одного места в другое с помощью грузовиков, танкеров или барж. Захоронение предусматривает окончательное размещение отходов в соответствующее хранилище без намерения их последующего извлечения [15, 18].

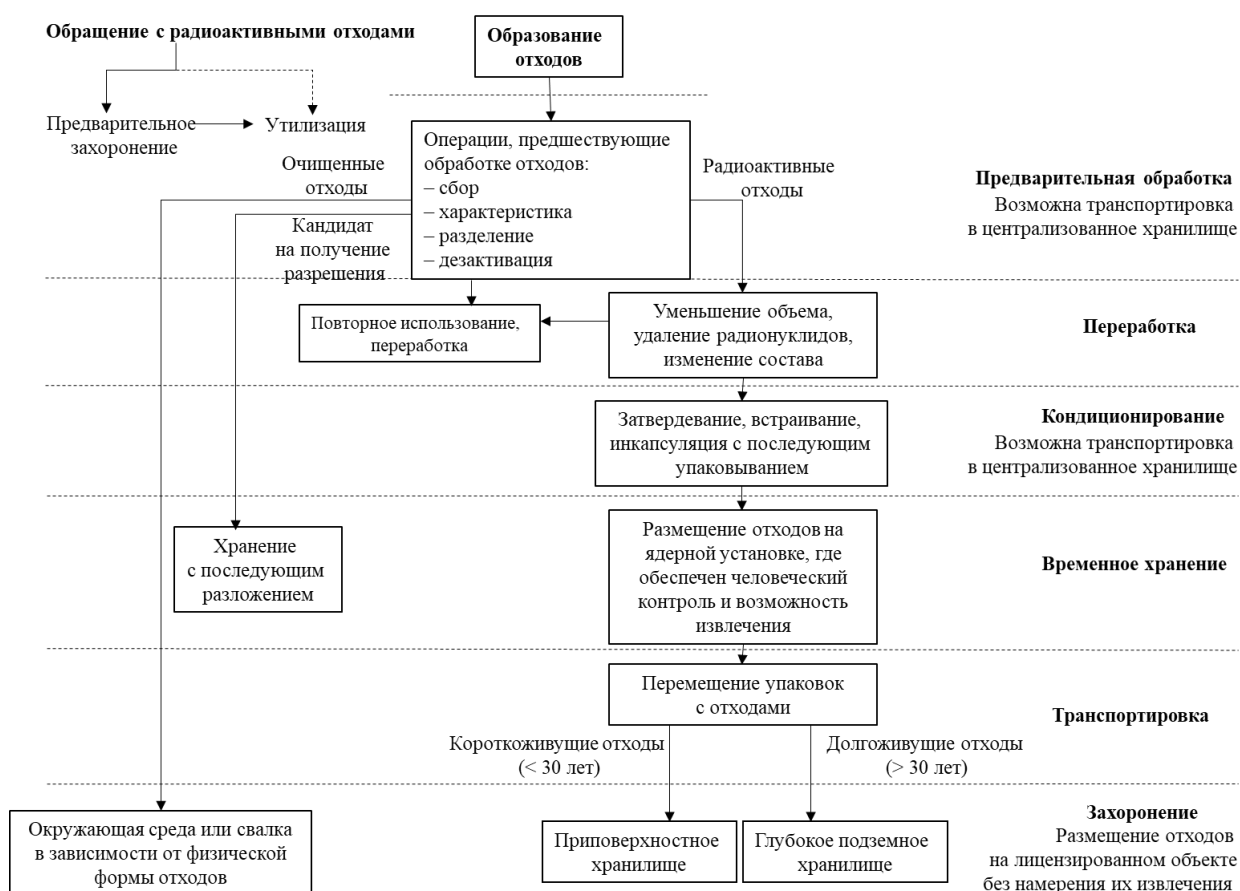


Рисунок 1.1 – Основные этапы обращения с радиоактивными отходами

Таким образом, для достижения общей цели безопасного обращения с РАО отдельные стадии должны быть взаимодополняющими и совместимыми друг с другом. Ни один этап не должен исключать последующие этапы по обращению с отходами.

1.1.2 Использование ионообменных смол в процессах очистки жидких радиоактивных отходов на атомных электростанциях

Технологический процесс на АЭС всегда сопровождается образованием жидких радиоактивных отходов. Наибольшее значение среди долгоживущих радионуклидов, характеризующих радиоактивность ЖРО, имеют изотопы ^{137}Cs (период полураспада $T_{1/2} = 30.17$ года), ^{134}Cs ($T_{1/2} = 2.06$ года), ^{60}Co ($T_{1/2} = 5.27$ года) и менее значимыми являются изотопы ^{90}Sr ($T_{1/2} = 30$ лет), ^{54}Mn ($T_{1/2} = 312.3$ сут) [18]. Перспективным методом очистки ЖРО является использование ионоселективных сорбентов, которые обладая высокой радиационной стойкостью относительно прочно фиксируют радионуклиды. Дезактивацию радиоактивных вод чаще всего проводят методом фильтрации через слои ионообменных смол. С целью снижения активности реакторной воды и поддержания заданного водно-химического режима теплоносителя часть его направляется на систему спецводоочистки (СВО) [11, 12].

На АЭС предусмотрено несколько установок СВО, которые обслуживают конкретный блок или станцию в целом. В процессе эксплуатации энергоблока с водородным реактором (ВВЭР-1000) для переработки жидких РАО система СВО включает следующие виды водоочистки [11, 19]:

1. Система СВО-1 предназначена для очистки теплоносителя первого контура от продуктов коррозии конструкционных материалов.
2. Система СВО-2 необходима для снижения концентрации хлоридов в теплоносителе в процессе разогрева первого контура, для очистки теплоносителя при изменении концентрации борной кислоты, а также очистки организованных протечек контура.
3. Система СВО-3 используется для очистки трапных вод, дезактивационных растворов, регенерационных вод.
4. Система СВО-4 необходима для очистки вод бассейна выдержки отработавшего ядерного топлива и вод баков запаса раствора борной кислоты.
5. Система СВО-5 предназначена для очистки продувочных и дренажных вод парогенераторов, поддерживает требуемый водно-химический режим второго контура по продуктам коррозии и растворенным примесям.
6. Система СВО-6 используется для сбора и переработки борсодержащих вод.
7. Система СВО-7 предназначена для очистки вод спецпрачечной и душевых.

Таким образом, энергоблок с реактором ВВЭР включает четыре замкнутых контура сбора и переработки первичных ЖРО: продувочных и дренажных вод парогенераторов, вод

организованных протечек, борсодержащих вод и трапных вод, в частности вод спецпрачечной.

В системах СВО на отечественных АЭС в качестве фильтрующих материалов применяют, как правило, сильнокислотный катионит марки КУ-2×8 и анионит марки АВ-17×8 [20]. При прохождении через слой ионообменных смол содержащиеся в технологической среде ионы задерживаются на функциональных группах смолы и удаляются из раствора. При очистке технологических растворов ионообменными смолами задерживаются продукты деления (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr), а также коррозионно-активные радионуклиды (^{58}Co , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{65}Zn) [21, 22]. В результате конечными продуктами водоочистки на АЭС, поступающими в хранилище ЖРО, наряду с кубовыми остатками, дезактивирующими растворами, растворами кислотных промывок оборудования, регенерационными растворами являются отработанные ионообменные смолы, которые в ходе исчерпания их обменной емкости не регенерируют, чтобы исключить еще большего количества жидких радиоактивных отходов. Однако срок эксплуатации смол не всегда совпадает с истощением их обменной емкости. Как правило, потребность в свежей засыпке возникает вследствие забивания фильтра нерастворимыми примесями или из-за высокой удельной активности смол. Затем ионообменные смолы с сорбированными нуклидами направляют на хранение в емкости ЖРО под слоем воды. Так формируется на АЭС один из серьезных источников гетерогенных отходов – пульпы отработанных ионообменных смол, характеризующиеся удельной активностью $10^7 - 10^9$ Бк/м³ [20, 23]. Итак, с проблемой обезвреживания ЖРО неразрывно связана проблема утилизации отработанных ионообменных смол, которые после использования являются источником вторичного радиоактивного излучения.

1.1.3 Проблема утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций и способы их переработки

В настоящее время вопрос обращения с отработанными ионообменными смолами (ИОС) является одной из экологически важных, однако неэффективно решаемых проблем на предприятиях атомной энергетики. Так суммарный объем пульпы, отработанных ИОС с перлитом, накопленный на российских АЭС, составляет около 30 тыс. м³. Учитывая темпы развития ядерной энергетики, можно предположить, что за текущие десять лет объем накопленных отработанных ИОС многократно увеличится, а их активность возрастет до 10^{19} Бк [20, 23, 24].

Можно выделить следующие проблемы, связанные со сложностью утилизации отработанных ионообменных смол [24, 25]:

- отработанные ионообменные смолы не подлежат утилизации при условии содержания воды более 50 %;

- ионообменные смолы содержат в составе органические вещества, вследствие чего необходимо оценивать технологию по параметрам возгораемости, огнестойкости и газообразования, вызванного радиолитическим и химическим воздействием;

- ионообменные смолы загрязнены маслами, что вызывает блокировку их зерна и ограничение доступа дезактивирующих реагентов к функциональным группам смол.

Хранение отработанных ионообменных смол представляет значительную опасность для окружающей среды, так как с течением времени при выделении тепла вследствие распада накопившихся радионуклидов в их структуре происходят химические изменения – деградация функциональных групп и матрицы. Поэтому необходимо тщательно следить за состоянием мест их хранения. К тому же хранение ЖРО в металлических емкостях в виде пульпы является дорогостоящим мероприятием. Так при расчетном сроке контролируемого хранения в 300 лет затраты по его технологическому обеспечению становятся исключительно высокими.

Обеспечить снижение потенциальной опасности для окружающей среды возможно, организовав переработку отработанных ионообменных смол. Утилизация отработанных ионообменных смол является сложной технологической операцией по сравнению с переработкой других видов РАО. На сегодняшний день проблема утилизации ИОС является весьма актуальной, однако неэффективно решаемой. Характерная особенность ионообменных смол заключается в том, что в отличие от других видов ЖРО они не подлежат концентрированию, поэтому большинство известных способов переработки РАО для них не могут быть применены. К тому же в настоящее время для сокращения количества накопившихся отработанных ионообменных смол применяют технологии утилизации, которые не в состоянии решить проблему, при этом объемы отходов стремительно возрастают. Для надежного и безопасного хранения и уменьшения физического объема ЖРО перспективными путями могут быть [24]:

- упрощение технологии обезвреживания ИОС путем проведения минимального количества процессов в одном технологическом аппарате;

- максимальное уменьшение объема и массы сухого остатка, полученного при разложении ИОС, и конечного продукта, который подлежит длительному захоронению (содержание свободной жидкости в объеме кондиционированного продукта не должно превышать 3 %);

- снижение металлоемкости оборудования и энергетических затрат на проведение технологического процесса;
- повышение требований радиационной и пожарной безопасности при проведении процесса утилизации и обезвреживания ИОС;
- сокращение расхода реагентов, исключение или уменьшение токсичных газообразных выбросов, образующихся при переработке ИОС;
- разработка новых технологических приемов для эффективной утилизации ионообменных смол с целью резкого сокращения их объема.

Отработанные ионообменные смолы относят к категории так называемых проблемных отходов, с отложенным сроком утилизации, поскольку в настоящее время для них практически не существует безопасных и экономически эффективных методов переработки. При необходимости утилизации отработанных радиоактивных смол применяют ряд прямых и косвенных приемов.

1.1.3.1 Традиционные способы утилизации отработанных ионообменных смол путем их иммобилизации

К традиционным способам предварительной обработки и переработки отработанных ионообменных смол относят иммобилизацию и окислительное разложение. Иммобилизация включает методы цементирования, битумизации и остекловывания. Окислительное разложение подразделяют на сжигание, плазменную переработку, окисление в сверхкритических условиях и другие. Рассмотрим эффективность применения каждой технологии для утилизации отработанных ионообменных смол.

При иммобилизации отходы инкапсулируют в инертный материал такой, как цемент, битум или стеклянную матрицу, а затем отправляют в контейнерах (двухсотлитровых стальных бочках) на захоронение. Данные технологии обеспечивают снижение общего объема отходов при максимальном уменьшении возможности утечки радиоактивных ионов в окружающую среду [8, 26, 27].

Цементирование – метод отверждения и кондиционирования, заключающийся во включении твердых и жидких радиоактивных отходов в цементный блок. Цемент является подходящим материалом для затвердевания смол благодаря своим хорошим физическим, химическим и механическим свойствам. Данный метод распространен из-за низкой стоимости, относительно простых технологических операций и надежной иммобилизации радионуклидов. Полученные отвержденные отходы являются пожаробезопасными. Однако недостатками метода являются невысокая механическая прочность конечного продукта,

высокая выщелачиваемость радионуклидов из матрицы и низкая производительность. Также технология цементирования приводит к увеличению исходного объема отходов в 6 – 10 раз. При этом в цементную матрицу может быть включено не более 10 – 25 % отработанных ионообменных смол [24 – 26, 28 – 30].

Исследованию иммобилизации отработанных ионообменных смол методом цементирования посвящен ряд работ [31 – 41]. В одной из них [36] группа авторов изучила отверждение ионообменных смол с использованием связующего алюмината кальция. Для предотвращения разложения катионита, основного продукта гидратации, отвечающего за прочность матрицы, ионообменные смолы перед отверждением обрабатывали раствором нитратов щелочноземельных металлов. Также в процессе цементирования вносили сорбент селективный к цезию, чтобы уменьшить выщелачивание изотопа ^{137}Cs .

Битумизация – метод включения жидких радиоактивных отходов в битумные материалы с образованием затвердевших форм. Процесс состоит из смешения отходов с расплавленным битумом при температуре около 200 °С. Смесь перемешивают некоторое время для удаления остаточной воды, а затем выгружают в бочки для затвердевания. Иммобилизованные формы с битумом имеют хорошие показатели: низкую пористость, низкую скорость выщелачивания радионуклидов, высокую загрузку смолы, устойчивость к химическим веществам. В отличие от цементирования объем отходов практически не увеличивается, так как в процессе битумизации происходит испарение воды. Однако полученные затвердевшие формы имеют невысокую механическую прочность. При этом степень включения ионообменных смол должна быть не более 20 – 30 %. Недостатком метода также является горючесть битума (температура воспламенения 400 °С), вследствие чего битумизацию относят к пожароопасным технологиям [24, 25, 28, 29].

Битумизация ионообменных смол рассмотрена в исследованиях [42, 43]. Так в работе [42] проанализировали состав газовой смеси, выделяющийся при битумизации отработанных смол в условиях высокой температуры. В результате определены следующие соединения: диметил- и триметиламин, n-парафины, изопарафины и ароматические углеводороды.

Омоноличивание (полимерные композиции) является разновидностью битумизации и представляет собой метод включения сухих радиоактивных отходов в магниезиальные вяжущие, природные минералы, вещества фосфатного твердения или отходы, содержащие оксиды металлов. Применяется для отверждения солевых концентратов радиоактивных отходов. Полимерные композиции отличаются низкой скоростью выщелачивания радионуклидов по сравнению с цементными или битумными. При этом относительно высокая производительность метода дает возможность сократить количество вредных

газовых выбросов. Недостатками является высокая стоимость кондиционирования смолы, повышенная температура процесса, а конечные продукты радиационно нестойкие и не выдерживающие ударных нагрузок [24, 25, 28, 29, 35].

Исследованию омоноличивания ионообменных смол посвящена работа [44]. Автор провел термохимическую обработку смол в сернокислой среде при нагревании в три стадии с последующим омоноличиванием полученного сухого продукта вяжущими веществами фосфатного твердения.

Остекловывание – метод отверждения, при котором происходит включение жидких или твердых радиоактивных отходов в матрицу из стекла с образованием стеклоподобных форм. В процессе остекловывания жидкие отходы нагревают, обезвоживают, переводят в порошкообразную форму и смешивают со стеклообразующими добавками. Полученная смесь плавится, охлаждается и затвердевает в контейнере. Стекло характеризуется стойкостью к нагреву и излучению отходов, обеспечивает водостойчивость конечного продукта. Скорость выщелачивания радионуклидов из остеклованных форм на 2 – 3 порядка ниже по сравнению с цементными или битумными матрицами. Происходит сокращение объема отвержденных отходов в 3 – 5 раз. Однако в процессе остекловывания отходов необходимо сложное оборудование, которое работает при температуре до 1500 °С. Кроме того в процессе очистки отходящих газов образуется значительное количество вторичных жидких радиоактивных отходов [7, 13, 24, 29, 45].

В работах [46 – 49] изучена технология остекловывания ионообменных смол. В исследовании [48] изучили совместимость ионообменных смол, легированных цезием и кобальтом, с щелочным боросиликатным стеклом. Установлено, что большинство радионуклидов были иммобилизованы в стекле.

Невозвратные защитные железобетонные контейнеры (НЗК) представляют собой специальные контейнеры, которые используют для хранения и захоронения отвержденных радиоактивных отходов. Контейнеры марки НЗК-150-1.5П применяют для размещения и безопасного длительного хранения в формах контейнерного типа цементированных и битумированных низко- и среднеактивных отходов. Для исключения протекания коррозионных процессов стенки контейнера, толщина которых составляет 150 мм, изнутри покрывают защитным материалом или применяют вставку из металла или полиэтилена высокого давления. Отработанные ионообменные смолы хранят в контейнерах только в обезвоженном виде. Полную изоляцию можно обеспечить, дополнительно используя герметизирующий состав на границе крышка-пробка. Контейнеры изготовлены из высокопрочного и долговечного бетона, что обеспечивает безопасный распад радионуклидов без проникновения ионизирующего излучения в

окружающую среду в процессе стабильного хранения. Габаритные размеры контейнера позволяют разместить четыре двухсотлитровые бочки, что соответствует 1.5 м³ иммобилизованных радиоактивных отходов. Эксплуатационный срок контейнера для захоронения в приповерхностных или подземных сооружениях составляет не менее 300 лет. Долговечность контейнера определяется прежде всего устойчивостью конструкционного материала (бетона) к внешнему воздействию. На долговечность бетона влияют такие факторы, как карбонизация, морозное разрушение, коррозия бетона, воздействие материалов радиоактивных отходов [24, 50 – 54].

Использование невозвратных железобетонных контейнеров для длительного хранения иммобилизованных отработанных ионообменных смол рассмотрено в работах [55 – 57]. Группа авторов [57] разработала опытно-промышленную установку кондиционирования ионообменных смол. В результате выполнено обезвоживание и включение в полимерное связующее 7.5 м³ отработанных смол с получением упаковки на основе контейнера типа НЗК-150-1.5П с металлической вставкой.

1.1.3.2 Способы переработки отработанных ионообменных смол методами разложения

Химическое окисление является эффективным способом переработки смол до операции перевода их в отвержденную форму. В процессе окислительного разложения происходит уменьшение концентрации органической составляющей вещества и получается относительно небольшой твердый остаток, который в дальнейшем может быть переработан.

Сжигание – метод сокращения объема жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности путем их перевода в неорганическую золу, в которой сохраняется от 80 до 95 % нуклидов. Указанный способ характеризуется высоким коэффициентом уменьшения объема горючих ЖРО. В результате процесса сжигания могут быть получены отходы в негорючем состоянии, что обеспечивает их безопасное хранение и захоронение. Однако неполное горение отходов, образование большого количества отходящего газа, содержащего радиоактивные нуклиды, оксиды азота и серы, ограничивают использование сжигания. Оборудование для данного метода в соответствии с требованиями должно быть оснащено изнутри огнеупорными керамическими оболочками и коррозионностойкими материалами (стекловолокно, никель) [25, 27].

Технологии сжигания отработанных ионообменных смол посвящен ряд исследований [58 – 60]. Авторы [58] оптимизировали состав порошкообразного

металлизированного топлива для сжигания смол с получением шлаков, пригодных для включения в керамику на основе фосфата магния. В результате получена керамика с включенными шлаками и изучены ее физико-химические свойства. В работе [60] установили, что в процессе сжигания катионита и анионита выделяется диоксид серы при температуре 320 – 440 °С.

Плазменное сжигание представляет собой метод глубокой термической переработки низко- и среднеактивных отходов в условиях относительно высоких температур (свыше 1500 °С) с разрушением органических веществ до водорода, воды, оксида и диоксида углерода. При этом из оставшихся неорганических веществ формируют остеклованный шлак. В отличие от обычного сжигания плазменная технология характеризуется высокими температурами процесса, полностью замкнутым технологическим циклом и значительно меньшим количеством остаточного продукта. Преимуществами рассматриваемого метода является высокий коэффициент уменьшения объема и образование механически прочного и химически стойкого конечного продукта. Однако в последующем предусмотрен второй этап переработки остатков с использованием методов иммобилизации. Вместе с этим плазменное сжигание характеризуется низкой производительностью и определяется высокими капитальными затратами [24, 61, 62].

Пиролиз – метод термического разложения органических соединений без доступа кислорода, протекающий в условиях высоких температур с получением инертного углеродосодержащего конечного продукта. В процессе окисления ионообменных смол происходит эффективное сокращение объема отходов в 20 – 100 раз по сравнению с исходным состоянием. В результате пиролиза получается твердый углеродный остаток, что гарантирует безопасное хранение и захоронение конечного продукта. Однако осадок углерода может нарушить работу установки пиролиза и повлиять на стабильность окончательного состава отходов. Кроме этого, процесс пиролиза является энергозатратным и протекает длительное время. Есть вероятность образования при этом диоксинов, что вызывает генерацию вторичных радиоактивных отходов [24, 25].

Разложение ионообменных смол методом пиролиза рассмотрено в работах [63 – 67]. Авторы [66] провели совместный пиролиз в атмосфере аргона ионообменной смолы и диоксида марганца, проявляющего каталитическую активность. При температуре нагрева 300 °С остаточная масса составила 34.14 %. Температура разложения функциональных групп и бензола снижается на 100 °С, а полимерной цепи – на 130 °С.

Пирогидролиз – метод термической переработки радиоактивных отходов с введением в процесс перегретого водяного пара, что дает возможность практически полностью удалить углерод. При этом в золе присутствуют только неорганические

компоненты. Благодаря относительно низкой температуре процесса исключен переход летучих элементов в газообразную фазу. Также при наличии в установке металлокерамических фильтров достигается очистка, в результате которой связанная с частицами пыли радиоактивность остается в пиролизате. Процесс пирогидролиза характеризуется высоким коэффициентом сокращения объема и относительной безопасностью. Однако метод является низкопроизводительным и должна быть оборудована система очистки удаляемых пиролизных газов [24].

Термовакuumная сушка представляет собой метод обезвреживания ионообменных смол путем щадящего температурного воздействия в пределах 80 – 100 °С. В результате исключена возможность термического разложения смолы с возможным образованием газообразных токсичных продуктов. Эксплуатация установки термовакuumной сушки направлена на перевод ионообменной смолы в состояние твердого радиоактивного отхода для его последующего захоронения без дополнительного отверждения в контейнерах типа НЗК-150-1.5-ИОС. Метод обеспечивает сокращение объема отработанных смол при остаточной внутризерновой влажности не более 6 – 11 %. Недостатками рассматриваемого метода является относительно продолжительное время сушки, составляющее 81.5 часа на м³ смолы. Кроме этого, загрузочная камера термореактора имеет малый объем, конечный продукт способен впитывать влагу. Для последующего захоронения конечного продукта необходим защитный контейнер, что создает дополнительные затраты [24, 68].

Термовакuumная сушка отработанных ионообменных смол исследована в работах [57, 68 – 71]. В исследовании [70] показано, что в процессе сушки при 90 °С содержание воды в смолах уменьшилось до 8.5 масс%. Группа авторов [71] разработали технологию термовакuumной сушки смолы, обеспечивающей полное удаление свободной жидкости при температуре от 80 до 100 °С.

Сверхкритическое водное окисление обеспечивает практически полное разрушение органических веществ в процессе гидротермальной окислительной деструкции в условиях сверхкритических параметров воды (температура выше 375 °С и давление 22.1 Мпа). Рассматриваемый процесс протекает непродолжительное время, при этом отмечается высокая степень разложения органических веществ до CO₂, H₂O, N₂. Переработка ионообменных смол путем окисления в сверхкритических условиях не вызывает образования радиоактивных отходящих газов и не требует сложной системы газоочистки. Однако процесс характеризуется формированием большого объема вторичных жидких РАО, а также приводит к потенциальной опасности вследствие высоких давления и рабочей температуры [24, 25].

В работах [72 – 77] изучено разложение ионообменных смол методом сверхкритического водного окисления. Авторы [81] провели разложение отработанных смол при давлении 24.8 МПа и температуре 360 °С с добавлением раствора гидроксида натрия. Было установлено, что значение ХПК было в диапазоне от 80 до 118 мг/л, а содержание коррозионных элементов составило менее 1 мг/л.

Глубокая дезактивация заключается в регенерации ионообменных смол с использованием специальных растворов, которые обеспечивают высокую степень элюирования радионуклидов. В результате смолы, отмытые от радионуклидов, отправляют на полигоны для промышленных отходов. Регенераты отверждают или очищают от радионуклидов на селективных сорбентах и применяют повторно. Для метода глубокой дезактивации характерна безопасность вторичных РАО, а также высокая степень сокращения объема отходов – от 300 до 500 раз. Однако вторичные ЖРО, образующиеся в процессе глубокой дезактивации, должны дополнительно перерабатывать и отверждать. Также в процессе дезактивации смол необходимо соблюдать большое количество требований по технике безопасности [24, 25].

Метод глубокой дезактивации отработанных ионообменных смол исследован в работах [78 – 80]. Коллектив авторов [78] провел глубокую дезактивацию смол, загрязненных железоксидными отложениями и радионуклидами цезия и кобальта, с использованием щелочных и кислых растворов. Предложены составы дезактивирующих растворов для эффективной десорбции радионуклидов.

Отмывка в ультразвуковых полях применяется в качестве способа дезактивации ионообменных смол путем очистки поверхности и микропор от различных загрязнений, благодаря чему физико-химические характеристики материала становятся лучше. Радионуклиды переходят в раствор, который в последующем цементируется. Очищенная смола переходит в разряд нерадиоактивных отходов или может быть использована повторно. Ультразвуковая обработка в течение одного часа позволяет достичь удаления основной доли активности (около 90 %). Однако ультразвуковое воздействие оказывает влияние на частичную химическую деструкцию ионообменных смол, а оборудование процесса требует высококвалифицированного обслуживания [24, 81, 82].

Исследованию отмывки ионообменных смол в ультразвуковых полях посвящена работа [82]. Авторы провели ультразвуковую обработку смол на ультразвуковом деструкторе с мощностью 1800 Вт и частотой 20 кГц. Установлено, что около 85 % активности удаляется из смол в течение первых 20 минут обработки, а за один час можно извлечь более 90 % радионуклидов.

Рассмотренные технологии утилизации отработанных ионообменных смол являются прежде всего энергозатратными и характеризуются трудоемкими технологическими операциями. Учитывая специфику ионообменных смол, необходима разработка и внедрение в практику методов утилизации, основанных на передовом опыте и достижениях современной науки. Такие технологии в перспективе позволят уменьшить экономические затраты и свести к минимуму потенциальную опасность для окружающей среды.

1.1.4 Перспективные окислительные методы переработки на основе процесса Фентона

В последние годы в качестве эффективного и экологически безопасного метода очистки сточных вод изучают окислительные процессы (Advanced oxidation processes – AOP), которые основаны на генерации активных гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ при температуре и давлении близких к окружающей среде [83]. Гидроксильный радикал имеет значение окислительного потенциала равное $E(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ В}$ и является вторым по силе окислителем после фтора, реагируя в $10^6 - 10^{12}$ раз быстрее, чем озон [84 – 89]. Благодаря высокой реакционной способности $\bullet\text{OH}$ -радикал разрушает многие органические соединения с константами скорости порядка $10^6 - 10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ [90]. Универсальность перспективных процессов окисления обусловлена также наличием различных способов образования гидроксильных радикалов – химических, электрохимических, фотохимических, физических. Рассматриваемые технологии способствуют деструкции органических веществ под воздействием окислителей и радикалов, которые могут быть сгенерированы иницирующими воздействиями: ультрафиолетовым излучением, электрическим разрядом или ультразвуком. Классификация перспективных окислительных процессов приведена в таблице 1.2 [86, 88, 91 – 93].

Среди перечисленных AOP одним из наиболее часто используемых является процесс Фентона, благодаря его сильной окислительной способности разлагать и минерализовать органические соединения [83, 94]. В процессе Фентона пероксид водорода является окислителем, а ионы Fe^{2+} используются в качестве катализатора. В 1894 г. Дж.Х. Фентон впервые установил, что пероксид водорода может быть активирован солями двухвалентного железа для окисления винной кислоты [95]. Позднее в 1930-х годах процесс Фентона рассматривали как вариант реакции Габера и Вейса, которые установили сложный радикально-цепной механизм разложения пероксида водорода, катализируемого ионами железа ($\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$) [89, 96]. Уже в середине 1960-х гг. процесс Фентона

применили для окисления и разложения органических соединений. Стремительное развитие процесс Фентона получил в 1990 – 2000-х гг. В последнее время процесс Фентона эффективно используют для очистки сточных вод, обесцвечивания сточных вод красильных производств, разложения токсичных органических соединений [87, 88, 97].

Таблица 1.2 – Классификация перспективных окислительных процессов

Тип окисления	Процесс
Химическое	<ul style="list-style-type: none"> – Процесс Фентона $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ – Фентон-подобный процесс $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ($\text{m}^{\text{n}+}$) – Озонирование – Пероксид водорода H_2O_2 / озон O_3 – Окисление на основе сульфатных радикалов
Фотохимическое	<ul style="list-style-type: none"> – Ультрафиолет (УФ) – Озон O_3 / ультрафиолет УФ – Фотопероксидация $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ – Пероксид водорода H_2O_2 / озон O_3 / ультрафиолет УФ – Процесс фото-Фентон $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{УФ}$
Электрохимическое	<ul style="list-style-type: none"> – Анодное окисление – Пероксиоагуляция – Процесс электро-Фентон – Процесс соно-электро-Фентон

Процессы на основе системы Фентона подразделяют по реакционной фазе на гомогенные и гетерогенные [85]. К первой группе относят процессы, использующие гомогенные катализаторы [89, 90, 92, 96, 98, 99]:

- классический процесс Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$);
- процесс фото-Фентона оснащен внешним источником УФ-излучения, который запускает фотовосстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} и вызывает фотодеграцию органических соединений;
- процесс электро-Фентона использует потенциал, проходящий между анодом и катодом, что способствует непрерывному образованию H_2O_2 и анодному окислению органических веществ;

– процесс соно-Фентона использует ультразвуковые волны для усиления генерации гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ и создания кавитационных пузырьков, которые могут способствовать разложению органических соединений;

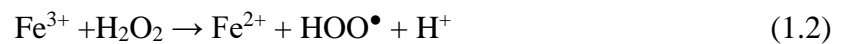
– комбинации процессов (фото-электро-Фентон, соно-фото-Фентон, соно-электро-Фентон).

В гетерогенном процессе Фентона используют катализатор, в котором катализирующий элемент находится в твердой матрице или является ее частью (нульвалентное железо ZVI, нанонульвалентное железо nZVI) [92, 99].

Общепринятый механизм классического процесса Фентона можно представить в виде общей окислительно-восстановительной реакции разложения пероксида водорода в присутствии ионов Fe^{2+} , которая генерирует образование свободных гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ [83, 84, 87 – 92, 96, 98, 99 – 103]:



Полученные ионы трехвалентного железа восстанавливаются избытком пероксида водорода и по циклическому механизму образуется ион Fe^{2+} :



При этом регенерация происходит медленнее по сравнению с основной реакцией (1.1) в среднем на три порядка. Механизм основной реакции Фентона представлен на рисунке 1.2.

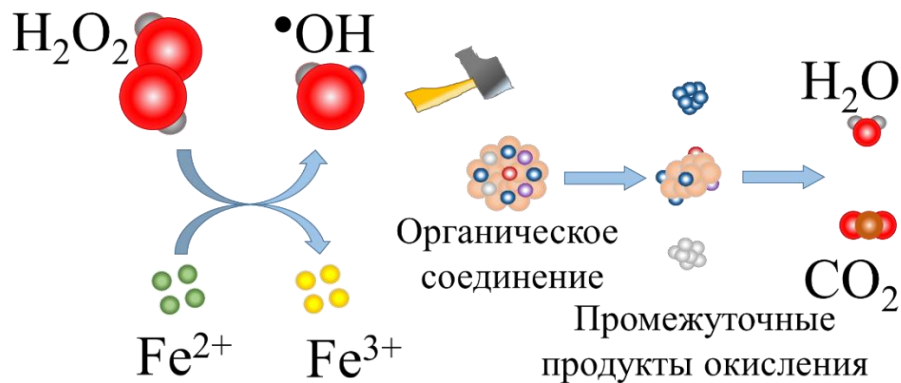
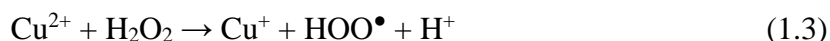


Рисунок 1.2 – Механизм процесса Фентона

Гидроксильные радикалы $\bullet\text{OH}$, полученные по реакции (1.1), способны окислять и разлагать сложные органические соединения на более простые молекулы. В присутствии органических субстратов гидроксильный радикал образует радикал $\text{R}\bullet$ и в результате цепных реакций вещества могут быть полностью минерализованы до нетоксичных соединений – углекислого газа CO_2 , воды H_2O и неорганических солей [89].

Следует отметить, что кроме катализатора соли железа(II), характерного для классического процесса Фентона, используют и другие соли переходных металлов, например, железа(III) и меди(II) [104, 105]. В этом случае процесс называют подобным Фентону (Fenton-like process). Механизм Фентон-подобного процесса образования гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ с участием ионов Cu^{2+} можно представить следующими основными реакциями [89, 101, 103]:



К отличительным особенностям процесса Фентона относят глубокую степень окисления и достаточно мягкие температурные условия. Эффективность разложения органических соединений в процессе Фентона зависит от таких рабочих параметров, как температуры, концентрации пероксида водорода, значения рН среды, наличия катализатора, а также природы и концентрации каталитической добавки [85, 88, 90, 92, 103].

Температура процесса оказывает значительное влияние на скорость процесса разложения. По мере повышения температуры генерируется больше гидроксильных радикалов, а эффективная константа скорости реакции стремительно увеличивается.

Пероксид водорода является основным источником гидроксильных радикалов, вследствие чего оптимальная концентрация окислителя обеспечивает эффективное разложение органического соединения [85, 90, 103].

Содержание катализатора также существенно влияет на скорость процесса разложения. Так при концентрации добавки, превышающий оптимальный диапазон, наблюдают поглощение катализатором образовавшихся гидроксильных радикалов. В гомогенном процессе Фентона высокое содержание каталитической добавки приводит к образованию большого количества шлама [85,90].

Оптимальное значение рН среды обеспечивает эффективное разложение органических соединений. Скорость процесса снижается при значениях $\text{pH} > 4$ вследствие присутствия относительно неактивных оксогидроксидов и осадка гидроксида металла. В результате образуется меньше гидроксильных радикалов, так как снижается количество свободных ионов металла. При значениях $\text{pH} < 2$ в растворе присутствуют комплексы металла, которые медленнее реагируют с пероксидом водорода. Кроме того, H_2O_2 сольватируется в присутствии высоких концентраций ионов H^+ с образованием иона оксония $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, которые делают перекись водорода более стабильной и снижают ее реакционную способность. В связи с этим процесс Фентона наиболее эффективно протекает в диапазоне значений рН от 2.0 до 3.5 [85, 90, 106, 107].

Окислительная деструкция отработанных ионообменных смол с использованием гомогенного процесса Фентона исследована в ряде опубликованных работ. Одно из первых исследований [108] 1980-х гг. посвящено разложению катионита Dowex 50W X8 в 30% перексиде водорода с добавлением соли железа(III) и азотной кислоты при температуре окружающей среды. В результате повышения температуры реакционной смеси разложение ускорилось, и смола полностью растворилась.

Авторы [109, 110] изучили возможность двухступенчатого разложения отечественных катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8. На первой стадии иониты обрабатывали реагентом Фентона для перевода в водорастворимую форму. Оптимальные условия разложения были следующими: температура 90 – 100 °С, концентрация соли железа(II) $[Fe^{2+}] = 3 - 5$ мг/мл, соотношение 30%-го раствора пероксида водорода и смолы составляло 1:1. После этого провели биодеструкцию полученного раствора гетеротрофными микроорганизмами.

Группа авторов [111] установила, что в присутствии соли железа(II) катионит Amberjet 1500 и анионит Amberjet 4400 могут быть разложены на углекислый газ и неорганические соли в диапазоне pH = 3 – 5 и температур 70 – 90 °С.

Исследователи [112] анализировали деструкцию ионообменных смол с использованием в качестве каталитических добавок ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} . Изучили влияние пероксида водорода и катализаторов на процесс разложения для выбора оптимальных условий реакции.

В работе [113] провели окислительное разложение отработанной ионообменной смолы и оценили влияние таких факторов, как концентрации H_2O_2 и катализатора, времени окисления и температуры реакции. Оптимальные условия были следующие: $[H_2O_2] = 4.0$ моль/л, $[Fe^{2+}] = 20$ ммоль/л, температура процесса 95 °С и время растворения 4 часа при значении pH = 2.5. химическое потребление кислорода (ХПК) в конечном растворе снижается с 8.0 – 10.0 г/л до 0.2 – 0.3 г/л.

Коллектив авторов [114] исследовал влияние температуры процесса, концентрации катализатора соли железа(II) и окислителя H_2O_2 на время растворения смолы марки Amberjet 10.5 1500Н. Установлено, что реакция Фентона протекает на поверхности смолы. Увеличение содержания сшивающего агента приводило к замедлению скорости разложения сорбента.

В работе [115] изучили деструкцию анионообменной смолы марки Doshion GA-711 с использованием катализатора соли меди(II). Отмечено эффективное разложение смолы при температуре 95 °С, концентрации добавки $[Cu^{2+}] = 0.02$ кмоль/м³ и значении pH = 2.

Авторы [116] в качестве катализатора для разложения катионита марки Indion-223Н выбрали соль меди(II) и при температуре 95 °С провели влажное окисление для минерализации смолы. При этом установлено, что использование соли железа(II) в качестве катализатора продлит время реакции деструкции ионита.

Группа авторов [117] исследовала разложение катионита Amberlite IR 120P, анионита Amberlite IRA 410, а также смеси смол в соотношении 2:1 соответственно при температуре 70 °С. Оптимальная концентрация соли железа(II) для разложения катионообменной смолы составила $[\text{Fe}^{2+}] = 50$ мМ, а для растворения смешанных смол была эффективна смесь катализаторов в соотношении $[\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}] = 40:40$ мМ.

В исследовании [118] авторами найдены оптимальные условия окисления отработанного катионита КУ-2×8 в присутствии катализатора – сорбированных ионов Fe^{3+} : При концентрации окислителя $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 - 20$ г/л, содержании ионов $[\text{Fe}^{3+}] = 4 - 9$ мг/г смолы, концентрации азотной кислоты $[\text{HNO}_3] = 60 - 120$ г/л, температуре процесса 60 – 90 °С, соотношения твердой фазы к жидкой 1:15 сульфокатионит растворился в течение 20 – 30 мин. При этом установили, что с увеличением количества сшивающего агента (ДВБ) в ионите с 8 до 16 % время полного разложения катионита возрастает примерно в 4 раза.

Работа [119] посвящена окислительному разложению катионита Amberlite INR77 при следующих оптимальных условиях: концентрация соли железа(II) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2$ М, значение $\text{pH} < 1$, температура процесса 97 °С, степень снижения ХПК составила более 99%.

Коллектив авторов [120] изучил растворение анионообменной смолы Amberlite INR78 с использованием в качестве катализатора соли меди(II). Установили, что при значении $\text{pH} = 3$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0.5$ М и температуре процесса 95 °С наблюдалось эффективное разложение при скорости снижения показателя ХПК 97 %.

Исследование [121] посвящено разложению катионита Amberlite INR77 в присутствии добавки соли меди(II). В результате эффективное окисление смолы наблюдалось при $\text{pH} = 0.75$, объеме окислителя H_2O_2 20 мл, содержании добавки $[\text{Cu}^{2+}] = 0.25$ М. Проведен анализ продуктов разложения с использованием газовой хроматографии-масс спектрометрии (ГХ-МС). Идентифицированы такие соединения, как щавелевая и муравьиная кислоты, доказан, пентен.

Авторы [122] изучили окислительное разложение катионита Amberlite INR77 и анионита Amberlite INR78 с использованием катализаторов соли железа(II) и соли меди(II). При значении $\text{pH} = 2$ и температуре процесса 95 °С наблюдалось эффективное разложение смол, а скорость удаления ХПК достигала 97 %.

В работе [123] исследовали растворение смеси катионита Amberlite IR 120-P и анионита Amberlite IRA 410 в присутствии 25 – 150 мМ каталитической добавки соли железа(II) при температуре 50 – 70 °С. Наиболее эффективным было разложение при концентрации добавки $[\text{Fe}^{2+}] = 50$ мМ и температуре 60 °С.

Коллектив авторов [124] изучил окислительное разложение катионообменной смолы марки Hydrolite ZG C NR 50 в диапазоне температур 60 – 90 °С. Выяснили, что катализатор соли железа(II) обладал более высокой каталитической активностью, чем добавка соли меди(II). Полное растворение катионита было достигнуто при следующих условиях: $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3$ М, температура 75 °С, значение pH = 0.01. Установлено также, что процесс окисления катионита описывается кинетическим уравнением первого порядка и состоит из двух стадий – растворения гранул и последующего разложения раствора.

В работе [125] авторы исследовали окислительное разложение катионита Amberlite INR77 при температуре реакции 100 °С. В результате добавления оптимального количества пероксида водорода и катализатора соли железа(II) при значении pH = 2 было достигнуто удаление более 97 % ХПК.

Исследование [126] посвящено деструкции катионита Purolite NRW100 в присутствии катализатора соли железа(II) с использованием процесса Фентона в псевдооживленном слое. Оптимизированы следующие условия растворения: при загрузке твердого вещества 117.6 г/л, дозировке окислителя 50 масс% и концентрации катализатора $[\text{Fe}^{2+}] = 10$ мМ при температуре 75 °С достигнуто практически полное растворение смолы.

Группа авторов [127] изучила разложение смешанной смолы марки Amberlite IRN-150 с добавлением 0.15 – 0.5 М соли железа(II), соли меди(II) или соли кобальта(II). Эффективность катализаторов по потере массы смолы возрастала в ряду $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Практически полное растворение смолы было достигнуто в течение четырех часов при содержании добавки $[\text{Cu}^{2+}] = 0.35$ М, 30 % пероксиде водорода, значении pH = 2 и температуре процесса 90 °С.

Авторы [128] рассмотрели окислительную деструкцию катионита Hydrolite ZG C NR 50 и анионита ZG A NR 170. Результаты показали, что при концентрации $[\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}] = 1$ М / 0.1 М, содержании окислителя H_2O_2 200 мл и температуре 96 °С смешанные смолы в соотношении 1:1 полностью растворялись.

В исследовании [129] изучили разложение катионита Purolite A400 и анионита Purolite C100 в присутствии катализатора соли меди(II). Эффективное разложение в течение двух часов было достигнуто при следующих оптимальных условиях: концентрация $[\text{Cu}^{2+}] = 0.3$ М, скорость добавления пероксида водорода 0.5 мл/мин для катионита и 0.25 мл/мин для анионита, температура 75 °С.

Следует отметить еще несколько работ в направлении окислительного разложения ионообменных смол с использованием методов фото- и электро-Фентона.

В работе [130] исследована окислительная деструкция катионообменной смолы марки Amberjet 10.5 1500 Н, а также минерализация растворенных фрагментов с использованием процессов Фентона и фото-Фентона. Установлено, что окисление гранул смолы было инициировано ионами Fe^{2+} , тогда как минерализация органического вещества в основном протекала в объеме водной фазы. Сочетание десульфирования и минерализации позволило разделить процессы, происходящие соответственно на твердой поверхности и в водной среде. Растворение катионита 15 % пероксидом водорода проводили в присутствии 2 – 20 мМ соли железа(II), значении $\text{pH}=3$ и температуре 50 °С.

Исследование авторов [131] посвящено изучению разложения ионообменной смолы Purolite 37SC смешанного состава с использованием процесса электро-Фентона. В результате было достигнуто растворение смолы на 92 % и удаление общего органического углерода на 99.4 % при $\text{pH} = 2$, приложенном токе 2 А, скорости потока H_2O_2 1.2 мл/мин, концентрации катализатора $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ мМ при температуре 85 °С.

Коллектив авторов [132] исследовал деструкцию катионита Amberlite IRN 77 с использованием процесса фото-Фентона. Изучено влияние плотности энергии УФ-излучения и времени облучения на остаточное ХПК. При плотности энергии УФ-излучения 6.1 Дж/см² и времени облучения 120 мин коэффициент удаления ХПК достиг 97.3 %.

Отметим также работы, в которых при окислении ионообменной смолы Hydrolite с использованием гетерогенного процесса Фентона катализатором служили наноразмерное нульвалентное железо [133] и биметаллические наночастицы Fe^0/Cu^0 [134].

Таким образом, в приведенных работах авторами изучено влияние на процесс Фентона таких параметров, как концентрации окислителя, температуры раствора, концентрации каталитических добавок ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . Большинство исследований посвящены окислительной деструкции ионообменных смол зарубежных марок, которые не всегда являются аналогами отечественных смол.

1.2 Характеристика ионообменных смол и их типы

Наибольшее практическое применение для ряда важнейших отраслей науки и техники получили синтетические полимерные ионообменные сорбенты, которые характеризуются широким ассортиментом, высокой избирательностью, большой концентрацией активных групп [135]. По своей природе ионообменные смолы – искусственные высокомолекулярные органические полиэлектролиты, состоящие из углеводородного каркаса и прочно связанных с ним ионогенных групп, они практически нерастворимы в воде и химически относительно инертны.

1.2.1 Структура и строение ионообменных смол

Способность к ионному обмену характеризуется строением ионита, основным элементом которого является трехмерная полимерная матрица. В матрице ионита углеводородные цепи связаны между собой поперечными связями и в ней присутствуют активные ионогенные группы. Введение в матрицу ионогенных групп сопровождается образованием полииона определенного, заряд которого компенсируется противоположно заряженными противоионами. Внутри матрицы противоионы подвижны и могут быть заменены другими ионами с зарядом того же знака. Таким образом, ионит обладает ионной селективностью по заряду, приобретая способность к извлечению или обмену противоионов определенного знака [136]. На рисунке 1.3 приведена типичная структура высокополимерного ионита.

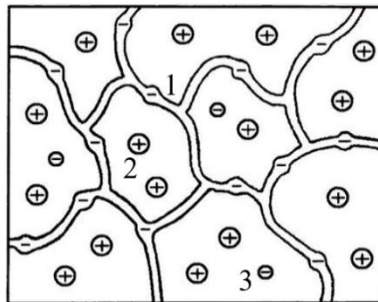


Рисунок 1.3 – Структурная схема высокополимерного ионообменного сорбента

1 – матрица с фиксированными ионами, 2 – противоионы, 3 – коионы

В процессе погружения ионита в раствор противоионы свободно переходят через межфазную границу в жидкую среду. При этом заряд матрицы сорбента в каждый момент времени компенсируется зарядом противоионов. В поры ионита, находящегося в растворе,

проникают растворитель и растворенные вещества. Поглощение растворителя вызывает ограниченное набухание сорбента, благодаря наличию в молекуле поперечных связей. При этом вместе с противоионами в ионит проникает эквивалентное количество коионов, имеющих тот же заряд, что и фиксированные на матрице полиионы.

Полимерные ионообменные сорбенты характеризуются регулярным строением и содержат специфические повторяющиеся мономерные фрагменты в основной цепи пространственной сетчатой матрицы. В настоящее время для получения синтетических ионитов наиболее распространен метод полимеризации на основе стирола заключающийся в сополимеризации основного двухфункционального моновинильного мономера и четырехфункционального сшивающего агента. Наиболее применяемыми на практике кросс-агентами являются дивинильные мономеры, в частности дивинилбензол (ДВБ), выполняющий роль сшивающего агента. Стандартные степени сшивки полимеризационных ионитов составляют 4 – 16 % массы ионита. В результате трехмерная сетка содержит короткие цепи основного моновинильного мономера, сшитые молекулами кросс-агента [137, 138]. Достоинством полимеризационных ионитов является относительно высокая химическая и термическая стойкость, возможность свободно регулировать размеры частиц и степень поперечной связанности путем дозировки дивинилбензола [136].

Ионообменные смолы условно подразделяют по типу заряда фиксированных ионов на матрице и противоионов на катиониты, аниониты, амфотерные иониты [137 – 139].

Катиониты – высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы кислотного характера и способные к обмену катионами. Слабокислотные катиониты имеют в структуре слабо диссоциированные кислотные группы – карбоксильные (—COOH). Обмен ионами проходит в нейтральной и щелочной средах. Марка слабоосновных катионитов – КБ (катиониты буферные). Сильнокислотные катиониты содержат сильно диссоциированные кислотные группы, а именно сульфокислотные ($\text{—SO}_3\text{H}$) и обменивают катионы в кислой, нейтральной и щелочной средах. Марка данных катионитов – КУ (катиониты универсальные).

Аниониты – высокомолекулярные соединения, содержащие основные группы и способные к обмену анионами. Слабоосновные аниониты обменивают ионы в кислой и нейтральной средах. В структуре таких анионитов закреплены первичные (—NH_2), вторичные (—NRH) и третичные (—NR_2) аминогруппы. Это аниониты марки АН (анионит низкоосновный). Сильноосновные аниониты обменивают анионы в кислой нейтральной и щелочной средах и содержат группы четвертичных органических солей и оснований, в частности

триалкиламмониевые (—NR_3^+). Марка сильноосновных анионитов – АВ (анионит высокоосновный).

Амфотерные иониты или полиамфолиты – высокомолекулярные соединения, которые одновременно содержат катионогенные и анионогенные группы с преобладанием заряда того или иного знака в матрице и способные к обмену катионов или анионов. Некоторые марки полиамфолитов – АНКУ, АВКУ, АНКБ, АВКБ.

Свойства трехмерной структуры сорбентов можно регулировать путем варьирования основного мономера полимерной цепи, величины молекул сшивающего агента и количества инертного порообразующего растворителя. Такие технологические приемы позволяют направленно менять структуру матрицы полимерных сорбентов от микропористой или гелевой структуры до макропористой.

Микропористые сополимеры состоят из мелких пор, не создающих в сухом состоянии оптической неоднородности. Гелевые слабо сшитые иониты, содержащие не более 8 об.% ДВБ, имеют расширяющуюся при набухании сетку и обладают малой сорбционной способностью по органическим веществам. Удельная поверхность таких ионитов составляет не более $5 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор находится в диапазоне 60 – 100 Å. При этом гелевые аниониты менее прочны, чем гелевые катиониты [137, 138].

Макропористые сополимеры представляют собой островки микрогеля, жестко связанные в грануле мостиками сшивки, между которыми имеются крупные полости. Получают при относительно высоких содержаниях сшивающего агента (более 10 – 14 % ДВБ) в мономерной смеси. Такие сополимеры характеризуются малой набухаемостью (менее 10 об%), однако благодаря развитой поверхности очень активны в сорбционных процессах и сорбируют больше органических веществ по сравнению с гелевыми ионитами. Удельная поверхность макропористых ионитов составляет 20 – 130 $\text{м}^2/\text{г}$, диаметр пор находится в пределах 200 – 1800 Å. Макропористые иониты превосходят иониты гелевой структуры по осмотической стабильности, химической и термической стойкости [137, 138].

1.2.2 Основные физико-химические и функциональные свойства ионообменных смол

Качество ионообменных сорбентов определяется физическими и химическими свойствами, которые характеризуют эффективность и экономичность технологий ионного обмена. Основными показателями ионитов являются [136, 138, 139]:

- фракционный состав,
- набухание,

- обменная емкость,
- механическая прочность,
- осмотическая стабильность,
- химическая стойкость,
- термическая стабильность,
- радиационная стойкость,
- селективность.

Фракционный состав ионитов определяет эффективность работы ионита в динамических условиях. Полимеризационные иониты выпускают в виде шарообразных частиц с размерами гранул от 0.3 до 1.3 мм (средний размер от 0.5 до 0.6 мм). Иониты поликонденсационного типа производятся в виде частиц неправильной формы и имеют размер гранул от 0.4 до 2.0 мм (средний размер от 0.7 до 0.8 мм). По фракционному составу во влажном виде иониты подразделяют на два класса: класс А с размером гранул от 0.8 до 2.5 мм и класс Б с размером гранул от 0.315 до 1.25 мм [138, 139]. В настоящее время часть ионитов производят моноферными, у которых основная масса гранул (не менее 90 %) имеет отклонения от диаметра не более ± 0.05 мм. Иониты моноферного типа имеют размер гранул от 0.35 до 0.6 мм, характеризуются более высокой обменной емкостью и механической прочностью. Слои ионитов моноферного типа обладают меньшим гидравлическим сопротивлением [138, 139].

Набухание – свойство ионитов, которое обеспечивает ускоренное протекание ионообменного процесса. В гранулах набухших ионитов возникает объем доступный для относительно быстрого передвижения поглощенных ионов и молекул. Набухание существенно зависит от заряда противоионов в ионите, природы и строения матрицы ионита, концентрации раствора и значения его рН. На набухание ионообменной смолы влияет степень сшивки матрицы иониты – чем сильнее сшит ионит, тем слабее его набухание. Степень набухания оценивается разностью удельных объемов набухшего и сухого ионитов и выражается в мг/л [139].

Обменная емкость характеризует поглотительную способность ионита и определяется числом функциональных групп, способных к ионному обмену в единице массы воздушно-сухого или единице объема набухшего ионита. Различают полную и рабочую обменную емкость. Полная обменная емкость (ПОЕ) – максимальная способность ионита к ионному обмену, соответствует содержанию функциональных групп в полимере, не зависит от концентрации и природы обменивающихся ионов. Рабочая обменная емкость (РОЕ) – основная технологическая характеристика ионита, емкость, восстанавливаемая в процессе регенерации. Обменную емкость можно измерить двумя методами – в

динамических или статистических условиях. Динамическая обменная емкость (ДОЕ) – количество сорбированных ионов, отнесенных к единице массы. ДОЕ зависит от размера гранул ионита, состава раствора и скорости его фильтрации через слой ионита. Статистическая обменная емкость (СОЕ) характеризует равновесные условия при контакте ионита с раствором, ее величина больше динамической емкости [136, 138, 139].

Механическая прочность ионитов определяется как доля неразрушенных гранул в сухом и влажном виде после соответствующего механического воздействия и характеризуется двумя понятиями: прочностью на истирание и прочностью на раздавливание. Мера прочности ионита на истирание зависит от изменения фракционного состава ионитной загрузки после эксплуатации в конкретных условиях, в том числе количеством материала, прошедшего через сито размером отверстий 0.25 мм. Оптимальный показатель истираемости для гранулированных ионитов составляет 2 – 3 %. Прочность на раздавливание в рабочих условиях фильтрования характеризуется действием давления на гранулы от потока воды. В общем случае прочность полимера повышается при увеличении степени поперечной связанности [138, 139].

Осмотическая стабильность ионитов определяется как неизменность их физико-химических характеристик при осмотических воздействиях, связанных с последовательным набуханием и сжатием гранул при переходе из формы в форму или в цикле "сорбция-десорбция". Осмотическую стабильность оценивают по доле гранул, сохранивших сферическую форму после последовательной обработки ионита кислотными и щелочными растворами. Слабокислотные катиониты имеют наибольшее изменение объема вследствие чего являются менее стабильными. Более осмотически стабильными являются сильнокислотные катиониты макропористой структуры, так как макропоры в структуре гранулы ионита увеличивают его рабочую поверхность [136, 138, 139].

Химическая стойкость характеризуется изменением сорбционных характеристик ионита, типа ионогенных групп, а также механической прочности при действии агрессивных сред во времени. Химическая стойкость зависит от структуры полимерной матрицы, строения ионогенных групп и их концентрации, прочности связи фиксированных ионов с матрицей ионита, природы агрессивной среды. Довольно прочной является С—С связь, связи С—О и С—N относительно легко гидролизуются, связи С—S и С—P обладают достаточной химической стойкостью. Определение химической стойкости исследуют при погружении ионита в окислители, щелочи, концентрированные кислоты и некоторые водно-органические растворы. В процессе активного химического воздействия наблюдается разрыв или образование новых поперечных связей между активными группами с изменением набухаемости, равновесных и кинетических характеристик ионита.

Как правило, иониты на основе матриц полимеризационного типа имеют высокую химическую стойкость по сравнению с поликонденсационными. Катиониты обладают большей устойчивостью, чем аниониты [136, 138, 139].

Термическая стабильность ионитов характеризует их способность длительное время сохранять основные функциональные свойства при повышенных температурах. При низкой термостабильности матрицы подобное воздействие приводит к деструкции трехмерной сетки и к изменению кинетических и эксплуатационных характеристик ионитов. С увеличением степени сшивки термическая стабильность повышается. При этом полимеризационные иониты более устойчивы, чем поликонденсационные. Катиониты в отличие от анионитов имеют значительно большую термостабильность и обеспечивают эксплуатацию при повышенных температурах [136, 138, 139].

Радиационная стойкость определяется дозой поглощенного радиоактивного излучения, при которой необратимые радиационно-химические изменения в ионитах не оказывают заметного влияния на их свойства. Сульфокатиониты полимеризационного типа устойчивее, чем карбоксилсодержащие катиониты, но уступают фосфорнокислым и сульфокатионитам поликонденсационного типа. Солевые формы ионитов более устойчивы, чем кислотные [139].

Селективность ионитов определяется способностью избирательно сорбировать из растворов некоторые ионы или группы ионов. Данная характеристика зависит от типа ионогенных групп, количества поперечных связей, размера пор, состава раствора, находящегося в контакте с ионитом. Селективность ионитов возрастает по мере увеличения заряда ионов, а в ряду ионов одинакового заряда – при увеличении радиуса негидратированного иона. [138, 139].

Получение ионитов с заданными физико-химическими характеристиками обеспечивает их широкое применение в различных отраслях промышленности. Наиболее определяющей из них является атомная энергетика, где ионообменные смолы используют для очистки водных растворов.

1.3 Особенности химической кинетики гетерогенных процессов

1.3.1 Кинетические теории

Теория химической кинетики основана на представлениях об активных молекулах и дает возможность количественного расчета скорости реакции. Наибольшее распространение нашли две теории взаимодействия, применяемые для теоретического

расчета констант скоростей – теория активных соударений (ТАС) и теория активированного комплекса (ТАК) [140].

Теория активных соударений была сформулирована Аррениусом в 1889 г., который высказал гипотезу о возможности химического превращения лишь тех молекул, энергия которых достаточна для разрыва межатомных связей. Естественно, что реакции должно предшествовать ослабление или разрушение химических связей в молекулах, что требует затраты энергии. Только активные молекулы, имеющие при столкновении избыток энергии, способны преодолеть энергетический барьер. Скорость реакции равна общему числу соударений, умноженному на долю эффективных соударений. Приведенное допущение основано на изучении распределения скоростей реагирующих молекул и влияния температуры. Согласно закону распределения скоростей и энергий Максвелла-Больцмана, число активных частиц тем больше, чем меньше величина энергетического барьера (энергии активации). Число частиц (N), обладающих энергией, большей некоторой средней энергии, равно: $N = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, где N_0 – общее число частиц, E – истинная (теоретическая) энергия активации.

В процессе соударений всегда имеется несколько молекул с энергиями больше среднего значения. Таким образом, между молекулами с высокой энергией активации возможна небольшая доля соударений от общего числа столкновений. Только небольшая часть соударений приводит к реакции. При увеличении температуры происходит резкое увеличение числа молекул со скоростью намного превышающей среднюю. Небольшая доля молекул, обладающих максимальными энергиями и скоростями, характеризует эффективные столкновения, способствующие взаимодействию [140].

Теория активных соударений получила всеобщее признание, так как путем подсчета числа столкновений и определения на опыте величины энергии активации можно рассчитать скорость реакции. Однако позднее установили, что скорость большинства реакций не совпадает с теоретически рассчитанной. Для начала реакции помимо запаса энергии важна ориентация молекул в пространстве в момент встречи. Указанные недостатки привели к поиску другого метода расчета скорости химической реакции. Так была создана теория переходного состояния или активированного комплекса.

Теория переходного состояния, предложенная Эйрингом в 1935 г., дает возможность теоретически рассчитать энергию активации и в итоге определить абсолютную скорость реакции при любой температуре. Основным уравнением теории активированного комплекса является уравнение, связывающее константу скорости со свойствами переходного состояния. Химическая реакция, протекающая во времени, характеризуется

непрерывным изменением расстояний между ядрами атомов. При этом начальная конфигурация ядер проходит через промежуточное состояние (активированный комплекс), превращаясь в конечную конфигурацию. Считается, что активированный комплекс как промежуточное состояние образуется во всех химических реакциях. Активированный комплекс определяют как временно существующую молекулу, которая разрушается при определенной скорости. Образование такого комплекса возможно из взаимодействующих молекул, энергия которых достаточна для их сближения. Активированный комплекс – промежуточное состояние между реагентами и продуктами. Для того чтобы образовать активированный комплекс, необходимый для протекания реакции, реагирующие молекулы должны приобрести дополнительную энергию. Количество этой дополнительной энергии зависит от того, какой энергией обладает система. Химически неактивная система требует дополнительной энергии для активации, необходимой для перехода через энергетический барьер (истинная энергия активации). Истинная энергия активации представляет собой минимальную энергию, которой должна обладать исходная система сверх своей нулевой энергии, необходимой для протекания химической реакции. Энергия активации равна разности нулевых энергий переходного и исходного состояний системы [140].

Таким образом, различие методов состоит в том, что для подсчета скорости реакции выбирают разные этапы в ходе элементарного процесса. В теории соударений подсчитывают встречи активных молекул, а в теории переходного состояния более обоснованно рассчитывают тот этап, когда реагирующие активные частицы глубоко внедрились друг в друга, ослабили связи, ориентировались и готовы к распаду на продукты реакции.

1.3.2 Кинетика гетерогенных химических реакций

Химические реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазах называют гетерогенными. В гетерогенных системах имеется реакционная зона, которая разделяет две области пространства с веществами различных свойств и состава. Практически все гетерогенные реакции являются многостадийными и имеют лимитирующую стадию.

Гетерогенная реакция между жидкой и твердой фазой включает следующие этапы:

- доставка реагента к поверхности раздела фаз;
- химическая реакция на поверхности твердого тела;
- отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Суммарная скорость всего гетерогенного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. Если скорость химической реакции значительно больше скорости диффузионных стадий, то общая скорость процесса определяется диффузией. Этот случай соответствует протеканию реакции в диффузионном режиме. Если скорость химической реакции мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий, то реакция протекает в кинетическом режиме. Путем воздействия на скорость диффузионного и кинетического этапов, можно перевести процесс из одного режима в другой. Более эффективное влияние на скорость химической реакции оказывает увеличение температуры. При этом перемешивание жидкости ускоряет диффузию и не воздействует на изменение скорости кинетического этапа.

Гетерогенные процессы являются более сложными по механизму протекания, чем гомогенные, так как подвод реагирующих веществ к поверхности раздела фаз осуществляется в результате конвекции и диффузии. Важной особенностью гетерогенных реакций является зависимость скорости реакции от размеров поверхности раздела фаз и от состояния этой поверхности. Чем больше отношение поверхности реагирующего вещества к его объему, тем выше скорость реакции. Форма твердого вещества, реагирующего с жидкостью или газом, имеет важное значение для определения скорости процесса. В случае если твердый образец имеет форму пластинки или диска, то площадь поверхности по мере протекания реакции неизменна, тогда скорость реакции будет постоянной. Когда образец представлен в виде цилиндра или шара, площадь его поверхности и скорость реакции будут изменяться. При этом поверхность твердого вещества может быть неоднородной и только некоторые его участки (активные центры) способны вступать в реакцию [141, 142].

В качестве примера влияния поверхности на разложение органических веществ приведем работу [143], в которой авторы провели термическое разложение двух образцов кетогексогена в различных растворителях. Первый образец получен в результате медленного охлаждения раствора в ацетоне, размер частиц 2 мм. Вторым образцом – в процессе быстрой кристаллизации при разбавлении ацетонового раствора водой, размер частиц 0.035 мм. Установлено, что скорость разложения второго образца в полтора раза выше, чем первого, что связано с различной площадью поверхности. При увеличении поверхности кристаллов путем измельчения первого образца до 0.05 мм скорость разложения не изменяется, так как разложение твердых образцов идет на внутренней поверхности кристалла. Константы скорости разложения для первого образца возрастают с 0.012×10^6 до $1.28 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ по мере увеличения температуры.

Растворение различных синтетических красителей является гетерогенным процессом, который состоит в сольватации поверхностных молекул красителя, разрушении

межмолекулярных связей в кристалле и переходе молекул в раствор. При этом скорость перехода молекулы с поверхности в раствор зависит от поверхности красителя и количества молекул красителя на единице поверхности [142].

Окислительное разложение ионообменных смол в водном растворе пероксида водорода, исследуемое в настоящей работе, также относится к гетерогенному процессу, в котором необходимо учитывать форму и площадь поверхности шарообразных гранул сорбента.

Выводы по главе 1

1. Отечественные ионообменные смолы катионит КУ-2×8 и анионит АВ-17×8, состоящие из поперечно сшитой полистирол-дивинилбензольной матрицы, широко применяют в технологических процессах очистки малоактивных сточных и промывных вод на атомных электростанциях. Ежегодно на АЭС в значительных количествах образуются пульпы отработанных ионообменных смол, которые необходимо утилизировать для защиты окружающей среды от радиационного воздействия.

2. Система обращения с РАО должна включать этапы предварительной обработки, переработки, кондиционирования, временного хранения, транспортировки и захоронения отходов. К традиционным технологиям утилизации отработанных смол относят иммобилизацию, использование невозвратных защитных железобетонных контейнеров, пиролиз, окисление в сверхкритических условиях и другие. Однако перечисленные технологии характеризуются трудоемкими технологическими операциями и образованием взрывоопасных продуктов, связанных с радиолизом органических веществ и воды.

3. Интерес исследователей привлекают перспективные окислительные методы, основанные на генерации активных форм кислорода. К числу таких методов относят процесс Фентона, который основан на разложении органических соединений под действием пероксида водорода в присутствии катализатора. Процесс Фентона можно рассматривать как эффективный метод переработки отработанных ионообменных смол.

Глава 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Используемые реактивы и оборудование

Объектами исследования в работе являлись ионообменные смолы – катионит КУ-2×8 в Na-форме (ГОСТ 20298-74) и анионит АВ-17×8 в Cl-форме (ГОСТ 20301-74). Для исследования окислительной деструкции ионообменных смол применяли экологически чистый пероксид водорода H_2O_2 (ГОСТ 177-88), концентрацию которого определяли методом перманганатометрии [144]. В качестве титранта использовали стандарт-титр 0.1н перманганата калия $KMnO_4$ (хч, ГОСТ 20490-75).

Для приготовления 0.1 М растворов катализаторов использовали следующие реактивы:

- сульфат железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (хч) ГОСТ 4148-78;
- сульфат железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$ (чда) ГОСТ 9485-74;
- хлорид железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч) ГОСТ 4147-74;
- нитрат железа(III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч) ГОСТ 4111-74;
- сульфат меди(II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (чда) ГОСТ 4165-78;
- хлорид меди(II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (чда) ГОСТ 4167-74;
- нитрат меди(II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (чда) ТУ 2622-62931140-2015.

Корректировку значений pH растворов проводили с использованием 0.1 М раствора гидроксида натрия NaOH (чда, ГОСТ 4328-77) на pH-метре-милливольтметре pH-121. Исходные растворы реагентов приготовлены с использованием дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72), полученной на электрическом аквадистилляторе ДЭ-10.

Процесс окислительной деструкции ионообменных смол контролировали циркуляционным термостатом LOIP LT-105а с точностью поддержания температуры ± 0.1 °К. Твердую фазу ионообменной смолы высушивали в электропечи ПМ 1.0-7 с точностью поддержания температуры ± 1 °К, а затем взвешивали на аналитических весах марки VIBRA HTR-220CE с точностью ± 0.0001 г.

2.2 Методика исследования окислительной деструкции ионообменных смол

Для исследования кинетики окислительной деструкции ионообменных смол во всех экспериментах использовали постоянную навеску смолы 0.5 г в воздушно-сухом состоянии, что соответствовало примерно 1 мл смолы в набухшем виде.

Бескаталитическое разложение катионита КУ-2×8 проводили с добавлением пероксида водорода, концентрацию которого изменяли в пределах от 5 до 25 об.%. Для исследования процесса бескаталитической деструкции серию стеклянных реакторов заполняли навеской катионита и добавляли водный раствор пероксида водорода. Затем реакторы помещали в термостат и извлекали через определенный промежуток времени. Эксперименты проводили в интервале температур 348 – 368 К.

Каталитическое окислительное разложение катионита проводили 20 об.% пероксидом водорода в присутствии добавок сульфата меди(II) 0.001 – 0.009 моль/л CuSO_4 или солей железа(II, III): $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 концентрации 0.001 – 0.005 моль/л. Серию стеклянных реакторов заполняли навеской катионита, добавляли водный раствор пероксида водорода и вводили катализатор. Реакторы погружали в термостат и извлекали через определенный интервал времени. Эксперименты проводили при температурах 323 – 353 К.

Исследовали предварительную сорбцию сульфата железа(II) и сульфата меди(II) катионитом из 0.001 – 0.005 М растворов. Серию стеклянных реакторов заполняли навеской катионита, добавляли водный раствор катализатора и перемешивали на орбитальном шейкере ELM I S-3.02M A10 в течение 15 мин. После перемешивания в реакторы добавляли 20 об.% пероксид водорода и погружали в термостат. Эксперименты проводили в диапазоне температур 313 – 323 К.

Окислительную деструкцию анионита проводили 20 об.% пероксидом водорода с добавлением катализаторов сульфата железа(II) FeSO_4 и солей меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 с концентрацией 0.001 – 0.005 моль/л. Для изучения процесса каталитического разложения серию стеклянных реакторов заполняли навеской анионита, добавляли водный раствор пероксида водорода и вводили катализатор. Затем реакторы погружали в термостат и извлекали через определенный промежуток времени. Эксперименты проводили в интервале температур от 323 – 353 К.

2.3 Определение относительной потери массы ионообменных смол

Твердую фазу ионообменной смолы через определенный промежуток времени отфильтровывали, тщательно промывали, высушивали на воздухе при комнатных условиях, а затем нагревали в электропечи при 377 °К в течение 2.5 часов. После этого проводили взвешивание полученного остатка на аналитических весах. Относительную потерю массы ионообменной смолы вычисляли по формуле:

$$M = \frac{m_0 - m}{m} \times 100$$

где m_0 и m – соответственно масса ионообменной смолы до и после процесса окислительной деструкции, г.

2.4 Методика выпаривания водно-органического раствора

Процесс окисления вели до полного разложения ионообменных смол с образованием водно-органического раствора. Затем полученный раствор выпаривали на электроплитке до полного испарения жидкости. Для удаления связанной воды остаток ионообменных смол высушивали в электропечи в течение часа при каждой температуре (393, 423, 453, 483, 513, 543, 573 К) по мере увеличения от 393 до 573 К.

2.5 Определение удельной площади поверхности гранул ионообменных смол

Удельную площадь поверхности катионита КУ-2×8 определяли методом фотоколориметрии с использованием спектрофотометра ПЭ-5300ВИ. Из исходного раствора 1500 мг/л метиленового синего готовили серию растворов концентраций: (15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240) мг/мл. Измеряли оптическую плотность приготовленных растворов при синем светофильтре с длиной волны 400 нм. Дистиллированную воду применяли в качестве контрольного раствора.

К серии навесок с катионитом добавляли раствор метиленового синего различных концентраций (15 – 240 мг/мл). Затем серию перемешивали на орбитальном шейкере ELMi S-3.02M A10 в течение 20 мин со скоростью 164 кол/мин. Для разделения фаз суспензию фильтровали. Готовили серию растворов метиленового синего для измерения оптической плотности после сорбции.

Экспериментально определенная величина предельной адсорбции A_∞ позволяет рассчитать удельную поверхность катионита:

$$S_{уд} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0$$

где A_∞ – предельная адсорбция, моль/г; S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой метиленового синего на поверхности катионита, N_A – число Авогадро, моль⁻¹. Радиус иона метиленового синего равен 105 Å.

2.6 Электронно-микроскопические исследования микроструктуры гранул ионообменных смол

Исследование микроструктуры и морфологии поверхности гранул катионита и анионита проводили с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение регистрировали в режиме отраженных (BSE) и вторичных электронов (SE). Перед исследованием поверхность образца покрывали тонкой (6 нм) электропроводящей пленкой. Напыление пленки осуществляли в условиях высокого вакуума.

2.7 Инфракрасная спектроскопия ионообменных смол

Исследование структуры ионообменных смол до и после окисления проводили методом ИК-Фурье спектроскопии поглощения на Фурье-спектрометре Bruker Alpha. Спектры регистрировали в режиме пропускания в интервале волновых чисел 4000–500 см^{-1} , спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} . Предварительно образцы измельчали в порошок.

2.8 Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов окислительного разложения ионообменных смол

Для установления состава продуктов окислительного разложения катионита и анионита использовали газовую хроматографию с применением хромато-масс-спектрометра Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Принцип работы прибора основан на предварительном разделении анализируемого образца на хроматографической колонке и последующей ионизации компонентов в режиме электронного удара. Для обработки результатов и расшифровки спектров использовали электронные библиотеки NIST08 library, MPW library и Wiley Mass Spectrum Library.

Глава 3 КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАТИОНИТА КУ-2×8 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В настоящей главе приведены результаты бескаталитического окислительного разложения катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода. Проанализировано влияние концентрации окислителя и температуры процесса на скорость разложения. Исследовано каталитическое окислительное разложение катионита КУ-2×8 для эффективной деструкции смолы при более низких температурах. Изучено разложение катионита в присутствии добавок солей переходных металлов – сульфата меди(II), нитрата железа(III), хлорида железа(III), сульфата железа(III) и сульфата железа(II). Проанализировано влияние концентрации окислителя и катализатора, природы добавок и температуры процесса на скорость окислительного разложения катионообменной смолы. Проведен процесс предварительной сорбции катионита КУ-2×8 сульфатом железа(II) с последующей окислительной деструкцией водным раствором пероксида водорода, что обеспечивает значительное снижение рабочих температур.

В качестве наиболее приемлемой модели для определения скорости гетерогенного процесса в системе "ионообменная смола – раствор" выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона. Определены кинетические параметры процесса окислительного разложения катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода. Установлен порядок реакции и рассчитаны значения констант скорости графическим методом.

Исследована микроструктура поверхности гранул катионита КУ-2×8 до и после окисления водным раствором пероксида водорода. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлена структура окисленной катионообменной смолы в процессе ее окислительной деструкции.

3.1 Особенности строения ионообменных смол и пероксида водорода

3.1.1 Характеристика объектов исследования: катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8

Катионит КУ-2×8 – многофункциональная сильнокислотная сополимеризационная ионообменная смола гелевой структуры, которая содержит фиксированные ионы в виде сульфогрупп, присоединенных к ароматическим кольцам. Катионит является негорючим, неплавким и не ядовитым веществом. Гранулы катионита при взаимодействии с водой набухают. Смола характеризуется высокой химической стойкостью к действию щелочей, кислот, окислителей, осмотической стабильностью и механической прочностью. КУ-2×8

получают сульфированием сополимера стирола и сшивающего агента – дивинилбензола, содержание которого составляет 8 масс% (рисунок 3.1).

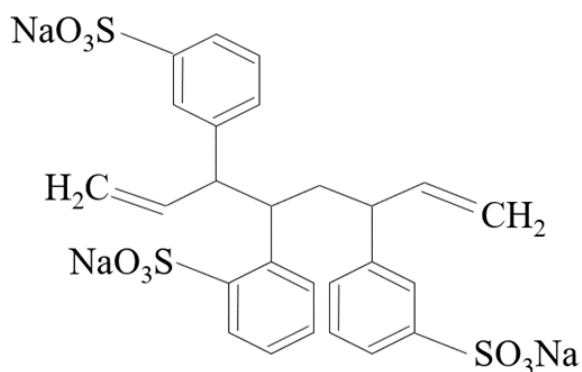


Рисунок 3.1 – Структурная формула катионита КУ-2×8

Для обеспечения оптимального и устойчивого технологического режима к катиониту предъявляются технические требования согласно ГОСТ 20298-74 (таблица 3.1) [145].

Таблица 3.1 – Физико-химические характеристики катионита КУ-2×8

Показатель	Характеристика / значение
Внешний вид	Сферические зерна от желтого до темно-коричневого цвета
Структура	Гелевая
Матрица	Стирол – дивинилбензол
Ионная форма	Натриевая Na^+
Функциональная группа	Сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{Na}$
Размер зерен, мм	0.315 – 1.250
Объемная доля рабочей фракции, % не менее	95
Эффективный размер зерен, мм	0.35 – 0.55
Коэффициент однородности, не более	1.8
Полная статистическая обменная емкость, мг-экв/см ³ , не менее	1.8
Массовая доля влаги, %	48 – 58
Осмотическая стабильность, %, не менее	85
Насыпная масса товарного катионита, г/дм ³	750 – 800

Анионит АВ-17×8 представляет собой многофункциональную сильноосновную сополимеризационную ионообменную смолу гелевой структуры, в которой закреплены фиксированные ионы в виде четвертичных триметиламмониевых групп, присоединенных к ароматическим кольцам. Отличается хорошей осмотической стабильностью, высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей. Анионит является невзрывоопасным и негорючим веществом. АВ-17×8 получают хлорметилированием сополимера стирола с 8 масс% дивинилбензола с последующим аминированием триметиламином (рисунок 3.2)

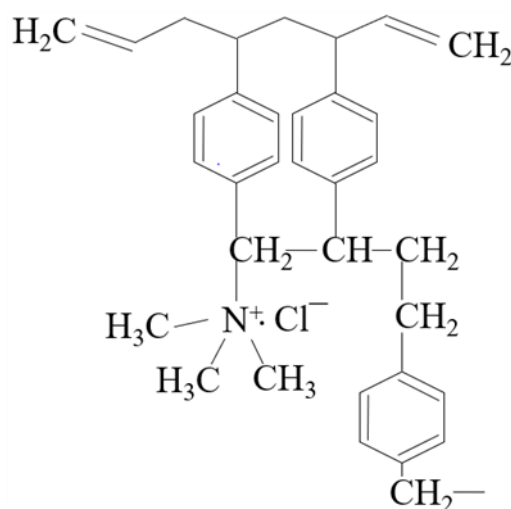


Рисунок 3.2 – Структурная формула анионита АВ-17×8

К аниониту предъявляются технические требования согласно ГОСТ 20301-74 (таблица 3.2) [146].

Таблица 3.2 – Физико-химические характеристики анионита АВ-17×8

Показатель	Характеристика / значение
Внешний вид	Сферические зерна от светло-желтого до темно-коричневого цвета
Структура	Гелевая
Матрица	Стирол – дивинилбензол
Ионная форма	Хлоридная Cl ⁻
Функциональная группа	Четвертичная триметиламмониевая группа —N ⁺ (CH ₃) ₃
Размер зерен, мм	0.315 – 1.250
Объемная доля рабочей фракции, % не менее	95
Эффективный размер зерен, мм, не более	0.4 – 0.6

Коэффициент однородности, не более	1.7
Полная статистическая обменная емкость, мг-экв/см ³ , не менее	1.15
Массовая доля влаги, %	35 – 50
Осмотическая стабильность, %, не менее	92.5
Насыпная масса товарного анионита, г/дм ³	690 – 700

К технологиям, в которых ионообменные смолы применяют для извлечения радионуклидов предъявляют более высокие требования по стабильности физико-химических свойств и радиационно-химическую стойкость.

3.1.2 Структура и физико-химические свойства пероксида водорода

Пероксид водорода H_2O_2 – бледно-голубая сиропообразная жидкость без запаха. Плотность H_2O_2 составляет 1.46 г/см³, температура кипения равна 151 °С. Пероксид водорода хорошо растворим в воде и смешивается с ней в любых соотношениях. Для H_2O_2 характерна угловая форма молекулы, имеющая σ -связи между атомами кислорода и водорода. На рисунке 3.3 приведена пространственная структура молекулы пероксида водорода. Энергия связи O—O значительно меньше энергии связи O—H. Несимметричное распределение связей O—H и расположение OH-групп в разных плоскостях обуславливает сильную полярность молекулы пероксида водорода, поэтому H_2O_2 неограниченно растворяется в воде, спирте и эфире. Такое пространственное строение объясняется также отталкиванием неподеленных электронных пар атомов кислорода [147, 148].

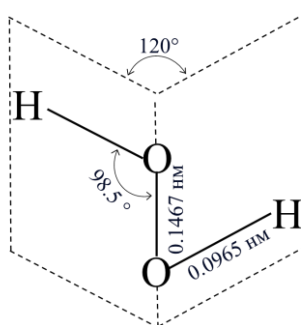


Рисунок 3.3 – Пространственная структура молекулы пероксида водорода

Пероксид водорода обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами. Проявляя слабые восстановительные свойства, H_2O_2 может восстанавливать только те вещества, стандартный электродный потенциал которых не более 0.682 В.

Окислительные свойства выражены сильнее исходя из строения молекулы. Пероксид водорода способен окислять большинство веществ, окислительный потенциал которых не превышает 1.776 В. Исключения составляют самые энергичные окислители, например, фтор или озон.

Наиболее термически устойчив чистый пероксид водорода и его 30 – 65 % водные растворы, при 20 °С разлагается около 0.5 % в год. Хранение H_2O_2 в темной посуде и прохладном месте обеспечивает сравнительно долгую стабильность свойств. Спустя время пероксид водорода способен медленно разлагаться на воду и кислород. Процесс разложения H_2O_2 ускоряется при действии света, нагрева, в присутствии щелочей, окислителей или восстановителей. Разложение пероксида водорода наблюдается в присутствии железа, меди, марганца, а также солей этих металлов, обладающих катализирующим действием.

Реакция разложения пероксида водорода в присутствии катализатора протекает по радикально-цепному механизму. Так в смеси водных растворов H_2O_2 и Fe^{2+} (так называемый реактив Фентона) идет реакция переноса электрона с иона Fe^{2+} на молекулу H_2O_2 с образованием иона Fe^{3+} и неустойчивого анион-радикала $[\text{H}_2\text{O}_2]^{\bullet-}$, который сразу распадается на анион OH^- и свободный гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$. Ввиду высокой активности гидроксильные радикалы способны вступать в различные реакции с органическими соединениями [147, 148]. Изучение химизма таких практически важных процессов позволит найти оптимальные условия их проведения и повысить их эффективность.

3.2 Бескаталитическая окислительная деструкция катионита КУ-2×8

3.2.1 Влияние концентрации пероксида водорода на процесс окисления катионита КУ-2×8

Концентрация пероксида водорода имеет значение в определении общей эффективности процесса разложения. Окислительную деструкцию катионита проводили с добавлением 5-25 об.% пероксида водорода при температурах (348, 353, 358, 363, 368 К). Кинетические зависимости относительной убыли массы катионита ($\Delta m/m$) от времени (τ) при 348, 358 и 368 К приведены на рисунке 3.4.

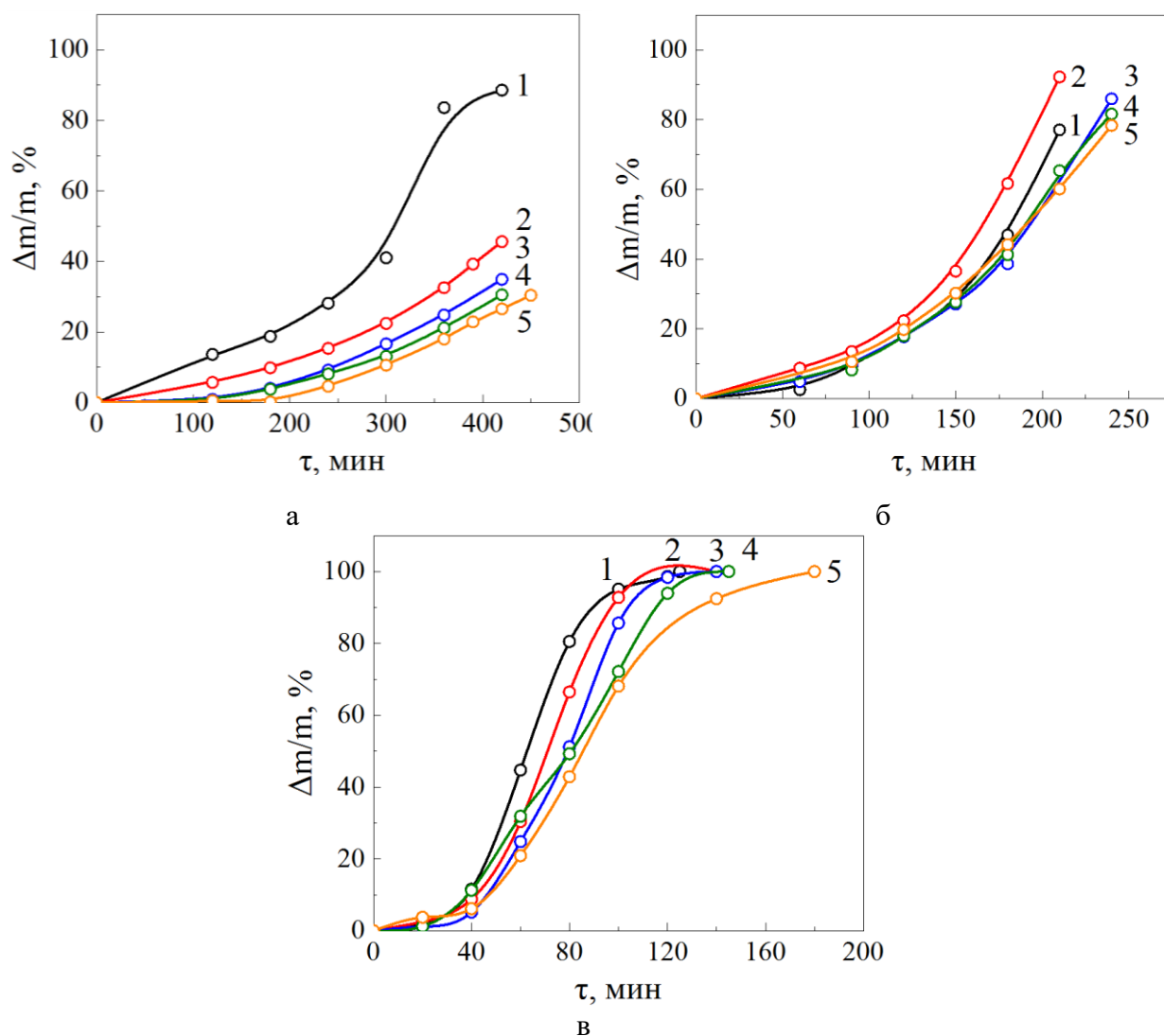


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 при температурах 348 К (а), 358 К (б), 368 К (в) в водных растворах H_2O_2 , об. %: 25 (1), 20 (2), 15 (3), 10 (4), 5 (5)

При концентрации окислителя 5 % H_2O_2 смола растворяется продолжительное время: за 450–240 мин окисляется от 30 до 80% катионита при 348 и 358 К соответственно. Полное растворение смолы возможно в течение 300–180 мин при 363 и 368 К соответственно. Повышение концентрации пероксида водорода до 10 и 15 % H_2O_2 способствует разложению смолы на 35–82 % за 420–240 мин при 348 и 358 К соответственно. При этом за 270–140 мин при 363 и 368 К гранулы катионита полностью растворяются. При концентрации окислителя 20 и 25 % H_2O_2 процесс окислительной деструкции смолы заметно ускоряется, заканчиваясь к 230–125 мин при 363 и 368 К соответственно.

Итак, пероксид водорода является основным источником гидроксильных радикалов. По мере повышения концентрации окислителя увеличивается выход $\bullet\text{OH}$, тогда как недостаточное добавление H_2O_2 снижает генерацию радикалов. Однако высокое

содержание пероксида водорода может привести к поглощению гидроксильных радикалов. Так на рис. 3.2(б) видно, что в присутствии 20 об.% H_2O_2 процесс окислительного разложения катионита протекает более ускоренно по сравнению с добавлением 25 об.% H_2O_2 при 358 К. В общем случае увеличение концентрации пероксида водорода от 5 до 25 об.% при определенной температуре не приводит к существенному повышению скорости процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8.

3.2.2 Влияние температуры процесса на скорость окисления катионита КУ-2×8

Температура процесса оказывает значительное влияние на скорость процесса. Окислительное разложение катионита проводили (5, 10, 15, 20, 25 об.%) пероксидом водорода в диапазоне температур 348–368 К. Кинетические зависимости относительной убыли массы катионита ($\Delta m/m$) от времени (τ) в (5, 10, 20 об.%) водных растворах пероксида водорода приведены на рисунке 3.5.

Независимо от температуры процесса на начальном этапе процесса происходит медленное уменьшение массы катионита. Так при температуре 348 К наблюдается длительный индукционный период и в течение 450–420 мин растворяется 30–50 % смолы по мере увеличения концентрации окислителя от 5 до 20 об.% H_2O_2 . Повышение температуры до 353 К способствует значительному ускорению реакции, при этом за 240 мин окисляется 60–80 % катионита. При 358 К и концентрации окислителя 5 и 10 об.% H_2O_2 за аналогичный интервал времени растворяется около 80 % смолы, тогда как с добавлением 20 об.% H_2O_2 за 245 мин достигнуто полное разложение катионита. С повышением температуры до 363 и 368 К катионообменная смола растворяется в течение 300 – 180 мин.

Зависимость скорости разложения половины массы сорбента от температуры процесса представлена на рисунке 3.6. Видно, что скорость окислительной деструкции значительно повышается с ростом температуры процесса особенно при температурах выше 363 К.

Исходя из анализа кинетических кривых, можно заключить, что температура является мощным фактором, оказывающим наибольшее влияние на скорость процесса бескаталитической деструкции катионита КУ-2×8.

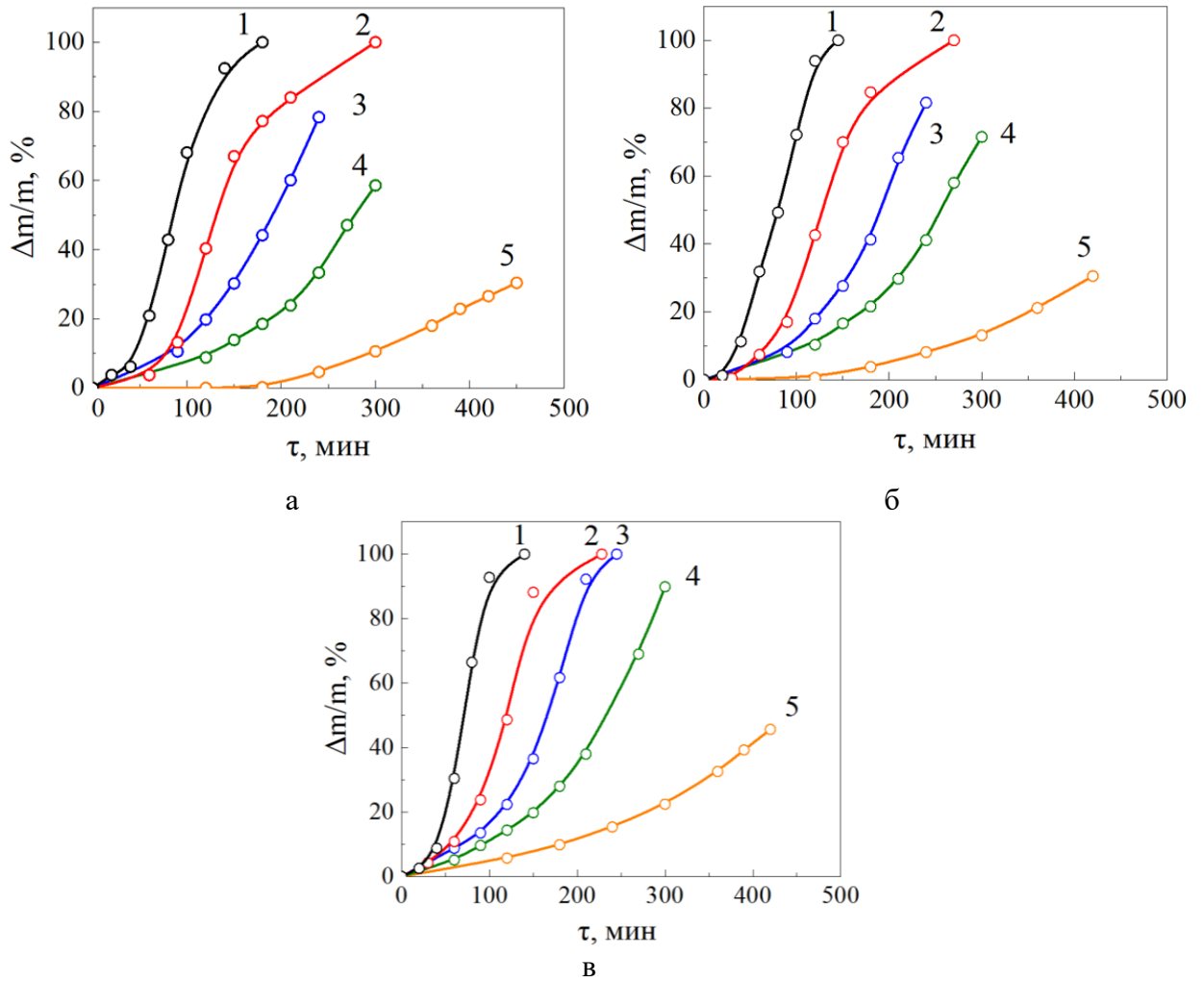


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 5 %-ном (а), 10 %-ном (б), 20 %-ном (в) водном растворе H_2O_2 при температуре, К: 368 (1), 363 (2), 358 (3), 353 (4), 348 (5)

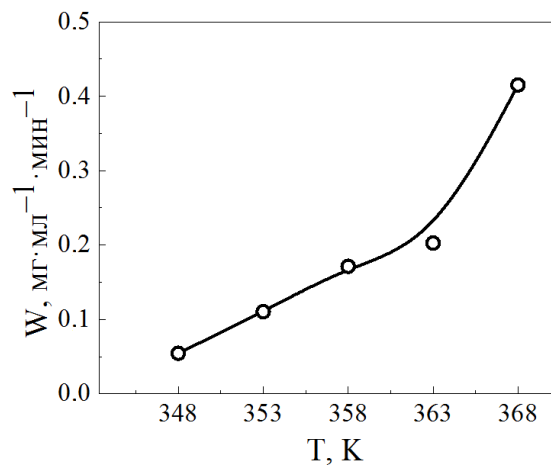


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости разложения 50 % массы катионита КУ-2×8 пероксидом водорода от температуры процесса

3.3 Каталитическое окислительное разложение катионита КУ-2×8

3.3.1 Влияние концентрации пероксида водорода на процесс каталитического разложения катионита КУ-2×8

Для эффективного проведения каталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 необходимо было выбрать оптимальную концентрацию пероксида водорода. Разложение катионообменной смолы проводили 10 (рис. 3.7 (а)) и 20 об.% (рис. 3.7 (б)) пероксидом водорода с добавлением 0.001–0.005 моль/л соли сульфата железа(II) FeSO_4 в диапазоне температур 323–343 К.

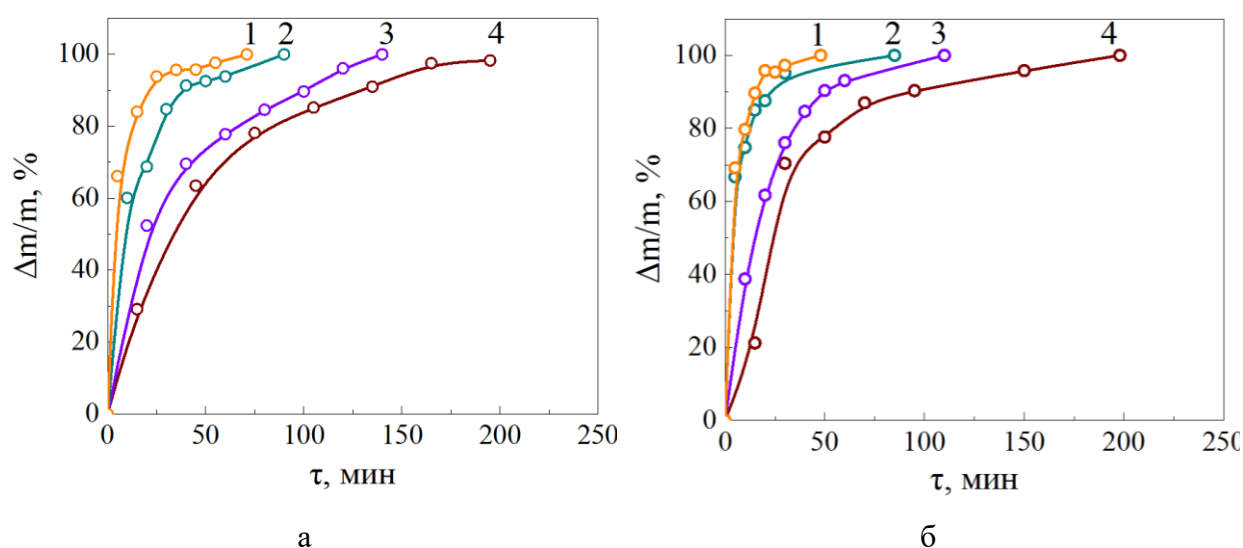


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 10 (а) и 20 об.% (б) растворе H_2O_2 с добавлением 0.003 моль/л FeSO_4 при различных температурах, К: 348 (1), 343 (2), 333 (3), 323 (4)

Из графиков видно, что при 333 К с добавлением 10 об.% H_2O_2 и 0.003 моль/л FeSO_4 катионит растворяется примерно за 140 мин. Повышение концентрации окислителя до 20 об.% H_2O_2 сокращает время полного разложения смолы на 30 мин. При 348 К также наблюдается уменьшение времени деструкции катионита по мере повышения концентрации пероксида водорода: добавление 10 об. % H_2O_2 и 0.003 моль/л FeSO_4 обеспечивает растворение смолы в течение 70 мин, тогда как в присутствии 20 об.% H_2O_2 и 0.003 моль/л FeSO_4 катионит разлагается за 48 мин.

Как следует из приведенных данных, изменение концентрации окислителя в пределах от 10 до 20 об.% не приводит к заметному повышению скорости деструкции катионита.

3.3.2 Влияние концентрации и природы катализатора на процесс окисления катионита КУ-2×8

В качестве каталитических добавок, ускоряющих процесс деструкции катионита КУ-2×8, с учетом предварительно проведенных экспериментов и литературных данных [109, 119, 120] были использованы сульфат меди(II) и соли железа(II) и (III): CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 .

Окисление катионита проводили в 20 об.% растворе пероксида водорода с добавлением 0.001–0.009 моль/л сульфата меди(II) CuSO_4 в диапазоне температур 323–353 К (рисунок 3.8).

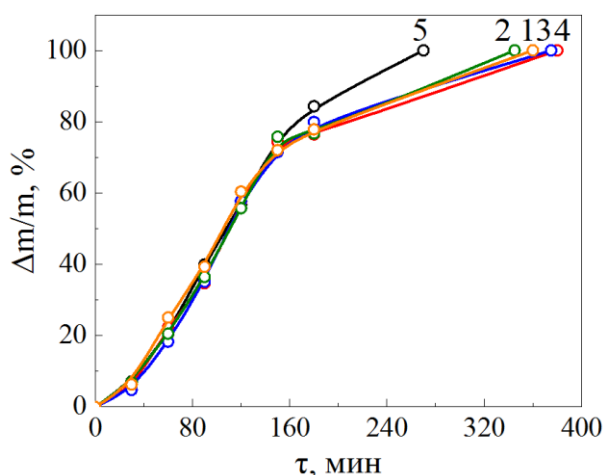


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением различной концентрации CuSO_4 , моль/л: 0.009 (1), 0.007 (2), 0.005 (3), 0.003 (4), 0.001 (5). Температура 343 К

Из кинетических кривых, полученных при температуре 343 К, видно, что при самой низкой концентрации катализатора 0.001 моль/л CuSO_4 катионит разлагается наиболее быстро, а именно, в течение первых 270 мин. Однако повышение содержания добавки соли замедляет процесс. Полное растворению катионита при введении 0.007 и 0.009 моль/л CuSO_4 происходит только за 345 и 360 мин соответственно. Таким образом, при повышении содержания каталитической добавки скорость процесса растворения смолы снижается, так как, вероятно, создаются условия снижения в системе концентрации гидроксильных $\bullet\text{OH}$ радикалов за счет их более активного взаимодействия с гидропероксильными радикалами $\text{HOO}\bullet$ [121]. В общем случае, исходя из характера полученных кинетических зависимостей, можно отметить, что повышение содержания добавки соли CuSO_4 от 0.001 до 0.009 моль/л не приводит к повышению скорости процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8.

В качестве каталитической добавки были использованы также различные соли железа(II) и (III). Так каталитическую окислительную деструкцию катионита КУ-2×8 проводили в диапазоне температур 323–353 К в присутствии солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (рис. 3.9 (а)), FeCl_3 (рис. 3.9 (б)), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 3.9 (в)), FeSO_4 (рис. 3.9 (г)), содержание которых варьировалось в пределах от 0.001 до 0.005 моль/л.

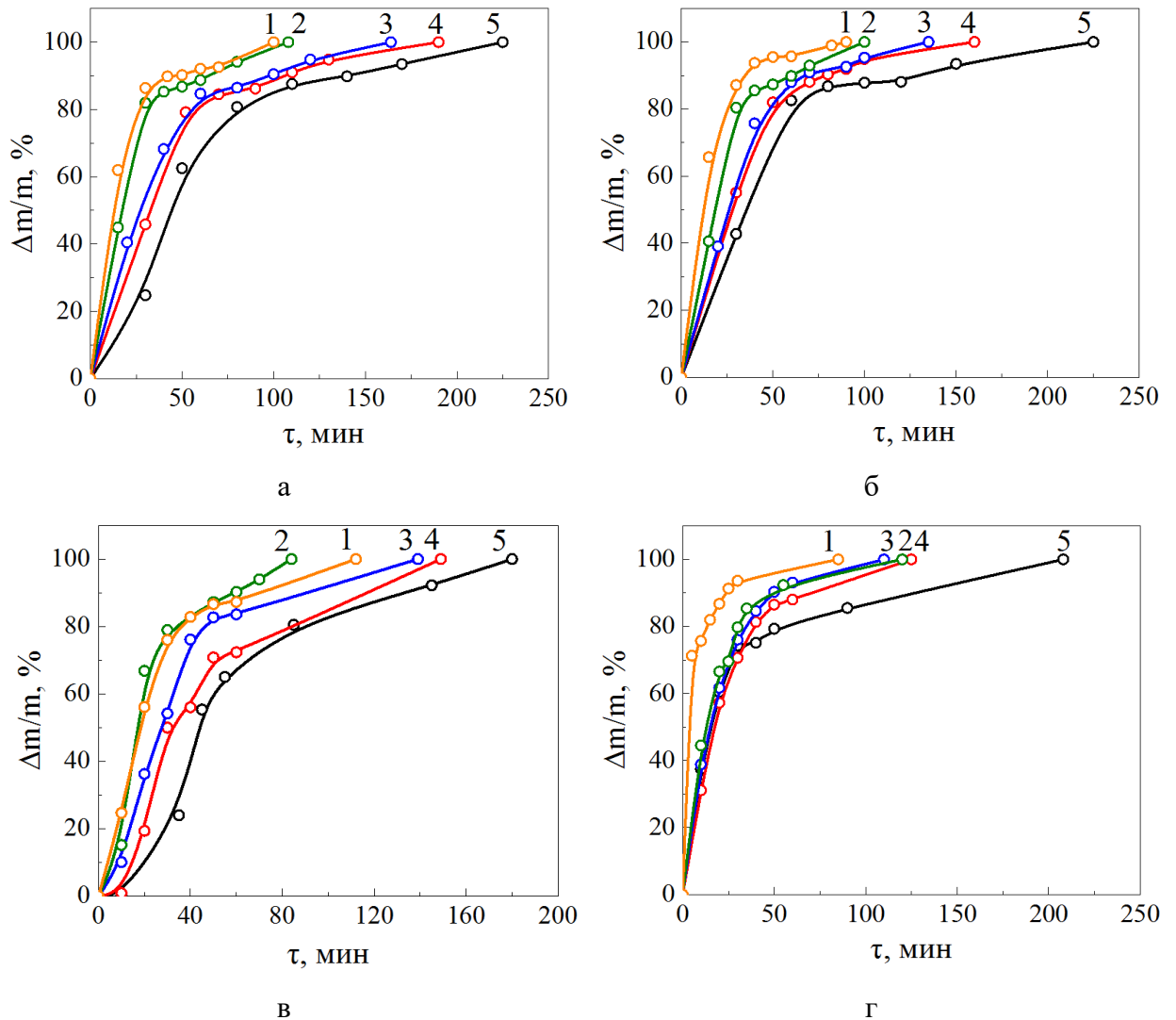


Рисунок 3.9 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 при содержании $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (а), FeCl_3 (б), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (в), FeSO_4 (г) в системе, моль/л: 0.005 (1), 0.004 (2), 0.003 (3), 0.002 (4), 0.001 (5). Температура 333 К

Исходя из характера кинетических кривых, полученных при 333 К, видно, что с первых минут процесс окисления протекает ускоренно, затем его скорость снижается и наблюдается достаточно длительный индукционный период. При концентрации каталитических добавок 0.001 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 полное растворение катионита происходит в течение первых 225–180 мин соответственно. Повышение

содержания добавок до 0.002 и 0.003 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 способствует увеличению скорости процесса: смола растворяется за 190–125 мин и 165–110 мин соответственно. При концентрациях катализатора 0.004 и 0.005 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 время растворения катионита сокращается до 120 – 84 и 112 – 85 мин соответственно.

В то же время следует отметить, что, в целом, в пределах исследованного концентрационного диапазона каталитических добавок солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 скорость процесса окислительной деструкции катионита изменяется сравнительно мало.

Проведенная оценка влияния вида использованных каталитических добавок на скорость окислительной деструкции катионита КУ-2×8 показала, что как следует из графической зависимости на рисунке 3.10 наиболее сильное каталитическое действие на процесс растворения катионита оказывают соли железа(II) по сравнению с использованием сульфата меди(II).

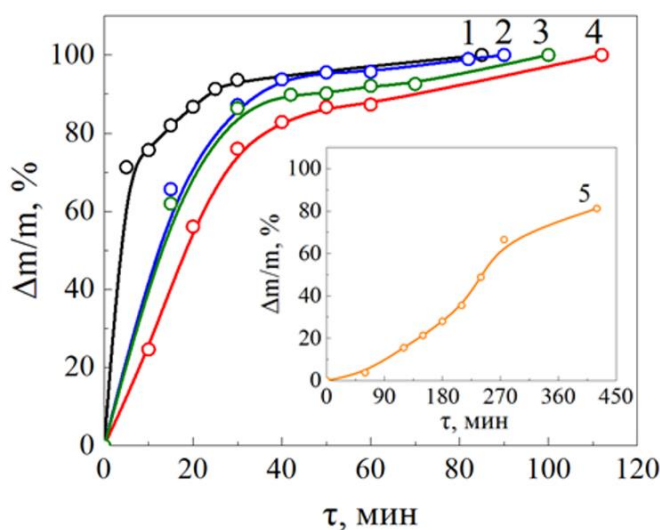


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 при 333 К в 20 об.% H_2O_2 при добавлении 0.005 моль/л солей FeSO_4 (1), FeCl_3 (2), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (4), CuSO_4 (5).

Вероятно, для катионита более высокие валентные состояния ионов металлов усиливают их обмен со смолой. Так валентные состояния окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ выше, чем у пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, следовательно, ионы Fe^{2+} могут иметь более высокую каталитическую активность, обеспечивающую полное окислительное разложение катионита [121]. В [119, 124] также отмечалось, что наиболее эффективным катализатором для разложения катионообменной смолы по сравнению с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$

и Mn^{2+}/Cu^{2+} является ион Fe^{2+} . Следует отметить, что электроотрицательность и энергия ионизации железа ниже, чем у меди, следовательно, железо обладает более сильными металлическими свойствами и легче отдает электроны. При этом наиболее активным является железо(II) по сравнению с железом(III), так как исходя из электронной конфигурации железо(III) более устойчиво. Из графика на рисунке 3.10 хорошо видно, что в присутствии сульфата железа(II) катионит окисляется более быстро, чем с добавкой сульфата железа(III).

Что касается влияния анионной составляющей добавок на основе солей железа, то согласно полученным кинетическим зависимостям каталитическая активность солей уменьшается в ряду $FeSO_4 > FeCl_3 > Fe_2(SO_4)_3 > Fe(NO_3)_3 > CuSO_4$. Отмечено, что сульфат железа(III) и хлорид железа(III) более активны по сравнению с нитратом железа(III). В процессе разложения параллельно протекает процесс сорбции железа смолой. Анионные компоненты солей железа(III) образуют с металлом координационные соединения, что способствует снижению доли незакомплексованных ионов железа, способных к адсорбции. Сорбционная активность железа(III) будет зависеть от устойчивости образовавшихся в растворе комплексных соединений. Чем устойчивее будут эти соединения, тем меньше будет сорбироваться железа, что замедляет процесс разложения катионита.

3.3.3 Кинетика окисления катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры процесса

Каталитическую окислительную деструкцию катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры в диапазоне 323 – 353 К проводили 20 об.% водным раствором пероксида водорода в присутствии 0.001–0.009 моль/л сульфата меди(II), нитрата железа(III), хлорида железа(III), сульфата железа(III), сульфата железа(II).

Кинетические зависимости относительной убыли массы катионообменной смолы при добавлении 0.005 моль/л $CuSO_4$ представлены на рисунке 3.11. Как видно из рисунка при 323 К наблюдается относительно продолжительный индукционный период и в течение первых 420 мин разлагается не более 20 % массы катионита. Повышение температуры до 333 К ускоряет процесс, что обеспечивает растворение 80 % катионита за аналогичный интервал времени. При 343 и 353 К на начальной стадии можно отметить ускорение процесса и катионит полностью разлагается за 375 и 220 мин соответственно.

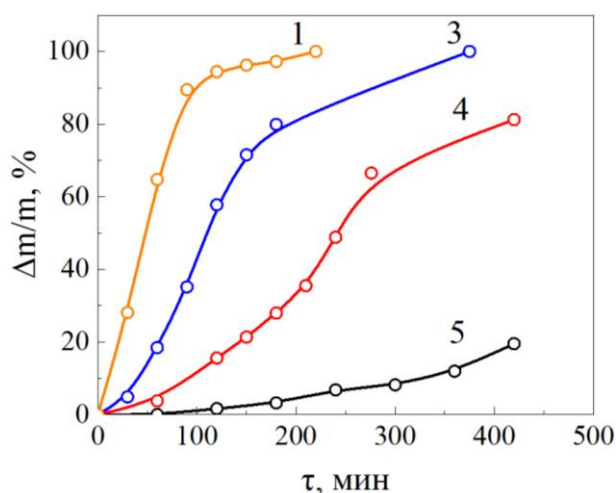


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 в присутствии 0.005 моль/л CuSO_4 при температурах, К: 353 (1), 343 (3), 333 (4), 323 (5)

Окислительное разложение катионита КУ-2×8 в присутствии солей железа проводили 20 об.% водным раствором пероксида водорода в диапазоне температур 323–353 К с добавлением 0.001 – 0.005 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 . Как видно из кинетических кривых, приведенных на рисунке 3.12 (а – г), с первых минут при 323 К скорость процесса постепенно повышается, однако для полного разложения катионита при данной температуре необходимо 198, 258, 240, 300 мин при добавлении 0.003 моль/л FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. Увеличение температуры до 333 К приводит к существенному повышению скорости процесса. Полное разложение катионита происходит в течение 110, 140, 135, 164 мин в присутствии FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. При 343 К смола растворяется за 60–90 мин, тогда как повышение температуры до 348 и 353 К сокращает время деструкции до 30 и 54 мин.

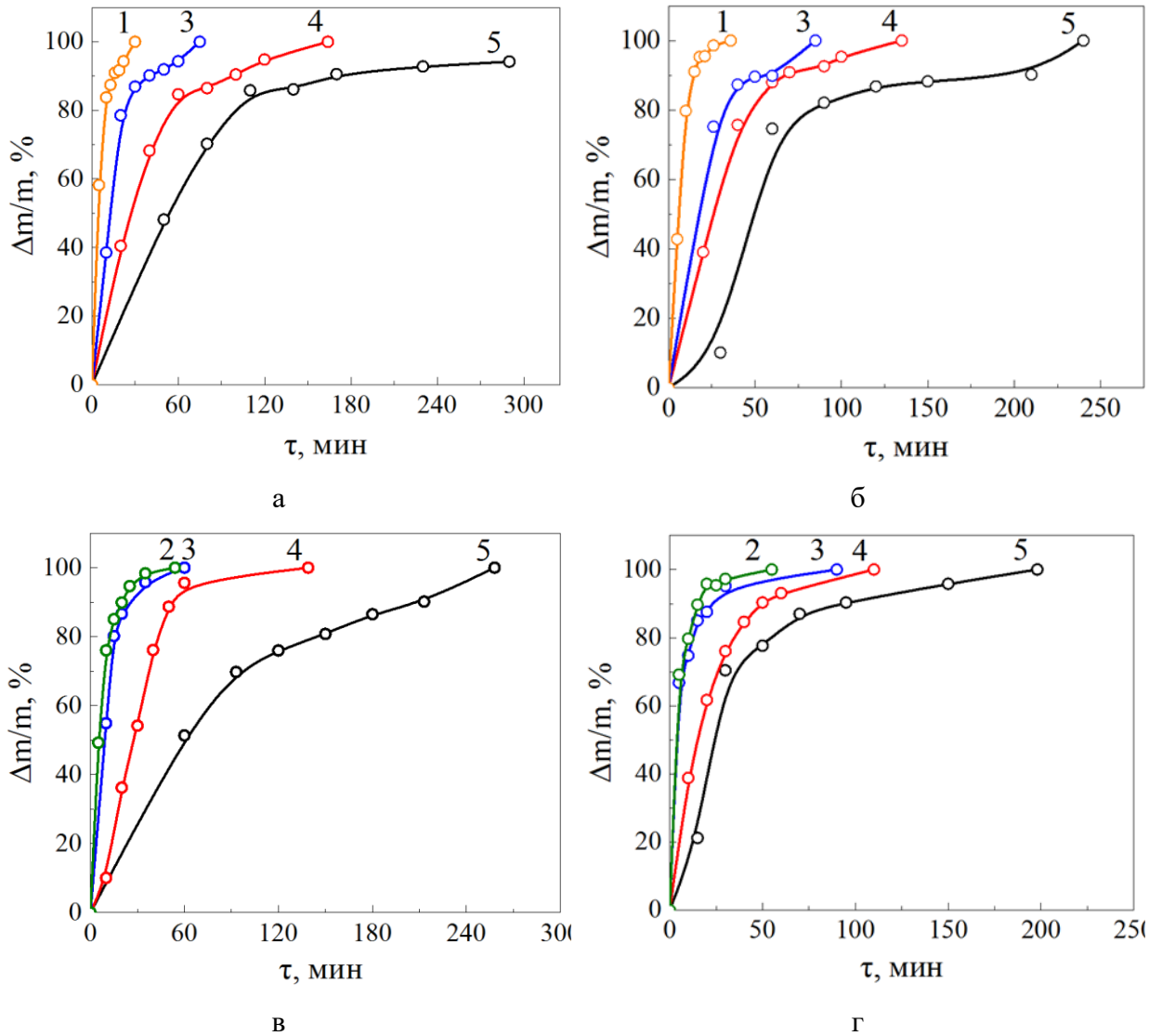


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 в присутствии 0.003 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (а), FeCl_3 (б), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (в), FeSO_4 (г) при температурах, К: 353 (1), 348 (2), 343 (3), 333 (4), 323 (5)

Зависимость скорости разложения половины массы сорбента в присутствии добавки FeSO_4 от температуры процесса приведена на рисунке 3.13.

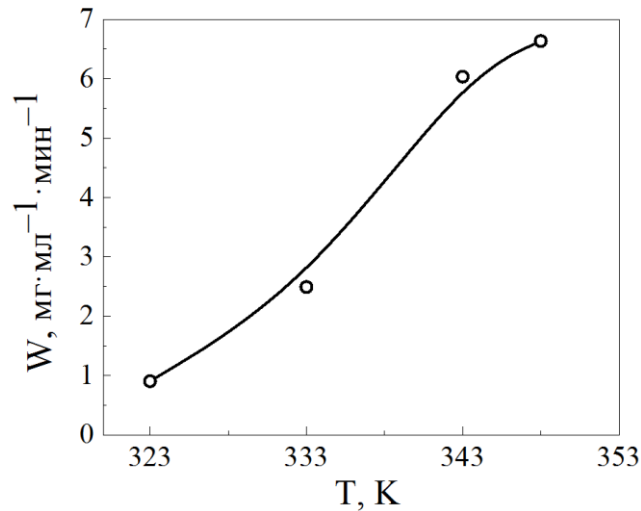


Рисунок 3.13 – Зависимость скорости разложения половины массы катионита КУ-2×8 пероксидом водорода в присутствии 0.004 моль/л FeSO₄ от температуры процесса

Из рисунка 3.13 видно, что с ростом температуры скорость разложения увеличивается, особенно при температурах выше 333 К. В то же время повышение температуры процесса с 343 до 348 К фактически не влияет на скорость окисления катионита.

3.3.4 Влияние концентрации катализатора и температуры на процесс окисления катионита КУ-2×8 с предварительной сорбцией железа(II)

Нами было рассмотрено влияние концентрации каталитической добавки FeSO₄ на процесс окислительного разложения катионита КУ-2×8 при проведении предварительной сорбции железа. Катионитом предварительно сорбировали в течение 15 мин железо(II) из раствора FeSO₄, а затем обрабатывали 20 об.% водным раствором пероксида водорода при температурах 313 – 323 К. Кинетические кривые относительной убыли массы катионита с проведением предварительной сорбции железа(II) из 0.001–0.005 М растворов катализатора приведены на рисунке 3.14.

Как видно из рисунка 3.14, после предварительной сорбции железа(II) с использованием 0.001 моль/л FeSO₄ полное растворение смолы происходит в течение 106 мин. При концентрации FeSO₄ 0.002 и 0.003 моль/л длительность окислительной деструкции еще больше снижается: процесс заканчивается через 45 и 41 мин соответственно. Предварительная сорбция железа(II) из 0.004 и 0.005 М растворов FeSO₄ способствует еще более быстрому протеканию процесса разложения: смола полностью растворяется в течение всего 36 и 32 мин соответственно.

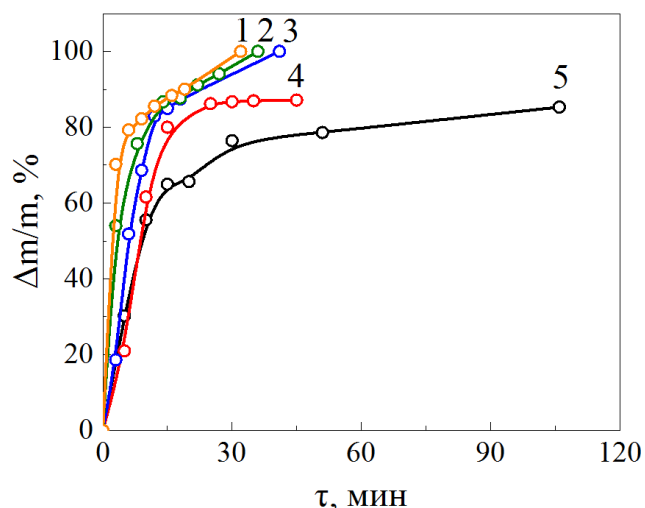


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% перексиде водорода при 313 К с использованием предварительной сорбции Fe^{2+} из различных растворов FeSO_4 , моль/л: 0.005 (1), 0.004 (2), 0.003 (3), 0.002 (4), 0.001 (5)

Таким образом, варьирование концентрации сульфата железа(II) не оказывает существенного влияния на изменение скорости окислительного разложения катионита. Однако наиболее приемлемой является ее содержание в количестве 0.003 – 0.005 моль/л.

Выявлено, что процесс окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с предварительной сорбцией ионов железа(II) из растворов FeSO_4 требует при аналогичной эффективности более низких рабочих температур: 313 - 323 К. Это наглядно демонстрируют кинетические кривые относительной убыли массы катионита, приведенные на рисунке 3.15.

Из рисунка 3.15 видно, что с первых минут процесс разложения катионита идет ускоренно. При температуре 313 К полное растворение катионита заканчивается уже в течение первых 45 мин. Увеличение температуры до 318 К повышает скорость процесса: на разложение смолы требуется всего около 30 мин. При температуре 323 К время растворения сокращается еще на 10 мин. Таким образом, при использовании предварительной сорбции железа(II) из вводимой каталитической добавки влияние температуры на изменение скорости окислительного разложения катионита проявляется более значительно.

Ранее в [149] было исследовано разложение катионита КУ-2×8 путем окисления раствором пероксида водорода с предварительным добавлением соли сульфата железа(II) в твердом виде в количестве 0.1 моль/дм³ влажной смолы (5.6 мг Fe^{2+} на 1 мл смолы). Ввод окислителя проводили ступенчато: вначале в количестве 10 – 20 % от объема пульпы, а

после повышения температуры смеси дозировали с объемной скоростью $0.4 - 0.8 \text{ дм}^3/\text{ч} \cdot \text{дм}^3$.
 Время полного растворения составляло от 4 до 7 часов.

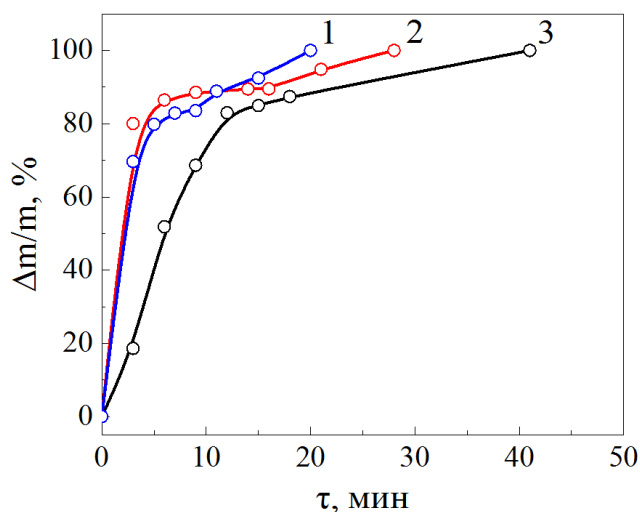


Рисунок 3.15 – Кинетические кривые относительной убыли массы катионита КУ-2×8 в 20 об.% перексиде водорода с использованием предварительной сорбции железа(II) из 0.003 М раствора FeSO_4 при температурах, К: 323 (1), 318 (2), 313 (3)

Для снижения расхода каталитической добавки были проведены исследования с уменьшением концентрации катализатора сульфата железа(II) с 10 до 0.1 ммоль/л (с 5.6 мг до 0.056 мг Fe^{2+} на 1 мл смолы). Процесс деструкции смолы осуществляли при 313 – 333 К. Для эффективного разложения ионообменной смолы была проведена корректировка значения pH путем дополнительного введения щелочи (NaOH или KOH) до установления pH 7.9 – 8.1, что дало возможность скорректировать окислительно-восстановительный потенциал пероксида водорода. По справочным данным [147] окислительно-восстановительный потенциал H_2O_2 при pH = 3 составляет +1.6 В, а при pH = 8 около +1.3 В. Следует также учесть, что процесс окислительного разложения катионита сопровождается снижением pH системы за счет продуктов, имеющих кислую реакцию. Условия окислительного разложения катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитической добавки сульфата железа(II) в зависимости от приведенных выше условий представлены в таблице 3.3.

Из таблицы 3.3 видно, что при самой низкой используемой концентрации добавки 0.07 ммоль/л FeSO_4 и температуре процесса 333 К степень разложения смолы составляет около 80 % в течение первых 160 мин. При повышении содержания катализатора до 0.5 ммоль/л возможно полное растворение катионита за более короткий промежуток времени – 83 мин. Снижение температуры процесса до 323 К при концентрации 0.1 и

0.2 ммоль/л FeSO₄ обеспечивает разложение более 90 % смолы, а увеличение добавки сульфата железа(II) до 1.0 и 5.0 ммоль/л обеспечивает полную деструкцию катионита в течение 35 и 18 мин. При использовании более низкой температуры 313 К и повышении содержания добавки до 10 ммоль/л FeSO₄ процесс разложения сокращается всего до 14 мин.

Таблица 3.3 – Окислительное разложение катионита КУ-2×8
в зависимости от задаваемых условий процесса

Наименование параметра	Примеры							
	1	2	3	4	5	6	7	8(прототип)
Концентрация сульфата железа(II), ммоль/л	0.07	0.1	0.2	0.5	1.0	5.0	10	10
Температура процесса, К	333	323	323	333	323	323	313	не контролируется
Корректировка рН щелочью	1.0 М NaOH	1.0 М NaOH	1.0 М KOH	1.0 М NaOH	1.0 М KOH	1.0 М NaOH	1.0 М NaOH	рН не корректируется
Время разложения катионита, мин	160	132	105	83	35	18	14	320
Степень разложения катионита, %	78	92	97	100	100	100	100	100

Как следует из приведенных данных, повышение рН реакционной смеси до 8 увеличивает концентрацию активного гидроксильного радикала и активизирует процесс окислительной деструкции катионита.

3.3.5 Анализ параметров процесса разложения катионита КУ-2×8

По результатам анализа по влиянию концентрации пероксида водорода и температуры на процесс бескаталитического разложения катионита КУ-2×8 установлено, что с увеличением содержания окислителя от 5 до 20 об.% H₂O₂ процесс окислительной деструкции смолы ускоряется. Дальнейшее повышение концентрации пероксида водорода до 25 об.% приводит к некоторому замедлению скорости деструкции вследствие снижения

концентрации гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ за счет их частичного поглощения в системе. При этом с повышением температуры отмечается постепенное нивелирование влияния содержания пероксида в реакторе в диапазоне 5 до 25 об.%. В качестве наиболее эффективной концентрации для разложения катионообменной смолы был выбран 20 об.% H_2O_2 пероксид водорода.

Независимо от температуры процесса начальный период разложения характеризуется относительно медленным уменьшением массы смолы, затем процесс резко ускоряется. Так, если при 348 К в течение 450 – 420 мин растворяется 30–50 % навески смолы, то повышение температуры всего на пять градусов способствует окислению 60–80 % катионита всего за 240 мин. Повышение температуры до 363 и 368 К приводит к полному растворению смолы соответственно в течение 300 и 180 мин.

Проведена оценка влияния концентрации добавок сульфата меди(II) в пределах 0.001 – 0.009 моль/л и солей железа: нитрата железа(III), хлорида железа(III), сульфата железа(III), сульфата железа(II) в пределах 0.001 – 0.005 моль/л на процесс деструкции смолы. Установлено, что при концентрации сульфата меди(II) 0.001 моль/л катионит разлагается при 343 К в течение 270 мин. При дальнейшем повышении содержания добавки соли меди процесс растворения смолы замедляется, что, вероятно, связано с недостатком образующихся гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ из-за их возможного поглощения гидропероксильными радикалами $\text{HOO}\bullet$.

В присутствии солей железа(II) в отличие от соли меди наблюдается монотонное увеличение скорости процесса по мере увеличения концентрации добавки. При 333 К и концентрации FeSO_4 0.005 моль/л происходит полное растворение смолы в течение примерно 70 мин, что в 50 раз быстрее, чем при бескаталитическом окислении при более высокой температуре (348 К). По увеличению своей эффективности каталитические добавки располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$.

Рассмотрено влияние температуры в диапазоне 313 – 353 К на скорость каталитического разложения катионита КУ-2×8. Полное разложение катионита в присутствии CuSO_4 достигается при 343 и 353 К в течение 375 и 220 мин соответственно. При добавлении солей железа(II и III) с первых минут процесс ускоряется. При 343 К смола растворяется за 60–90 мин, тогда как повышение температуры до 348 и 353 К сокращает время деструкции до 30 и 54 мин.

Проведено исследование разложения катионита после предварительной сорбции им ионов железа Fe^{2+} из раствора 0.003 моль/л FeSO_4 в течение 15 мин. Такой прием значительно сократил время полного разложения смолы, причем с заметным снижением

температуры процесса. Так при 313 К на полное растворение катионита необходимо 45 мин. Увеличение температуры до 323 К сокращает время растворения до 20 мин.

3.4 Выбор расчетного кинетического уравнения процесса разложения ионитов пероксидом водорода

Главной задачей гетерогенной кинетики является определение лимитирующей стадии и скорости процесса. Скорость процесса определяют по экспериментальным данным, исследуя кинетические зависимости. Обработку экспериментальных зависимостей проводят путем поиска наиболее подходящего уравнения наилучшим образом описывающего экспериментальные результаты. Другой способ – определяют лимитирующую стадию процесса и описывают кинетику процесса по известным в литературе кинетическим моделям.

Лимитирующую стадию оценивают по значению энергии активации процесса. Энергия активации E_a – это минимальная энергия, характеризующая высоту энергетического барьера, который нужно преодолеть. Так как окислительная деструкция ионообменных смол водным раствором пероксида водорода представляет собой сложный многостадийный процесс, то его следует охарактеризовать кажущейся энергией активации. При этом кажущаяся энергия активации меньше истинной (теоретической) на теплоту адсорбции реагирующего вещества [154, 155].

Кинетические характеристики ионного обмена зависят от скорости протекания следующих стадий процесса [136]:

- диффузии ионов во внешнем растворе;
- диффузии ионов через толщу зерна ионита к его активным группам;
- химической реакции обмена ионов;
- диффузии вытесняемых противоионов из внутренних зон зерен ионита к периферии;
- диффузии противоионов в объем раствора.

Если процесс лимитируется подводом реагирующих веществ к поверхности или диффузией внутрь образца, то реакция протекает в диффузионной области реагирования. Тогда энергия активации обычно меньше 40 кДж/моль. Если самой медленной стадией является химическая реакция, то процесс протекает в кинетической области. Энергия активации составляет при этом более 40 кДж/моль.

Связь энергии активации с константой скорости характеризуется уравнением Аррениуса $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ или в логарифмической форме $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$. Энергия

активации, которую находят с помощью уравнения Аррениуса Ea – кажущаяся (эмпирическая) энергия активации.

Для определения скорости гетерогенного процесса в системе "ионообменная смола – раствор" необходимо учитывать площадь поверхности раздела фаз, изменяющуюся в процессе окисления, а также геометрию гранул смолы, которые имеют шарообразную форму. Тогда скорость реакции окисления смолы определяется согласно уравнению:

$$-\frac{dm}{d\tau} = kFC \quad (3.1)$$

где m – масса гранулы ионообменной смолы в момент времени τ , F – площадь поверхности гранулы, C – концентрация пероксида водорода, k – константа скорости реакции окисления.

Учитывая площадь поверхности шара, радиус r и плотность массы ρ гранул, массу гранул смолы можно найти согласно уравнению $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$. Тогда, выразив радиус, $r = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m}{\rho}\right)^{1/3}$ можно получить уравнение для площади поверхности шара $F = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3}$. Подставив эти выражения в (3.1), получим [141]:

$$-\frac{dm}{d\tau} = 4k\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3} C \quad (3.2)$$

$$-\frac{dm}{d\tau} = k' m^{2/3} \quad (3.3)$$

$$-\int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{2/3}} = k' \int_0^\tau d\tau \quad (3.4)$$

$$3(m_0^{1/3} - m^{1/3}) = k' \tau \quad (3.5)$$

По уравнению (3.5) видно, что график зависимости $m^{1/3}$ от времени τ должен быть прямой линией.

Согласно уравнениям (3.1) и (3.3) реакция имеет первый порядок по площади поверхности гранул и дробный порядок по массе ионообменной смолы.

В работе была проведена обработка экспериментальных данных в координатах " $m^{1/3}$ – τ " и вычислены кинетические параметры процесса. Установлено, что рассчитанные значения кажущейся энергии активации характерны для процесса, протекающего в кинетической области.

Однако для адекватного описания кинетики окислительного разложения ионообменных смол должны быть изучены модели кинетики твердофазных реакций и выбрана наиболее подходящая из них. Рассмотрим ниже основные уравнения, характеризующие кинетику твердофазных процессов [150 – 152].

Скорость гетерогенных реакций лимитируется диффузией реагирующих веществ к зоне реакции. Попытки обобщений в данной области предпринял в свое время Яндер. Согласно геометрической модели Яндера крупные зерна окружены большим количеством мелких зерен и в результате взаимодействия образуется слой продукта. При выводе уравнения он использовал следующие предпосылки:

– лимитирующей стадией гетерогенного процесса является диффузия реагента через слой продукта;

– условно приняты диффузионные слои на поверхности зерен порошкообразных реагентов плоскими, так как радиус частиц достаточно большой, а слой продукта достаточно тонкий;

– мольный объем продукта и вещества, на котором растет продукт, приблизительно равны.

С учетом этого уравнение Яндера описывающее модель нарастания на частице слоя продукта реакции имеет вид:

$$[(1 + m)^{\frac{1}{3}} - 1]^2 = k\tau \quad (3.6)$$

Однако уравнение Яндера имеет недостатки, связанные с принятыми упрощениями и допущениями.

Так на самом деле диффузионные слои не являются плоскими, а имеют сферическую форму. Гинстлинг и Броунштейн учли эту поправку и предложили для описания роста слоя продукта на сферических частицах использовать уравнение:

$$[1 - \frac{2}{3}m - (1 - m)^{\frac{2}{3}}] = k\tau \quad (3.7)$$

В свою очередь, Журавлев, Лесохин и Темпельман приняли во внимание изменение концентрации диффундирующего вещества и вывели уравнение:

$$\{[1/(1 - m)]^{1/3} - 1\}^2 = k\tau \quad (3.8)$$

Более сложная модель Картера-Валенси учитывает различие мольного объема исходных веществ и продукта реакции ($V_{AB} \neq V_B$) и включает параметр $z = \frac{V_{AB}}{V_B}$:

$$\frac{z}{z-1} - (1 - m)^{\frac{2}{3}} - \frac{[1+m(z-1)]^{\frac{2}{3}}}{z-1} = k\tau \quad (3.9)$$

Таким образом, рассмотренные уравнения (3.6) – (3.9) моделируют диффузию через слой продукта реакции. Если степени превращения небольшие, то допустимо использование уравнения Яндера. Однако при больших степенях превращения поправки следует учитывать, применяя уравнения (3.7) – (3.9).

Расчеты кинетических параметров процесса с использованием уравнений (3.6) – (3.9) показали, что данные модели не подходят для описания кинетики окислительного

разложения ионообменных смол, так как вычисленная нами энергия активации по уравнению (3.5) характерна для процесса, протекающего в кинетической области реагирования.

Задача описания кинетики процесса, лимитируемого образованием и ростом зародышей, была решена в свое время Авраами и Колмогоровым при использовании различных подходов. Ерофеев применил эти решения для кинетического описания твердофазных процессов. Уравнение Ерофеева-Колмогорова-Авраами учитывает перекрывание и слияние зародышей, а также перекрывание центров зародышеобразования. Для сферических частиц оно может быть записано как:

$$[-\ln(1 - m)]^{\frac{1}{3}} = kt \quad (3.10)$$

Приведенное уравнение (3.10) описывает образование и рост зародышей, соответственно указанная модель не подходит для описания процесса окислительного разложения ионообменных смол.

Большая группа гетерогенных процессов лимитируется реакциями, протекающими на границе раздела фаз. В общем случае скорость взаимодействия будет пропорциональна поверхности непрореагировавшей части одного из компонентов. Кинетику процессов разложения можно описать уравнением сжимающейся сферы Грея-Веддингтона.

При выводе этого уравнения учтены следующие исходные предпосылки:

- реализуется модель Яндера;
- скорость реакции контролируется кинетической стадией и пропорциональна площади границы раздела;
- концентрации реагентов не меняется во времени;
- поверхность зерен покрывается сплошным слоем.

С учетом принятых допущений уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона приобретает следующий вид:

$$[1 - (1 - m)^{\frac{1}{3}}] = kt \quad (3.11)$$

Нами проведены вычисления кинетических характеристик процесса окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода анионита АВ-17×8 и катионита КУ-2×8 с использованием уравнения сжимающейся сферы Грея-Веддингтона (таблица 3.4).

По вычисленным кинетическим параметрам процесса разложения ионообменных смол из значений коэффициентов корреляции (таблица 3.4) видно, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются уравнением Грея-Веддингтона ($R^2 > 0.96$).

Таблица 3.4 – Кинетические характеристики процесса каталитического окислительного разложения анионита АВ-17×8 и катионита КУ-2×8 в 20 об.% перексиде водорода рассчитанные по уравнению Грея-Веддингтона

Т, К	Анионит АВ-17×8 в 20 об.% H ₂ O ₂ в присутствии 0.003 М CuSO ₄		Катионит КУ-2×8 в 20 об.% H ₂ O ₂ в присутствии 0.003 М FeSO ₄	
	$k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$	R ²	$k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$	R ²
323	0.8	0.9723	3.29	0.9639
333	3.5	0.9868	5.49	0.9709
343	16.6	0.9686	16.22	0.9905
348	20.8	0.9643	17.12	0.9812

Скорость и другие кинетические параметры гетерогенного процесса разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода зависит от площади поверхности. В исследовании [153] величина удельной поверхности ионита, вычисленная с учетом радиуса иона меди(II), равна 614 м²/г.

В настоящей работе методом фотоколориметрии с использованием метиленового синего с учетом экспериментально определенной величины предельной адсорбции и радиуса иона метиленового синего 105 Å была рассчитана удельная площадь поверхности катионита КУ-2×8, которая составила 607 м²/г.

По уравнению сжимающейся сферы (3.11) для процессов разложения принимают, что радиус образца уменьшается во времени с постоянной скоростью [150].

Математическая обработка кинетических данных окислительной деструкции катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 проведена по уравнению (3.11) Грея-Веддингтона. Из уравнения (3.11) следует, что график зависимости $(1 - (1 - m)^{1/3})$ от времени τ должен быть прямой линией, получим кинетическую зависимость изменения массы ионообменной смолы от продолжительности ее окисления. Таким образом, наиболее приемлемой моделью для описания кинетики твердофазной реакции процесса разложения ионообменных смол является уравнение сжимающейся сферы, которое наиболее точно линеаризует экспериментальные данные.

3.4.1 Кинетические параметры процесса бескаталитического разложения катионита КУ-2×8

Нами была проведена обработка экспериментальных данных бескаталитического окисления катионита КУ-2×8 по уравнению Грея-Веддингтона. Эффективную константу скорости k процесса окислительной деструкции ионообменных смол определяли графически в координатах " $(1 - (1 - m)^{1/3}) - \tau$ " по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс. На рисунке 3.16 представлена обработка экспериментальных данных в координатах " $(1 - (1 - m)^{1/3}) - \tau$ ", что позволило учесть шарообразную геометрию гранул смолы и гетерогенную природу реакции окислительной деструкции.

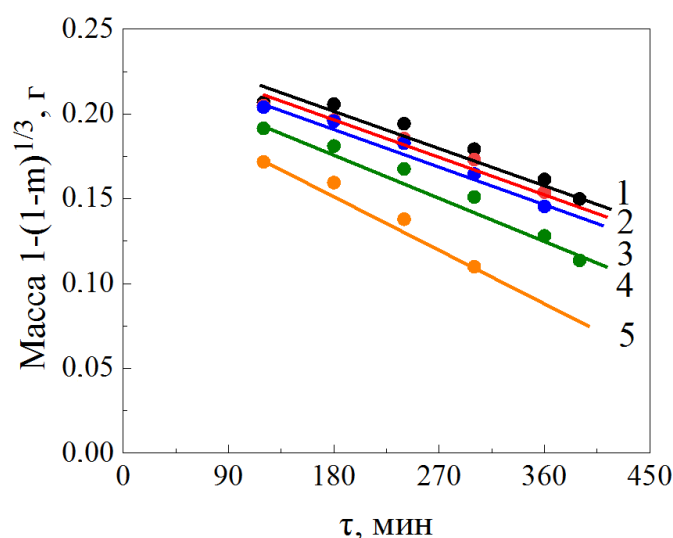


Рисунок 3.16 – Линеаризация экспериментальных данных в процессе бескаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 при 348 К в растворе H_2O_2 различной концентрации, об.‰: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5)

Рассчитанные значения эффективной константы скорости процесса бескаталитического разложения катионита в зависимости от температуры и концентрации окислителя приведены в таблице 3.5.

Из полученных данных следует отметить, что в процессе бескаталитической деструкции катионита 20 об.‰ пероксидом водорода константа скорости закономерно возрастает с повышением температуры в 8.6 раз. При более низких значениях концентрации окислителя увеличение константы несколько меньше: в 4.8 – 7.4 раза. При этом в пределах изменения концентрации пероксида водорода от 5 до 25 об.‰ увеличение константы скорости составляет всего лишь в 1.4 – 2.1 раза. Коэффициент детерминации находится в пределах от 0.8627 до 0.9960.

Таблица 3.5 – Эффективная константа скорости процесса бескаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры и концентрации пероксида водорода

Константа скорости, $k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$					
Температура, К	Концентрация H_2O_2 , об.%				
	5	10	15	20	25
348	0.27	0.26	0.30	0.33	0.58
353	0.40	0.51	0.56	0.64	0.69
358	0.95	1.11	1.02	1.32	1.35
363	1.31	1.32	1.45	1.76	1.98
368	1.78	1.93	2.23	2.86	2.79

Определены значения кажущейся энергии активации E_a процесса бескаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 путем графического решения уравнения Аррениуса в координатах " $\ln k - 1/T \cdot 10^3$ ". На рисунке 3.17 приведена зависимость логарифма константы скорости разложения катионита в 5 – 25 об.% растворах пероксида водорода от обратной температуры.

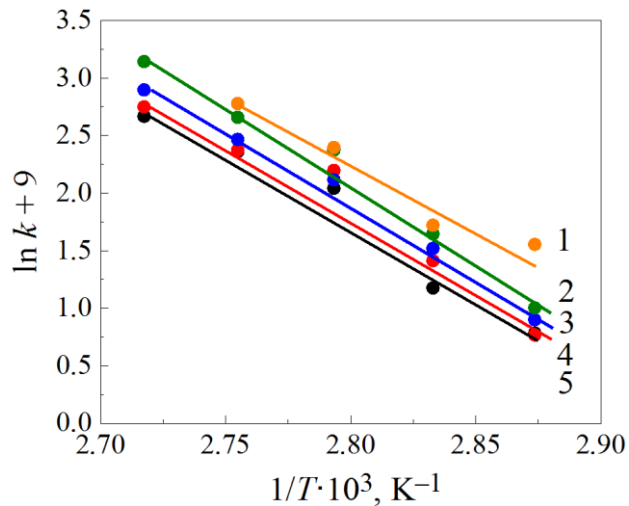


Рисунок 3.17 – Аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения катионита КУ-2×8 в растворах H_2O_2 различной концентрации, об. %:

25 (1), 20 (2), 15 (3), 10 (4), 5 (5)

Рассчитанные значения кажущейся энергии активации реакции разложения катионита КУ-2×8 водным раствором 5 – 25 об.% H_2O_2 при 348 – 368 К находятся в диапазоне 114.0 ± 1 – 83.3 ± 1 кДж/моль, что характерно для процесса, протекающего в кинетической области.

Итак, значительное повышение эффективной константы скорости бескаталитической деструкции катионита в присутствии 20 об.% пероксида водорода (в 8.6 раз) связано с тем, что по мере повышения концентрации окислителя увеличивается выход гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$. Однако повышение содержания окислителя до 25 об.% может привести к их частичному поглощению в системе. При этом повышение концентрации пероксида водорода от 5 до 25 об.% приводит к снижению значений энергии активации процесса бескаталитического разложения катионита.

3.4.2 Константа скорости и энергия активации процесса окисления катионита КУ-2×8 в присутствии каталитической добавки CuSO_4

Обработка экспериментальных результатов процесса каталитического разложения катионита с добавлением сульфата меди(II) проведена в координатах " $(1 - (1 - m)^{1/3}) - \tau$ " по уравнению сжимающейся сферы (рисунок 3.18).

Вычисленные значения эффективной константы скорости процесса окислительной деструкции катионита в присутствии CuSO_4 в зависимости от температуры и концентрации добавки приведены в таблице 3.6.

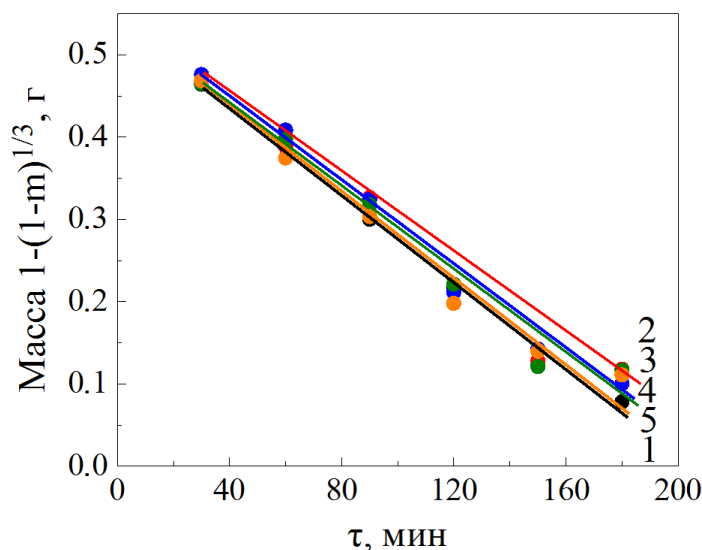


Рисунок 3.18 – Линеаризация экспериментальных данных в процессе окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 при 343 К с добавлением CuSO_4 различной концентрации, моль/л: 0.001 (1), 0.003 (2), 0.005 (3), 0.007 (4), 0.009 (5)

В процессе каталитического разложения катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением CuSO_4 концентрации 0.001 и 0.003 моль/л константа скорости увеличивается в 21 раз. При введении 0.005 моль/л CuSO_4 рост константы скорости наблюдается до 19 раз. Добавление 0.007 и 0.009 моль/л CuSO_4 увеличивает константу скорости лишь в 15–17 раз. По мере повышения концентрации катализатора от 0.001 до 0.009 моль/л при постоянной температуре рост константы скорости замедляется в 1.3–2.1 раза.

Линеаризацией экспериментальных данных установлено, что коэффициент детерминации находится в диапазоне от 0.9081 до 0.9892

Таблица 3.6 – Эффективная константа скорости k процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры и содержания каталитической добавки CuSO_4 при использовании 20 об.% пероксида водорода

Константа скорости, $k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$					
Температура, К	Концентрация CuSO_4 , моль/л				
	0.001	0.003	0.005	0.007	0.009
323	0.09	0.11	0.13	0.15	0.19
333	0.32	0.46	0.49	0.56	0.60
343	1.01	1.02	1.06	1.22	1.32
353	1.90	2.39	2.51	2.26	3.41

Рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса каталитической окислительной деструкции катионита с добавлением CuSO_4 путем графического решения уравнения Аррениуса. На рисунке 3.19 приведена зависимость логарифма константы скорости разложения катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.001–0.009 моль/л CuSO_4 от обратной температуры.

Вычисленные значения кажущейся энергии активации процесса разложения катионита с добавлением сульфата меди(II) в температурном диапазоне 323 – 353 К находятся в пределах 96.7 ± 1 – 84.9 ± 1 кДж/моль и свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области.

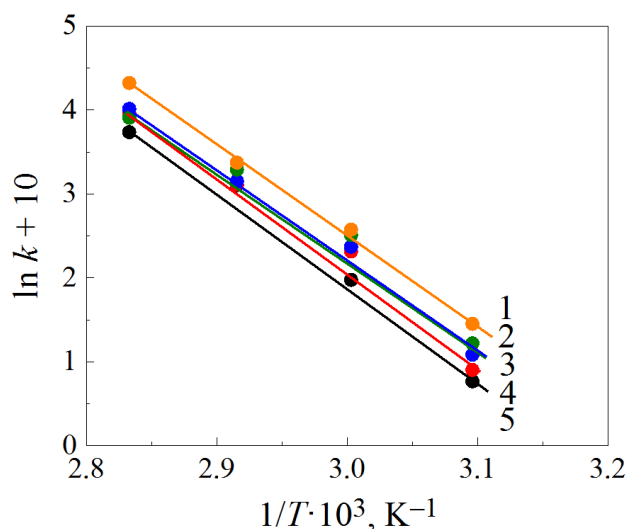


Рисунок 3.19 – Аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения катионита КУ-2×8 в 20 об.% H₂O₂ с добавлением CuSO₄ различной концентрации, моль/л: 0.009 (1), 0.007 (2), 0.005 (3), 0.003 (4), 0.001 (5)

Таким образом, каталитическое разложение катионита 20 об.% пероксидом водорода в присутствии 0.001 – 0.003 моль/л CuSO₄ обеспечивает значительное повышение эффективной константы скорости (до 21 раза), так как дальнейшее повышение содержания добавки до 0.009 моль/л может приводить к поглощению гидроксильных радикалов за счет образования комплексов. В процессе увеличения содержания каталитической добавки CuSO₄ до 0.009 моль/л наблюдается снижение концентрации пероксида водорода. При этом значения энергии активации уменьшаются по мере повышения скорости процесса каталитического разложения.

3.4.3 Кинетические параметры процесса окисления катионита КУ-2×8 в присутствии каталитических добавок Fe(NO₃)₃, FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄

Экспериментальные данные, полученные в процессе каталитического разложения катионита КУ-2×8 с добавлением солей железа(II, III) Fe(NO₃)₃, FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄, были обработаны в координатах $\ln(1 - (1 - m)^{1/3}) - \tau$ по уравнению Грея-Веддингтона. На рисунке 3.20 представлена линеаризация экспериментальных данных для нахождения тангенса угла наклона полученной прямой к оси абсцисс.

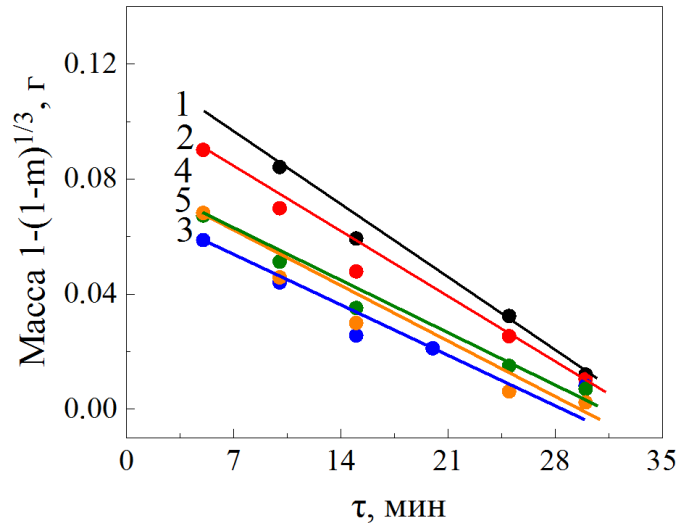


Рисунок 3.20 – Линейризация экспериментальных данных в процессе окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 при 343 К с добавлением $FeSO_4$ различной концентрации, моль/л: 0.001 (1), 0.002 (2), 0.003 (3), 0.004 (4), 0.005 (5)

Рассчитанные значения эффективной константы скорости процесса разложения катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры и содержания солей железа(II, III) $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ приведены в таблице 3.7.

В температурном диапазоне 323 – 353 К рассчитанные значения константы скорости процесса окислительной деструкции катионита 20 об.% пероксидом водорода в присутствии 0.005 моль/л $Fe(NO_3)_3$ закономерно увеличивается в 15 раз. Использование 0.003 и 0.004 моль/л $Fe(NO_3)_3$ обеспечивает рост константы в 11 – 13 раз. При введении 0.001 и 0.002 моль/л соли константа скорости повышается в 8 раз. По мере повышения содержания каталитической добавки от 0.001 до 0.005 моль/л $Fe(NO_3)_3$ при постоянной температуре константа скорости увеличивается не более, чем в 2 – 4 раза.

С добавлением 0.001 моль/л $FeCl_3$ при 323 – 353 К значение константы скорости процесса разложения катионита 20 об.% пероксидом водорода возрастает примерно в 9 раз. В присутствии 0.002, 0.003, 0.004 и 0.005 моль/л $FeCl_3$ рост константы скорости несколько ниже – до 5 – 7 раз. Отметим, что при постоянной температуре увеличение концентрации сульфата железа(III) от 0.001 до 0.005 моль/л значительно не влияет на повышение константы скорости процесса, увеличивая ее лишь в 2.1 – 3.0 раза.

Вычисленные значения константы скорости процесса каталитической окислительной деструкции катионита 20 об.% пероксидом водорода в диапазоне 323 – 348 К в присутствии добавки $Fe_2(SO_4)_3$ концентрации 0.004 и 0.005 моль/л показывают, что константа скорости процесса увеличивается в 9 раз. При введении 0.002 и 0.003 моль/л $Fe_2(SO_4)_3$ наблюдается возрастание константы скорости в 6 раз.

Добавление $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ концентрации 0.001 моль/л обеспечивает рост константы в 4 раза. По мере увеличения содержания добавки от 0.001 до 0.005 моль/л при постоянной температуре константа скорости процесса увеличивается в 1.7 – 3.7 раза.

Таблица 3.7 – Эффективная константа скорости k процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в зависимости от температуры и содержания каталитических добавок $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 при использовании 20 об.% пероксида водорода

Константа скорости, $k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$						
Катализатор	Температура, К	Концентрация катализатора, моль/л				
		0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	323	1.32	1.57	1.65	1.67	3.30
	333	2.16	3.28	3.00	5.84	6.10
	343	4.41	4.59	8.46	10.65	17.27
	353	10.71	12.34	17.85	22.51	50.75
FeCl_3	323	1.09	1.79	2.70	2.92	3.17
	333	2.94	3.51	4.10	5.75	6.14
	343	4.88	6.14	4.27	11.96	12.43
	353	9.45	9.64	17.14	20.27	20.84
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	323	1.17	1.23	1.37	1.35	1.95
	333	2.62	3.10	4.11	5.66	6.35
	343	4.48	4.96	9.17	11.77	16.41
	348	5.28	7.69	7.89	12.37	16.92
FeSO_4	323	3.34	5.05	3.29	4.10	4.79
	333	5.38	6.46	5.49	5.72	16.40
	343	9.80	13.64	16.22	15.50	27.62
	348	11.44	14.21	17.12	16.40	32.60

Из рассчитанных значений константы скорости процесса окислительной деструкции катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.005 моль/л FeSO_4 по мере

повышения температуры от 323 до 348 К видно, что константа скорости процесса возрастает в 7 раз. Добавление FeSO_4 концентрации 0.003 и 0.004 моль/л обеспечивает рост константы в 4 – 5 раз. Снижение концентрации катализатора до 0.001 и 0.002 моль/л вызывает незначительное повышение константы скорости процесса – всего в 3 раза. Увеличение содержания добавки от 0.001 до 0.005 моль/л повышает константу скорости только в 1.4 – 3.0 раза.

Линеаризация экспериментальных данных процесса окислительного разложения катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением солей железа(II, III) показала, что коэффициент детерминации находится в пределах от 0.8570 до 0.9964.

Были вычислены значения кажущейся энергии активации процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с добавлением катализаторов солей железа(II, III) путем графического решения уравнения Аррениуса. На рисунке 3.21 представлена зависимость логарифма константы скорости разложения катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением FeSO_4 от обратной температуры.

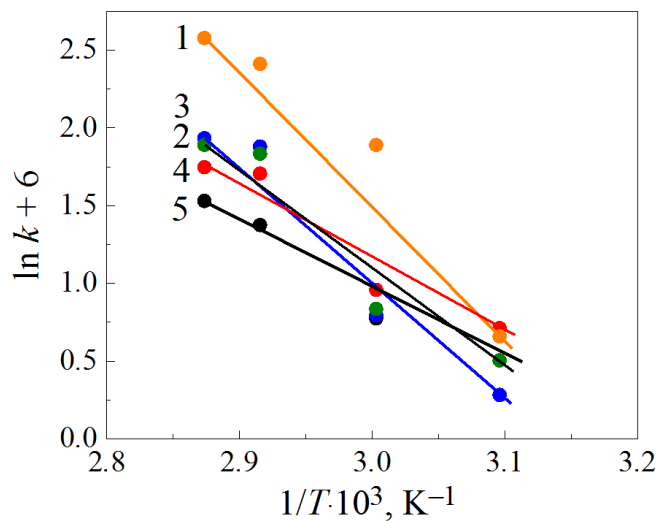


Рисунок 3.21 – Аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения катионита КУ-2×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением FeSO_4 различной концентрации, моль/л: 0.005 (1), 0.004 (2), 0.003 (3), 0.002 (2), 0.001 (1)

В таблице 3.8 приведены величины кажущейся энергии активации процесса каталитического окисления катионита с добавлением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , которые свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме.

Из таблицы 3.8 следует, что с добавлением солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 значения кажущейся энергии активации снижаются по сравнению с добавкой сульфата

меди(II) и составляют 86.3 ± 1 – 65.1 ± 1 , 68.2 ± 1 – 53.1 ± 1 , 82.6 ± 1 – 56.3 ± 1 , 71.7 ± 1 – 51.8 ± 1 кДж/моль соответственно.

Таблица 3.8 – Кажущаяся энергия активации E_a процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 при различных концентрациях каталитических добавок $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4

Катализатор	Концентрация, моль/л	Кажущаяся энергия активации, $E_a \pm 1$, кДж/моль
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.001	66.1
	0.002	65.1
	0.003	75.1
	0.004	82.1
	0.005	86.3
FeCl_3	0.001	68.2
	0.002	53.1
	0.003	58.3
	0.004	61.3
	0.005	59.5
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.001	80.8
	0.002	68.4
	0.003	65.4
	0.004	82.6
	0.005	56.3
FeSO_4	0.001	71.7
	0.002	71.0
	0.003	61.7
	0.004	51.8
	0.005	56.9

Как следует из приведенных данных, в процессе каталитического разложения катионита в присутствии 0.005 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 наблюдается значительный рост эффективной константы скорости до 15 раз (с 3.30 до $50.75 \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), тогда как по мере снижения концентрации добавки рост константы скорости несколько ниже, вследствие генерации меньшего количества гидроксильных радикалов. При этом повышение содержания добавки солей железа(II, III) до 0.005 моль/л обеспечивает

снижение значений энергии активации процесса каталитического разложения катионита. Следует отметить сложный характер зависимости каталитической активности соединений железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 от концентрации. Возможно, это связано с неоднозначным влиянием их содержания на скорость цепной реакции и вероятность обрыва реакционной цепи в процессе взаимодействия компонентов соли с активными частицами.

3.4.4 Константа скорости и энергия активации процесса окисления катионита КУ-2×8 с предварительной сорбцией железа(II)

Экспериментальные данные, полученные в процессе предварительной сорбции железа(II) катионитом КУ-2×8 при использовании добавки FeSO_4 с последующей окислительной деструкцией смолы 20 об.% пероксидом водорода, были обработаны по уравнению сжимающейся сферы Грея-Веддингтона. Линеаризация экспериментальных данных представлена на рисунке 3.22.

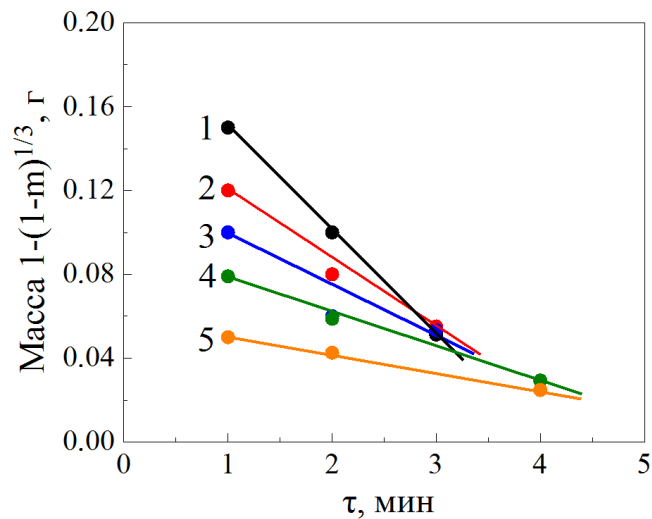


Рисунок 3.22 – Линеаризация экспериментальных данных в процессе окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в 20 об.% пероксиде водорода с предварительной сорбцией железа(II) из раствора FeSO_4 концентрации, моль/л:
0.001 (1), 0.002 (2), 0.003 (3), 0.004 (4), 0.005(5)

Рассчитанные значения эффективной константы скорости окислительной деструкции катионита с предварительной сорбцией железа(II) из раствора FeSO_4 приведены в таблице 3.9.

Как видно из таблицы 3.9 предварительная сорбция катионитом железа из 0.004 М раствора FeSO_4 обеспечивает повышение константы скорости при 323 К по сравнению с аналогичным исходным содержанием FeSO_4 в реакторе до 11 раз (с 4.10×10^{-3} до

$44.2 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). При этом отмечено, что по мере повышения температуры процесса с 313 до 323 К добавление 0.001 моль/л FeSO_4 обеспечивает рост константы скорости в 3 раза. Содержание добавки 0.002 и 0.003 моль/л FeSO_4 увеличивает константу до 2.5 раз. При повышении концентрации катализатора до 0.004 и 0.005 моль/л FeSO_4 наблюдается снижение константы скорости до 2.1-1.6 раза.

Линеаризацией экспериментальных данных установлено, что коэффициент детерминации находится в пределах от 0.9124 до 0.9910.

Таблица 3.9 – Эффективная константа скорости процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в 20 об.% перексиде водорода с предварительной сорбцией железа(II)

Константа скорости, $k \cdot 10^3, \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$					
Температура, К	Концентрация FeSO_4 , моль/л				
	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
313	9.60	11.45	14.75	20.50	28.41
318	17.13	30.18	30.53	30.59	32.18
323	27.18	28.74	34.30	44.24	45.37

Путем графического решения уравнения Аррениуса на рисунке 3.23 построена зависимость константы скорости процесса разложения катионита в растворе пероксида водорода с предварительной сорбцией FeSO_4 .

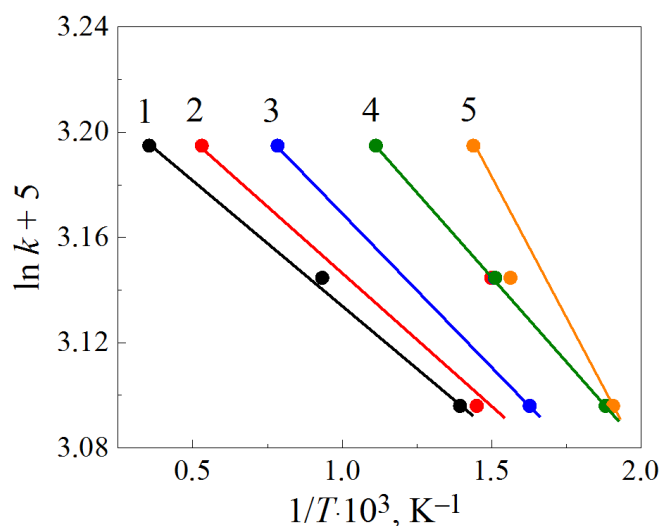


Рисунок 3.23 – Аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения катионита КУ-2×8 в 20 об.% перексиде водорода с предварительной сорбцией железа(II) из раствора FeSO_4 концентрации, моль/л: 0.001 (1), 0.002 (2), 0.003 (3), 0.004 (4), 0.005 (5)

Вычисленные значения кажущейся энергии активации реакции окислительного разложения катионита с предварительной сорбцией железа из раствора FeSO_4 находятся в диапазоне $87.4 \pm 1 - 40.3 \pm 1$ кДж/моль и характерны для процесса, протекающего в кинетической области.

Таким образом, в процессе предварительной сорбции катионитом железа(II) наблюдается рост эффективной константы скорости до 3 раз (с 9.6 до $27.18 \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) по мере снижения содержания добавки до 0.001 моль/л, так как при повышении содержания ионов Fe^{2+} увеличивается поглощение активных гидроксильных радикалов, что, в конечном итоге, приводит к снижению скорости процесса окислительной деструкции катионита.

3.5 Морфология гранул катионита КУ-2×8 при бескаталитическом и каталитическом окислении пероксидом водорода

Для установления характера изменения микроструктуры в процессе бескаталитической окислительной деструкции пероксидом водорода были получены электронно-микроскопические изображения катионита. Видно, что до окисления гранулы смолы имеют относительно гладкую недеформированную поверхность (рисунок 3.24 а, б). После четырех часов контакта с 20 %-ным раствором пероксида водорода при температуре 353 К половина навески катионита была окислена (рисунок 3.24 с, д).

На микроизображениях можно наблюдать, что изменения на поверхности смолы носят преимущественно локальный характер. В то же время гранулы сорбента имеют тенденцию склеивания между собой, а их поверхность покрылась трещинами.

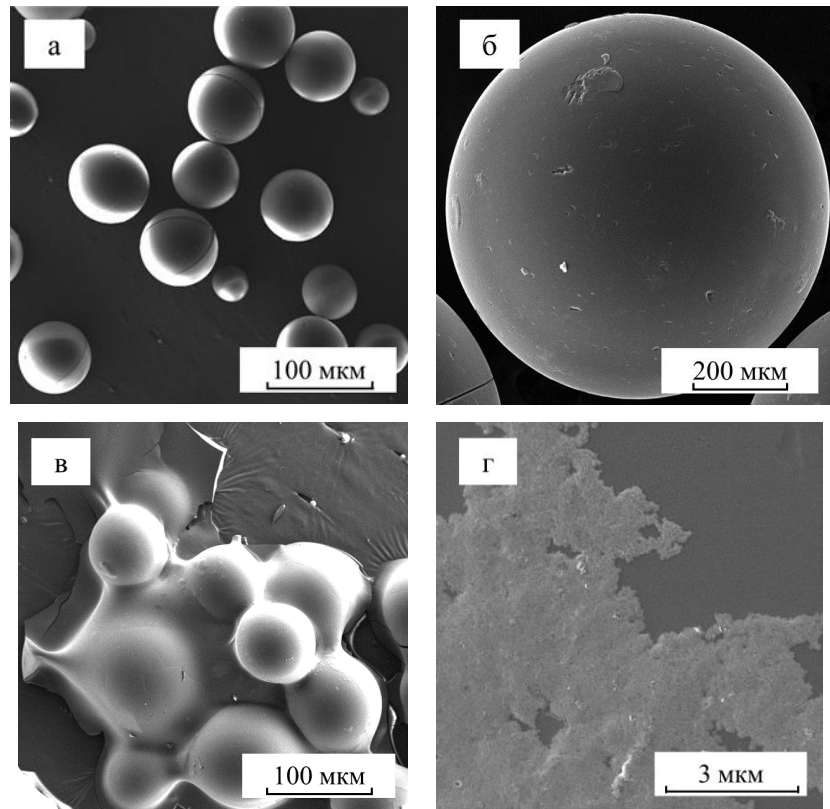


Рисунок 3.24 – Электронно-микроскопические изображения катионита КУ-2×8 до (а, б) и после окислительной деструкции 20 %-ным раствором H_2O_2

Проведен анализ микроструктуры поверхности ионообменных смол в процессе каталитического окисления для установления характера окислительной деструкции пероксидом водорода. Поверхность гранул катионита КУ-2×8 до окисления относительно гладкая и недеформированная (рисунок 3.25 (а)). В процессе разложения катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.005 моль/л CuSO_4 за 60 мин при 353 К убыль массы равна 60 %.

Окислительную деструкцию смолы проводили 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.005 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в течение 6 мин при 353 К, что соответствует потере 84 % ее массы. При разложении катионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.005 моль/л FeCl_3 за 6 мин при 353 К убыль массы смолы составила 82 %. Введение 0.005 моль/л катализатора FeSO_4 при растворении смолы 20 об.% пероксидом водорода в течение 5 мин при 353 К обеспечило потерю 90 % ее массы.

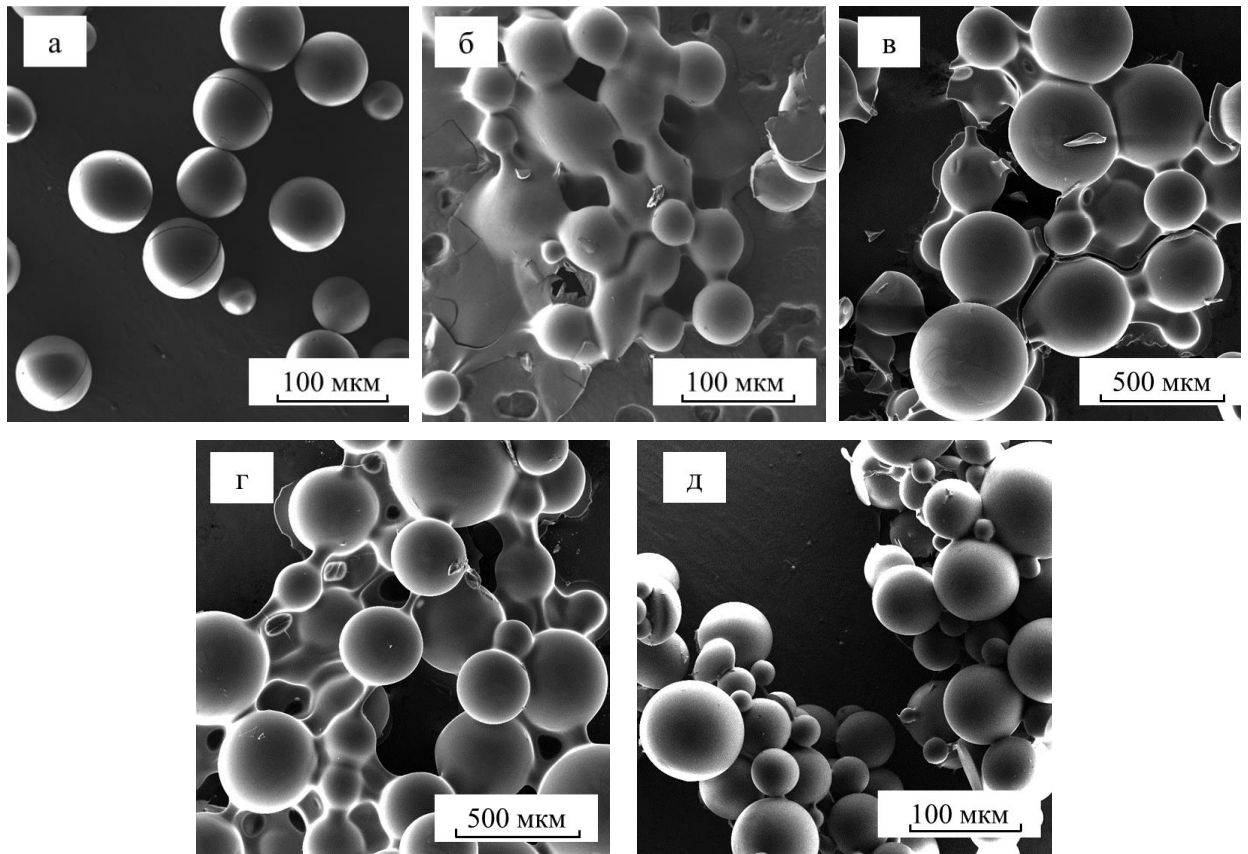


Рисунок 3.25 – Электронно-микроскопические изображения катионита КУ-2×8 до окисления (а), после окисления 20 об.% H_2O_2 с добавлением CuSO_4 (б), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (в), FeCl_3 (г), FeSO_4 (д)

На микроизображениях на рисунке 3.25 (а – д) можно наблюдать, что гранулы катионита изменили форму и объем, имеют локальные сколы и трещины. Гранулы склеиваются между собой вероятно вследствие разрушения поперечных связей и снижения механической прочности.

Нами рассмотрено изменение микроструктуры гранул катионита КУ-2×8 после предварительной сорбции железа из раствора FeSO_4 с последующим окислением смолы 20 об.% пероксидом водорода. Электронно-микроскопические изображения катионита до и после окисления пероксидом водорода представлены на рисунке 3.18.

На рисунке 3.26 (а) видно, что гранулы катионообменной смолы, сорбированной медью(II) из раствора сульфата меди(II) 0.005 моль/л CuSO_4 , имеют гладкую недеформированную поверхность. После окислительного разложения катионита при 353 К с добавлением 20 об.% пероксида водорода в течение 30 мин гранулы смолы склеиваются между собой и уменьшаются в размере, поверхность покрывается трещинами (рисунок 3.26 б). На рисунке 3.26 (в) видно, что после предварительной сорбции железа(II) катионитом из раствора сульфата железа(II) 0.004 моль/л FeSO_4 гранула имеет гладкую поверхность. Далее проведено воздействие 20 об.% раствором пероксида водорода при

323 К в течение 5 мин, убыль массы смолы составила более 85 % (рисунок 3.26 г). Можно наблюдать, что от гранул остались только осколочные фрагменты.

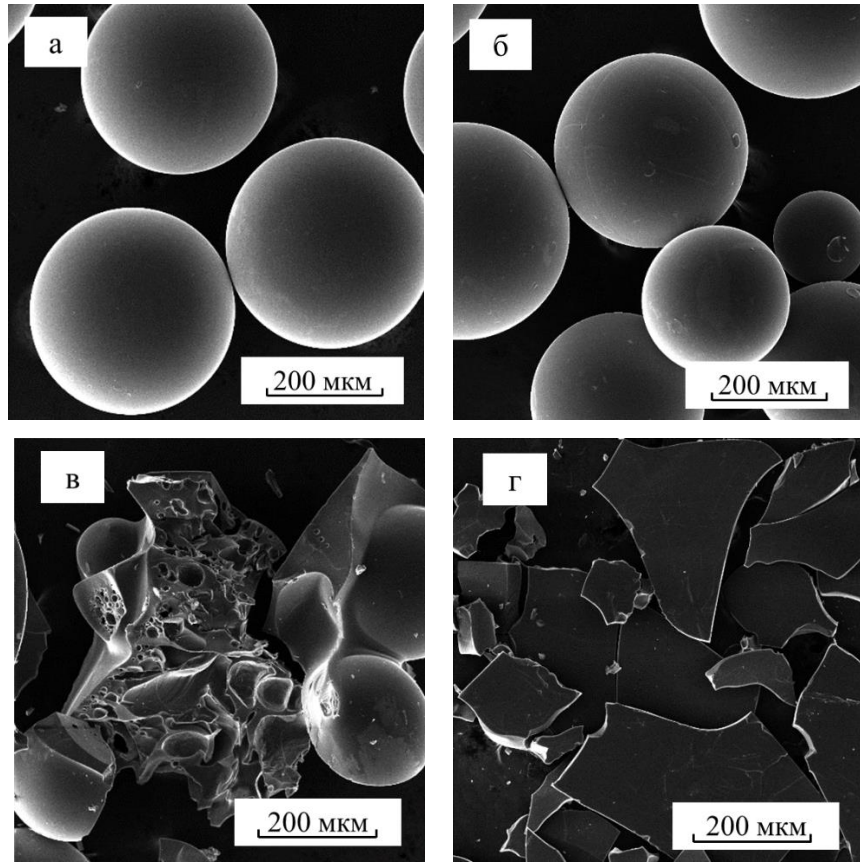


Рисунок 3.26 – Электронно-микроскопические изображения катионита КУ-2×8 предварительно сорбированного медью(II) из раствора CuSO_4 (а), железом(II) из раствора FeSO_4 (б) и после окислительной деструкции 20 %-ным H_2O_2 при 353 К (в) и при 323 К (г)

Следует отметить, что в процессе окислительной деструкции катионита происходит разрыв поперечных связей в матрице смолы, гранулы теряют механическую прочность и разрушаются. Вначале вероятно удаление функциональной сульфогруппы из структуры смолы с последующим разложением бензольного кольца.

3.6 Инфракрасная спектроскопия образцов катионита КУ-2×8 в процессе его окислительной деструкции

Для характеристики бескаталитического разложения сняты ИК-спектры образцов катионита КУ-2×8, полученного в процессе окисления смолы и последующей сушки твердого остатка (рисунок 3.27).

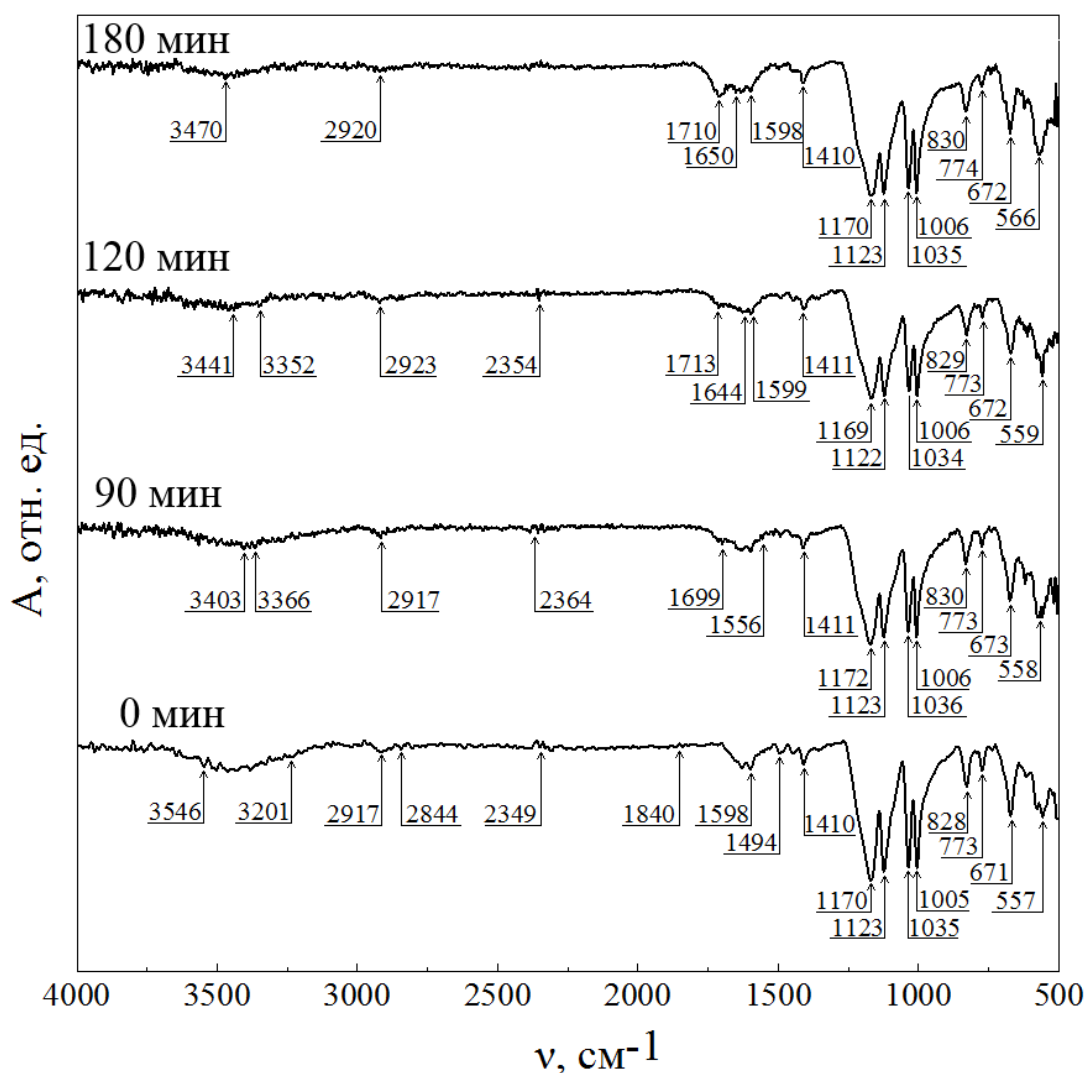


Рисунок 3.27 – ИК-спектры пропускания образцов катионита КУ-2×8 до окисления и после бескаталитического окисления 20 об.% H_2O_2 в течение 90 мин, 120 мин и 180 мин при 353 К

ИК-спектр пропускания катионита КУ-2×8 до окисления приведен на рисунке 3.27 (а). Полосы при 3546 и 3201 cm^{-1} связаны с валентными колебаниями гидроксильной группы О—Н (вода) [119, 123, 124, 127, 154]. В процессе окисления интенсивность полос возрастает. Так в течение 90 мин разложения отмечают полосы на частоте 3403 и 3366 cm^{-1} (рисунок 3.27 (б)), при 120 мин – 3441 и 3352 cm^{-1} (рисунок 3.27 (в)), спустя

180 мин окисления наблюдается полоса 3470 см^{-1} (рисунок 3.27 (г)). Интенсивность характеристических полос на частоте 2917 см^{-1} (0 мин и 90 мин окисления), 2923 см^{-1} (120 мин) и 2920 см^{-1} (180 мин) снижается по мере разложения катионита и свидетельствует о растяжении связи С—Н в бензольном кольце, —CH₂ и —CH₃ – в ароматической группе [119, 123, 124, 127, 154]. Растяжение связи О—Н в бензольном кольце (карбоновые кислоты) наблюдается при 2844 и 2349 см^{-1} (0 мин), 2364 см^{-1} (90 мин), 2354 см^{-1} (120 мин) [127]. Полосы поглощения на частоте 1840 и 1598 см^{-1} (0 мин), 1699 и 1556 см^{-1} (90 мин), 1644 и 1599 см^{-1} (120 мин), 1650 и 1598 см^{-1} (180 мин) связаны с растяжением связи С=C (алкен) [119, 155, 156]. При 1713 см^{-1} (120 мин) и 1710 см^{-1} (180 мин) наблюдается валентное колебание С=О в карбоксильной группе [127, 155, 156]. Полосы на частоте 1494 и 1410 см^{-1} (0 мин), 1411 см^{-1} (90, 120 мин), 1410 см^{-1} (180 мин) свидетельствуют о изгибе алифатической мостиковой структуры С—Н [124]. Растяжение связи С—С (алкан) наблюдается при 1170 см^{-1} (0 мин), 1172 см^{-1} (90 мин), 1169 см^{-1} (120 мин) и 1170 см^{-1} (180 мин) [119, 124, 154, 155]. Полосы при 1123 см^{-1} (0, 90 и 180 мин), 1122 см^{-1} (120 мин) связаны с растяжением связи —SO₃H, колебаниями связи С—Н в бензольном кольце [124, 150]. Полосы на частоте 1035 см^{-1} (0 мин), 1036 см^{-1} (90 мин), 1034 см^{-1} (120 мин), 1035 см^{-1} (180 мин) характеризуют растяжение связей S=O, С—S и С—С, деформацию бензольного кольца в плоскости [119, 124, 154, 155]. Растяжение связи С—Н (алкен) наблюдается при 1005 см^{-1} (0 мин), 1006 см^{-1} (90, 120 и 180 мин). Полосы поглощения на частоте 828 см^{-1} (0 мин), 830 см^{-1} (90 и 180 мин) связаны с изгибом связи С—Н в бензольном кольце [124, 125]. Изгиб связи С—Н (метилен) наблюдается при 773 см^{-1} (0, 90 и 120 мин), 774 см^{-1} (180 мин), 671 см^{-1} (0 мин), 673 см^{-1} (90 мин), 672 см^{-1} (120 и 180 мин) [125, 127]. Полосы на частоте 577 см^{-1} (0 мин), 558 см^{-1} (90 мин), 559 см^{-1} (120 мин), 529 см^{-1} (180 мин) связывают с деформацией связи О—Н (карбоновая кислота) и деформацией связи С—Н в бензольном кольце [124].

Итак, процесс деструкции катионита КУ-2×8 включает разложение на молекулы с длинной цепью с последующей окислительной фрагментацией углеродного скелета. Наблюдается разрыв углеродного скелета и его окисление гидроксильными радикалами •ОН с образованием карбоновых кислот и других низкомолекулярных соединений. Так атом S в катионите способен отдать электрон гидроксильному радикалу •ОН для инициирования реакции. В результате группа —SO₃H легко отделяется от бензольного кольца, что приводит к его окислению.

Для характеристики каталитической окислительной деструкции сняты ИК-спектры твердого остатка катионита КУ-2×8, полученного в процессе каталитического окисления

смолы и последующей сушки твердого остатка. В качестве каталитической добавки для разложения катионообменной смолы при температуре 333 К выбрана наиболее эффективная – сульфат железа(II). На рисунке 3.28 приведены ИК-спектры пропускания катионита до окисления и после разложения с добавлением 0.002 моль/л FeSO_4 .

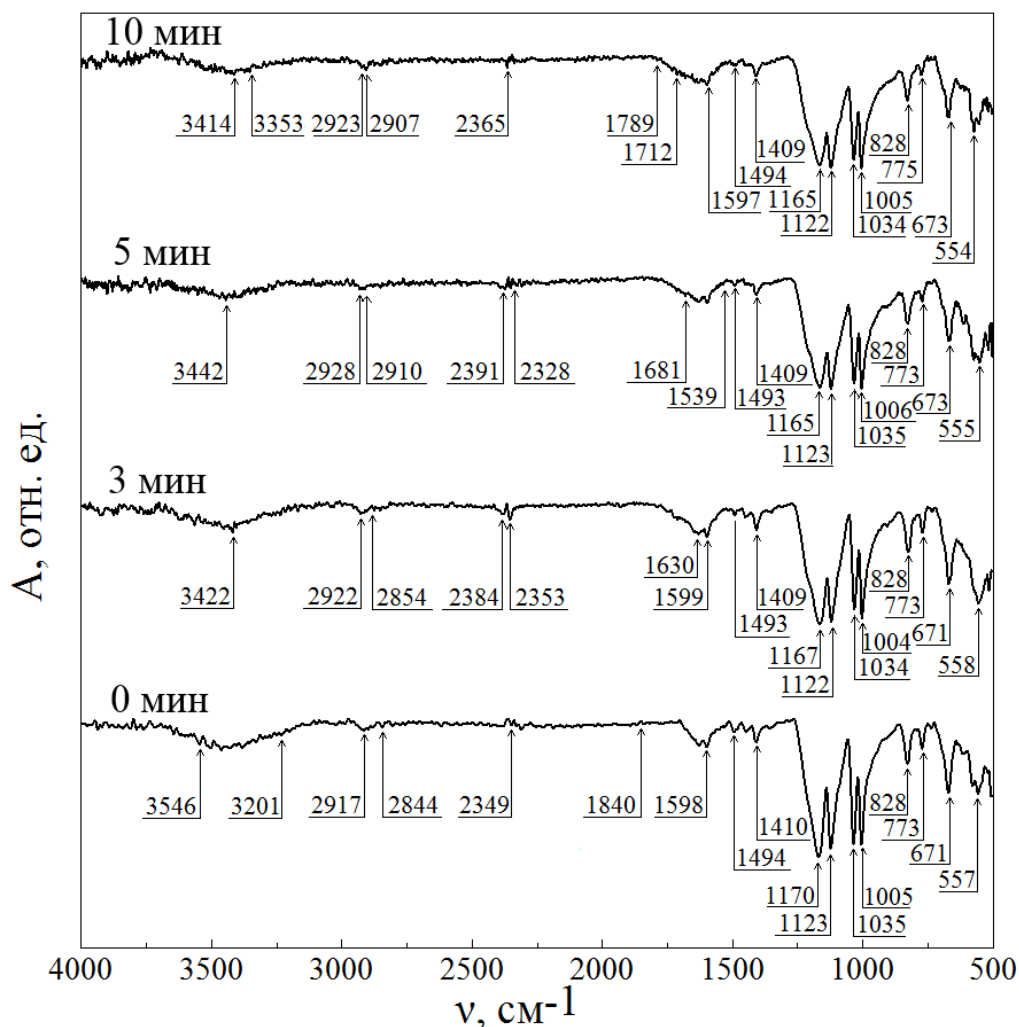


Рисунок 3.28 – ИК-спектры пропускания образцов катионита КУ-2×8 до окисления и после каталитического окисления 20 об.% H_2O_2 с добавлением 0.002 моль/л FeSO_4 в течение 3 мин, 5 мин и 10 мин при 333 К

На ИК-спектре пропускания образцов катионита КУ-2×8 до окисления (рисунок 3.28 (а)) наблюдаются полосы при 3546 и 3201 cm^{-1} , которые связаны с валентными колебаниями гидроксильной группы О—Н (вода) [119, 123, 124, 127, 154]. По мере окисления смолы интенсивность полос возрастает. В течение 3 и 5 мин разложения отмечается полоса на частоте 3422 cm^{-1} (рисунок 3.28 (б, в)), спустя 10 мин – на частоте 3414 cm^{-1} (рисунок 3.28 (г)). Характеристические полосы на частоте 2917 cm^{-1} (0 мин), 2922 и 2854 cm^{-1} (3 мин), 2928 и 2910 cm^{-1} (5 мин), 2923 и 2907 cm^{-1} (10 мин) свидетельствуют о

растяжении связи С—Н в бензольном кольце, —СН₂ и —СН₃ в ароматической группе [119, 123, 124, 125, 127, 154]. Растяжение связи ОН в бензольном кольце (карбоновые кислоты) наблюдаются при 2844 и 2349 см⁻¹ (0 мин), 2384 и 2353 см⁻¹ (3 мин), 2391 и 2328 см⁻¹ (5 мин), 2365 см⁻¹ (10 мин) [127]. При 1789 и 1712 см⁻¹ отмечается растяжение связи С=О в карбоксильной группе [127, 154, 155]. Полосы поглощения на частоте 1840 и 1598 см⁻¹ (0 мин), 1630 и 1599 см⁻¹ (3 мин), 1681 и 1539 см⁻¹ (5 мин), 1681 и 1597 см⁻¹ (10 мин) связаны с растяжением связи С=C (алкен) [119, 155, 156].

При 1494 и 1410 см⁻¹ (0 мин), 1449 и 1409 см⁻¹ (3 мин), 1493 и 1409 см⁻¹ (5 мин), 1494 и 1409 см⁻¹ (10 мин) характеризуют С—Н изгиб алифатической мостиковой структуры [124]. Растяжение связи С—С (алкан) отмечается при 1170 см⁻¹ (0 мин), 1167 см⁻¹ (3 мин), 1165 см⁻¹ (5 и 10 мин) [119, 124, 154, 155]. Полосы при 1123 см⁻¹ (0 и 5 мин), 1122 см⁻¹ (3 и 10 мин) связаны с растяжением связи —SO₃H, колебаниями связи С—Н в бензольном кольце [124, 155]. Полосы на частоте 1035 см⁻¹ (0 и 5 мин), 1034 см⁻¹ (3 и 10 мин) характеризуют растяжение связей S=O, С—S и С—С, деформацию бензольного кольца в плоскости [119, 124, 154, 155]. Растяжение связи С—Н (алкен) наблюдается при 1005 см⁻¹ (0 и 10 мин), 1004 см⁻¹ (3 мин), 1006 см⁻¹ (5 мин). Полосы поглощения на частоте 828 см⁻¹ (0, 3, 5 и 10 мин) связаны с изгибом связи С—Н в бензольном кольце [124, 125]. Изгиб связи С—Н (метилен) наблюдается при 773 и 671 см⁻¹ (0 и 3 мин), 773 и 673 см⁻¹ (5 мин), 775 и 673 см⁻¹ (10 мин). Полосы на частоте 557 см⁻¹ (0 мин), 558 см⁻¹ (3 мин), 555 см⁻¹ (5 мин), 558 см⁻¹ (10 мин) связывают с деформацией связи О—Н (карбоновая кислота) и деформацией связи С—Н в бензольном кольце [124].

Следует отметить, что процесс деструкции катионита КУ-2×8 включает разложение на молекулы с длинной цепью с последующей окислительной фрагментацией углеродного скелета. Наблюдается разрыв углеродного скелета и его окисление гидроксильными радикалами •ОН с образованием карбоновых кислот и других низкомолекулярных соединений. Так атом S в катионите способен отдать электрон гидроксильному радикалу •ОН для инициирования реакции. В результате группа —SO₃H легко отделяется от бензольного кольца, что приводит к его окислению.

Выводы по главе 3

1. Процесс окислительной деструкции ионообменных смол существенно зависит от температуры и природы каталитической добавки. Наиболее интенсивно бескаталитическое окислительное разложение катионита КУ-2×8 протекает при концентрации пероксида водорода 20 об.% H_2O_2 , при температуре 368 К, полное разложение смолы возможно в течение 240 мин.

2. Установлено, что процесс окислительной деструкции катионита ускоряется в 100 раз (с 0.33×10^{-3} до $32.60 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) в присутствии каталитической добавки сульфата железа(II) FeSO_4 . Для полного растворения катионообменной смолы 20 об.% раствором H_2O_2 с добавлением 0.005 моль/л FeSO_4 при 348 К понадобится около 30 мин. Предварительная сорбция железа(II) катионитом КУ-2×8 при использовании добавки FeSO_4 обеспечивает разложение смолы в 20 об.% H_2O_2 в течение 30 мин при снижении температуры до 313 К. По увеличению своей эффективности каталитические добавки располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$.

3. В качестве кинетической модели, наилучшим образом описывающей процесс гетерогенного окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода, выбрано уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, которое учитывает шарообразную геометрию гранул ионообменных смол и изменение площади поверхности. Установлено, что реакция имеет первый порядок по площади поверхности гранул ионообменных смол и дробный порядок по массе ионообменной смолы.

4. Вычисленные значения эффективной константы скорости закономерно возрастают с повышением температуры. Рассчитанные величины кажущейся энергии активации процесса окислительного разложения катионита КУ-2×8 характерны для процесса, протекающего в кинетической области.

5. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено изменение формы и размеров гранул, а также образование сколов и трещин на поверхности катионита КУ-2×8 в процессе бескаталитического окисления 20 об.% H_2O_2 в течение четырех часов при 353 К, разложения в присутствии солей железа(II, III) в течение 5 мин при 353 К и после сорбции железа(II) катионитом КУ-2×8 из раствора FeSO_4 в течение 5 мин при 323 К, что приводит к нарушению механической прочности матрицы смолы.

6. По результатам ИК-спектроскопии выявлено, что в процессе разложения катионита КУ-2×8 легко отделяется группа $-\text{SO}_3\text{H}$, разрывается бензольное кольцо и образуются низкомолекулярные соединения.

ГЛАВА 4 ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АНИОНИТА АВ-17×8 ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Ионообменные смолы КУ-2×8 и АВ-17×8 представляют собой сополимеры стирола и дивинилбензола и характеризуются трехмерной структурой, включающей функциональные группы, которые присоединены ковалентной связью к высокомолекулярному каркасу. Сильноосновный анионит АВ-17×8 в отличие от сульфокислотного катионита КУ-2×8 содержит активные третичные триметиламмониевые группы.

В настоящей главе исследован процесс окислительного разложения анионита АВ-17×8 с добавлением катализаторов сульфата железа(II), нитрата меди(II), хлорида меди(II) и сульфата меди(II). Проведена оценка влияния концентрации, природы каталитической добавки и температуры процесса.

Исследована микроструктура поверхности гранул анионита АВ-17×8 до и после окисления водным раствором пероксида водорода. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлена структура ионообменных смол в процессе каталитического окисления.

4.1 Каталитическое разложение анионита АВ-17×8

4.1.1 Влияние концентрации и природы катализатора на процесс окисления анионита АВ-17×8

Экспериментально было установлено, что бескаталитического разложения анионита АВ-17×8 20–25 об.% водными растворами пероксида водорода не происходит даже при повышении температуры до 368 К: Окисление смолы по истечении восьми часов обработки практически отсутствует, что может быть обусловлено особенностями строения анионита. Для проведения процесса каталитической окислительной деструкции анионита АВ-17×8 с учетом проведенных экспериментов и литературных данных [109, 110, 115, 120, 128, 129] были выбраны следующие каталитические добавки: сульфат железа(II) FeSO_4 и соли меди(II) CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Окислительное разложение анионита проводили в 20 об.% растворе пероксида водорода с добавлением 0.001–0.005 моль/л FeSO_4 в диапазоне температур 323–343 К (рисунок 4.1).

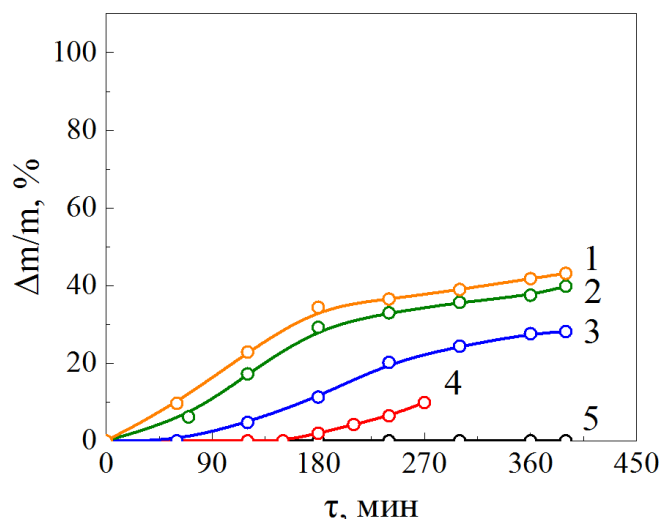


Рисунок 4.1 – Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением $FeSO_4$ различной концентрации, моль/л: 0.005 (1), 0.004 (2), 0.003 (3), 0.002 (4), 0.001 (5). Температура 323 К

Из рисунка 4.1 следует, что при самой низкой концентрации добавки 0.001 моль/л $FeSO_4$ растворения анионита не происходит даже спустя 420 мин. Введение 0.002 моль/л катализатора обеспечивает растворение смолы всего на 10 %. В течение 270 мин. Повышение концентрации сульфата железа(II) до 0.003 моль/л способствует разложению 30 % смолы в течение 420 мин. При содержании добавки 0.004 и 0.005 моль/л скорость процесса деструкции анионита несколько выше, за 420 мин растворяется около 40 % смолы.

Можно отметить, что изменение концентрации сульфата железа(II) существенно не повышает скорость процесса окислительной деструкции смолы.

Проведена оценка влияния концентрации солей меди(II) на скорость окислительного разложения анионита АВ-17×8. Окислительную деструкцию анионообменной смолы проводили в 20 об.% перексиде водорода с добавлением 0.001–0.005 моль/л $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$. Из рисунка 4.2 (а-в) видно, что на всем интервале концентраций каталитических добавок $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ на начальной стадии процесса наблюдается относительно короткий индукционный период, затем реакция самоускоряется, а затем постепенно замедляется. При концентрации 0.001 моль/л $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ разложение анионита протекает относительно замедленно, смола растворяется в течение 150–170 мин соответственно.

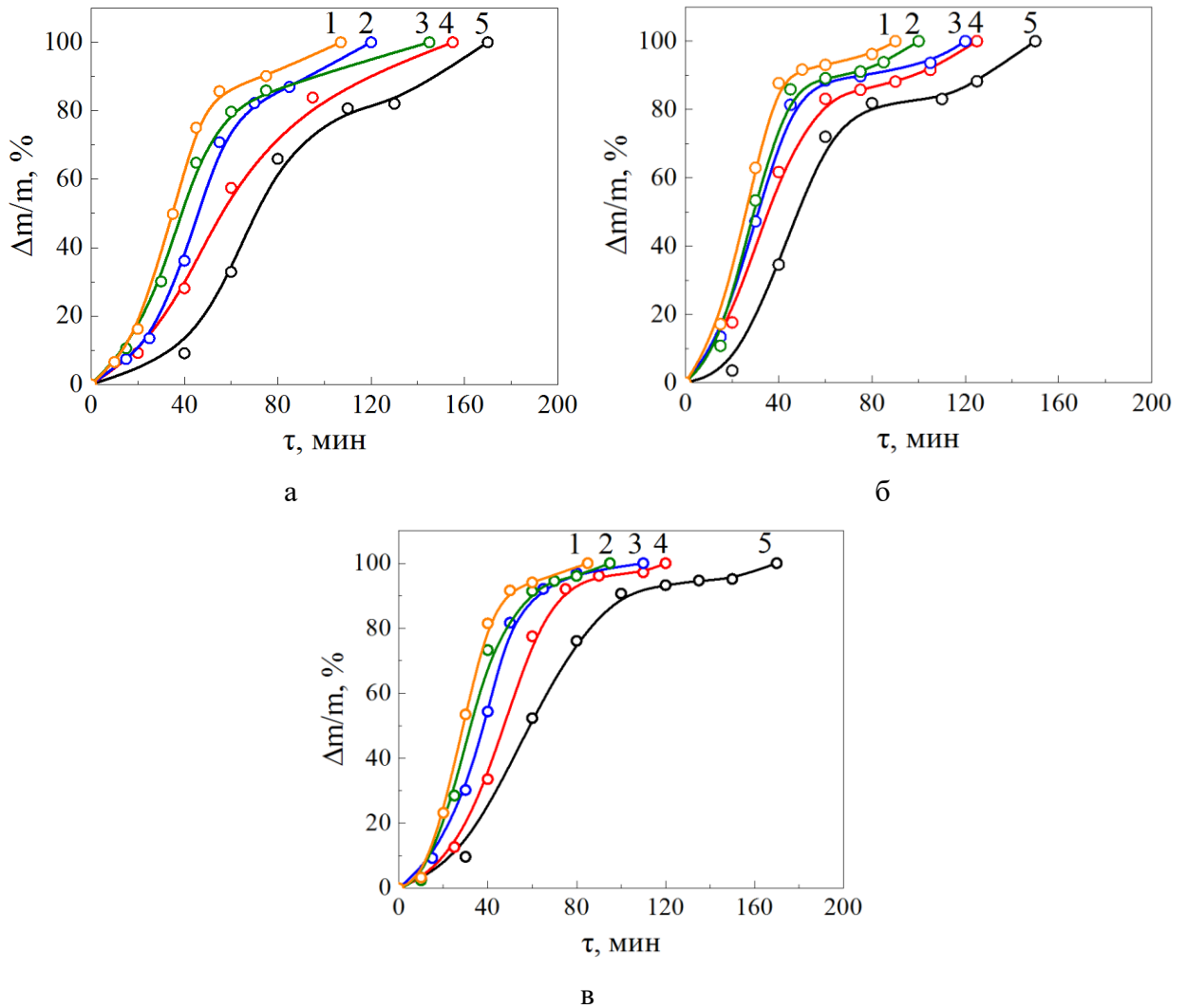


Рисунок 4.2 – Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ (а), CuCl_2 (б), CuSO_4 (в) различной концентрации, моль/л: 0.005 (1), 0.004 (2), 0.003 (3), 0.002 (4), 0.001 (5). Температура 333 К

Повышение содержания добавок до 0.002 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, CuCl_2 , CuSO_4 ускоряет процесс деструкции смолы, сокращая время до 155–120 мин соответственно. При концентрации 0.003 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, CuCl_2 , CuSO_4 анионит растворяется в течение 120–110 мин. Содержание 0.004 и 0.005 моль/л катализаторов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$, CuCl_2 , CuSO_4 сокращает длительность процесса разложения смолы до 145–95 мин и 107–85 мин соответственно.

Следует отметить, что изменение содержания добавок солей меди(II) при определенной температуре существенно не изменяет скорость окислительной деструкции анионообменной смолы.

Рассмотрено влияние природы каталитических добавок на скорость окислительной деструкции анионита АВ-17×8. Как видно из графической зависимости на рисунке 4.3,

наиболее сильное окислительное действие на процесс разложения анионообменной смолы оказывают соли меди(II) по сравнению с сульфатом железа(II).

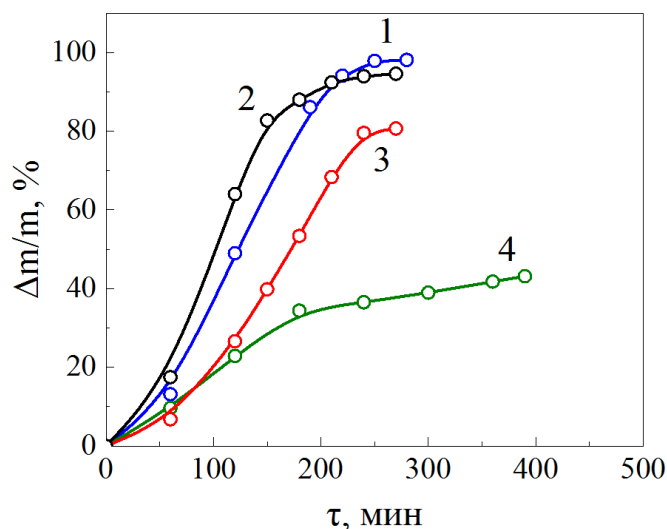


Рисунок 4.3 – Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об.% H₂O₂ при 323 К с добавлением 0.005 моль/л каталитических добавок: CuSO₄ (1), CuCl₂ (2), Cu(NO₃)₂ (3), FeSO₄ (4)

В процессе окисления анионита наблюдается обратное действие каталитических добавок, где наиболее активными выступают соли меди(II) по сравнению с сульфатом железа(II). Интенсивное действие добавок Cu(NO₃)₂, CuCl₂, CuSO₄ может быть связано с тем что, анионит имеет в составе четвертичных триметиламмониевых групп ион N⁺, который легко принимает электрон меди с внешнего уровня. Рассматривая влияние анионной составляющей на основе солей меди(II), можно отметить, что активность солей уменьшается в ряду CuCl₂ > CuSO₄ > Cu(NO₃)₂. Хлорид меди(II) и сульфат меди(II) активны по сравнению с нитратом меди(II) вследствие различной избирательности анионита к анионной компоненте раствора, что сказывается на разложении смолы.

4.1.2 Влияние температуры на процесс окисления анионита АВ-17×8

Рассмотрено влияние температуры на скорость окислительного разложения анионита АВ-17×8 с добавлением 0.001 – 0.005 моль/л FeSO₄ и различных солей меди(II). Кинетические кривые относительной убыли массы анионита от продолжительности разложения приведены на рисунке 4.4.

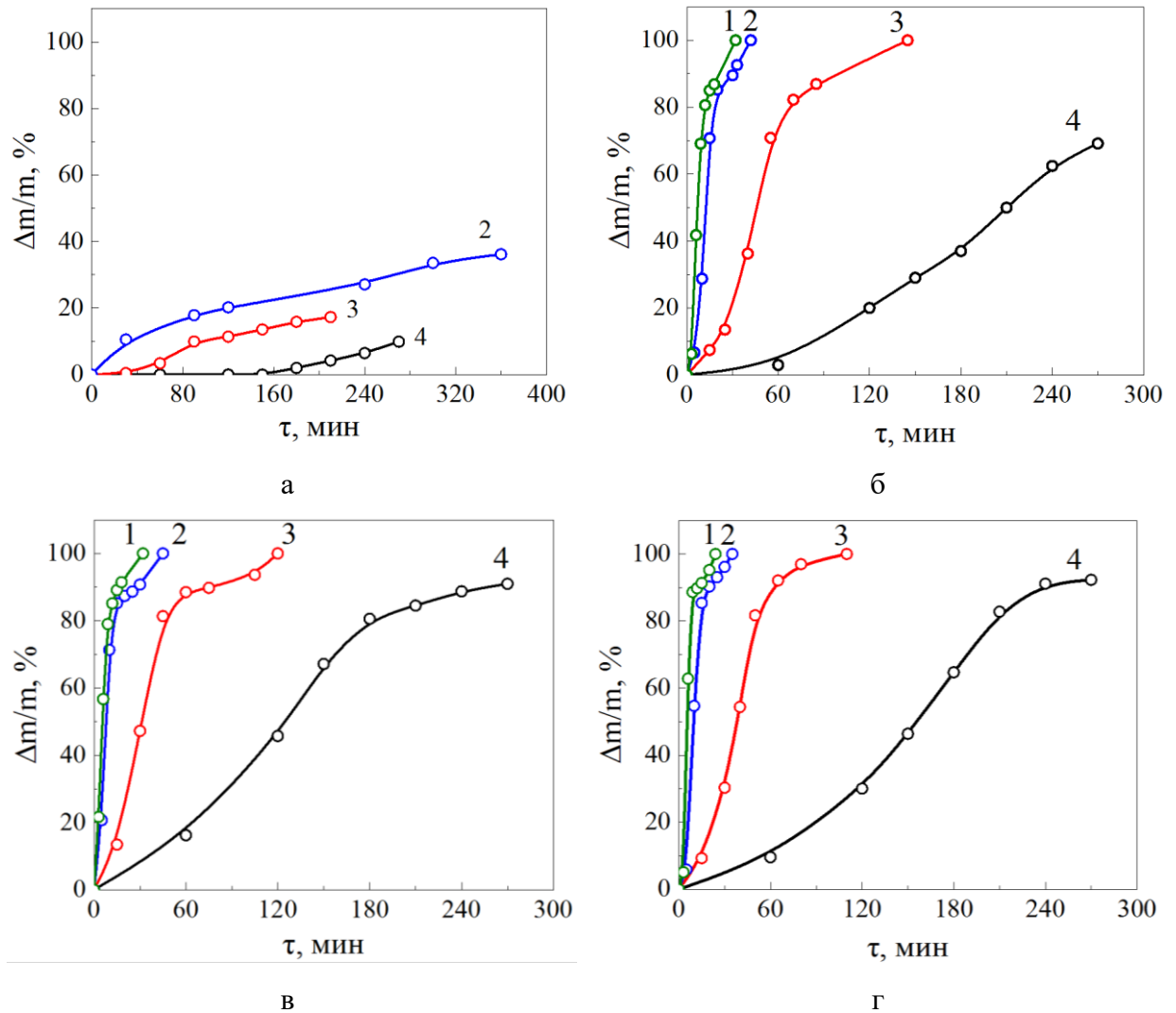


Рисунок 4.4 – Кинетические кривые относительной убыли массы анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением 0.002 моль/л FeSO_4 (а) и 0.003 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (б), CuCl_2 (в), CuSO_4 (г) при температурах, К: 348 (1), 343 (2), 333 (3), 323 (4)

Видно, что с добавлением сульфата железа(II) FeSO_4 наблюдается продолжительный индукционный период на начальной стадии процесса. При 323 К растворяется всего 10 % анионита в течение 280 мин. Повышение температуры до 333 К не приводит к существенному возрастанию скорости процесса деструкции, разлагается вдвое больше смолы за 210 мин. При 343 К смола процесс протекает наиболее ускоренно и в течение 360 мин растворяется около 40 % смолы.

Из рисунка 4.4 (б–г) следует, что добавление 0.003 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 или CuSO_4 способствует существенному ускорению процесса окислительной деструкции анионита АВ-17×8. При температуре 323 К процесс разложения протекает еще относительно медленно, за 270 мин растворяется около 70 % смолы при использовании $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, тогда как введение той же концентрации CuCl_2 или CuSO_4 обеспечивает разложение на 90 %. Повышение температуры до 333 К заметно ускоряет процесс, полное

разложение смолы происходит течение 145–110 мин. При 343 и 348 К на полное окислительное разложение анионита требуется всего от 45 до 25 мин.

Зависимость скорости разложения половины массы сорбента с добавлением катализатора CuSO_4 от температуры процесса приведена на рисунке 4.5.

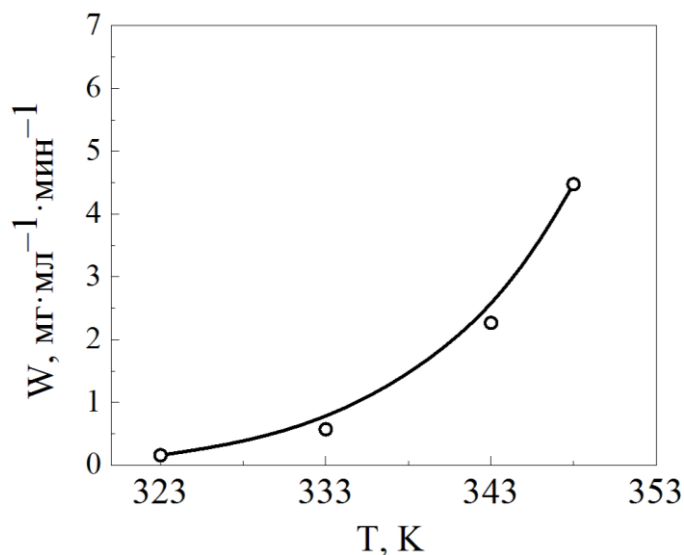


Рисунок 4.5 – Зависимость скорости разложения половины массы анионита АВ-17×8 пероксидом водорода с добавлением 0.003 моль/л CuSO_4 от температуры процесса

Из рисунка 4.5 можно наблюдать, что по мере повышения температуры скорость разложения анионита возрастает, особенно при увеличении температуры выше 333 К.

4.1.3 Анализ параметров процесса разложения анионита АВ-17×8

В процессе бескаталитического разложения анионита АВ-17×8 установлено, что в отличие от катионита КУ-2×8 процесс не происходит даже при повышении температуры до 368 К. Это может быть связано с различием в надмолекулярных структурах ионообменных смол. Так в катионите существует упорядоченность макромолекул на уровне небольших ионных мультиплетов. В анионите такой упорядоченности не наблюдается, что обусловлено его молекулярной природой.

Исследовано влияние концентрации катализаторов сульфата железа(II) и солей меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 на скорость разложения анионита АВ-17×8. Установлено, что при определенной температуре повышение содержания добавки способствует незначительному увеличению скорости окислительной деструкции анионита. При этом по увеличению своей эффективности каталитические добавки располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

Изучив влияние температуры на процесс окисления анионита сделан вывод, что в присутствии сульфата железа(II) FeSO_4 на начальной стадии процесса наблюдается продолжительный индукционный период в течение более 300 мин. Добавление солей меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 способствует существенному ускорению процесса окислительной деструкции анионита. При температуре 323 К процесс разложения протекает еще относительно медленно. Повышение температуры до 333 К заметно ускоряет процесс, полное разложение смолы происходит течение 145–110 мин. При 343 и 348 К на полное окислительное разложение анионита требуется всего от 45 до 25 мин.

4.2 Исследование микроструктуры окисленного анионита АВ-17×8

Проведен анализ микроструктуры поверхности анионита АВ-17×8 для установления характера окислительной деструкции смолы пероксидом водорода. На рисунке 4.6(а) представлено микроизображение анионита до проведения процессе разложения.

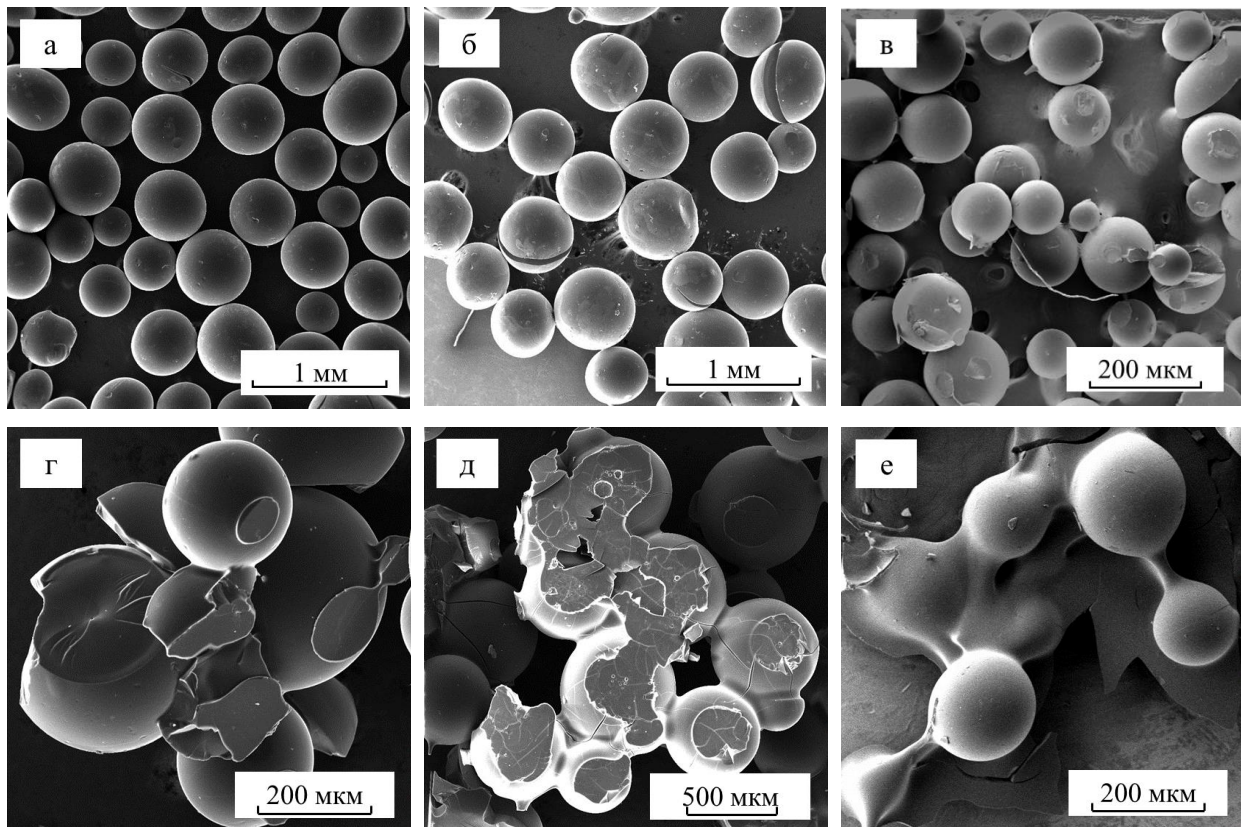


Рисунок 4.6 – Электронно-микроскопические изображения анионита АВ-17×8

до окислительной деструкции (а), после окисления H_2O_2 с добавлением

FeCl_3 (б), FeSO_4 (в), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (г), CuCl_2 (д) и CuSO_4 (е)

В процессе окислительного разложения 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.003 моль/л FeCl_3 при 343 К убыль ее массы не была отмечена (рисунок 4.6,

б). При деструкции анионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.002 моль/л FeSO_4 в течение 150 мин при 343 К потеря ее массы достигает всего 20 % (рисунок 4.6, в). После 3 мин контакта смолы с 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.005 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при 343 К потеря ее массы составила 12 % (рисунок 4.6 г). При разложении анионита в течение 3 мин 20 об. пероксидом водорода в присутствии 0.005 моль/л CuCl_2 при 343 К остаточная масса смолы стала равной 25 % (рисунок 4.8, д). В процессе растворения смолы 20 об.% пероксидом водорода в присутствии 0.005 моль/л CuSO_4 за 10 мин при 343 К убыль массы составила 85 % (рисунок 4.6, е).

Следует отметить, что гранулы анионита после окислительного разложения в присутствии добавок солей меди(II) уменьшились в объеме, склеились между собой, а их поверхность покрылась трещинами вследствие разрыва поперечных связей матрицы смолы.

4.3 Инфракрасная спектроскопия образцов анионита АВ-17×8 в процессе каталитического окисления

Для характеристики каталитического окислительного разложения сняты ИК-спектры твердого остатка анионита АВ-17×8, полученного в процессе окисления смолы и последующей сушки твердого остатка. На рисунке 4.7 приведены ИК спектры пропускания анионита до и после окисления 20 об.% пероксидом водорода с добавлением катализатора CuSO_4 .

На рисунке 4.7 представлен ИК-спектр пропускания анионита АВ-17×8 до окисления, на котором наблюдаются полосы при 3446 и 3374 cm^{-1} , связанные с валентными колебаниями гидроксильной группы О—Н (вода) [119, 123, 124, 127, 154]. Спустя 10, 15 и 20 мин окисления интенсивность полос возрастает, что соответствует пикам 3369, 3382 и 3367 cm^{-1} . Характеристические полосы на частоте 2927 (0 мин), 2924 (10 мин), 2923 (15 мин) и 2919 cm^{-1} (20 мин) свидетельствуют о растяжении связи С—Н в бензольном кольце, — CH_2 и — CH_3 в ароматической группе [119, 123, 124, 127, 154]. Растяжение связи О—Н в бензольном кольце (карбоновые кислоты) наблюдается при 2312 (0 и 15 мин), 2351 (10 мин), 2361 cm^{-1} (20 мин) [127]. При 1613 (0 и 15 мин), 1612 (10 мин), 1614 cm^{-1} (20 мин) отмечается растяжение связи С=C (алкен) [119, 155, 156].

Полосы поглощения на частоте 1477 (0 и 15 мин), 1476 (10 мин) и 1473 cm^{-1} (20 мин) связаны с С—Н изгибом алифатической мостиковой структуры [124]. Алифатические амины имеют полосы поглощения при 1095 (0 мин), 1065 (10 мин), 1078 cm^{-1} (15 мин), которые соответствуют валентным колебаниям несопряженной связи

C—N [154]. Полосы поглощения на частоте 887 (0 и 10 мин), 888 (15 мин) и 883 см^{-1} (20 мин) характеризуют разрыв бензольного кольца. Характеристические полосы на частоте 823 (0 мин), 824 (10 и 15 мин) и 827 см^{-1} (20 мин) связаны с деформацией связи C—H в бензольном кольце [120]. Полосы при 675 (0 мин), 703 (10 мин), 702 (15 мин) и 701 см^{-1} (20 мин) свидетельствуют о внеплоскостном изгибе связи N—H [120].

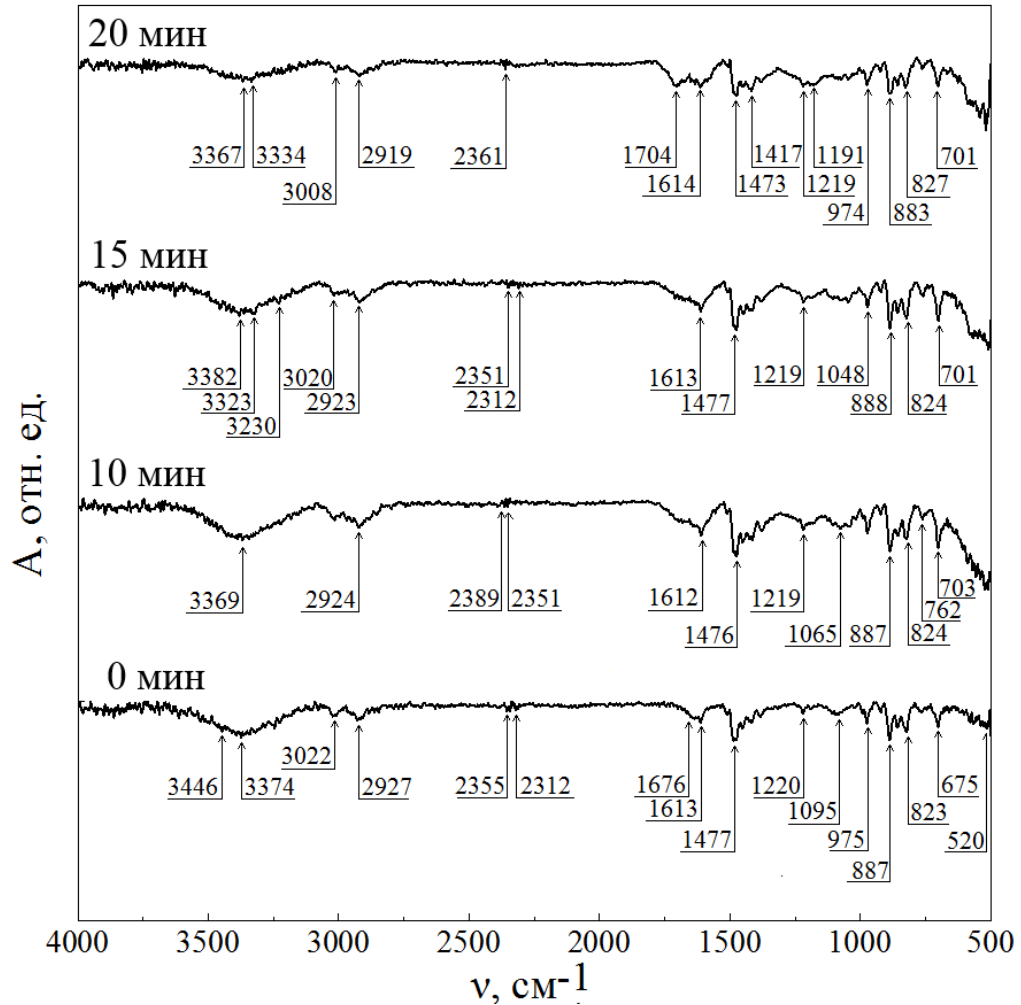


Рисунок 4.7 – ИК-спектры пропускания образцов анионита АВ-17×8 до окисления и после каталитического окисления 20 об.% H_2O_2 с добавлением 0.003 моль/л CuSO_4 в течение 10 мин, 15 мин, 20 мин при 333 К

Таким образом, после деструкции анионита АВ-17×8 образуются продукты окисления, в том числе это низкомолекулярные кислоты, разложение которых затруднено по методу Фентона. Так же среди конечных соединений присутствует бензольный ряд, что связано со строением анионита. Так ион N^+ в смоле принимает электроны, которые не доступны для реакции с гидроксильным радикалом $\bullet\text{OH}$. При этом в процессе разложения анионообменной смол АВ-17×8 образуется четвертичное аммониевое соединение, которое

является сильным комплексообразующим агентом по отношению к ионам металлов. Продукты четвертичного аммониевого соединения труднее подвергаются разложению [134].

4.4 Кинетические параметры процесса окисления анионита АВ-17×8 в присутствии каталитической добавки FeSO₄

Проведена обработка экспериментальных данных, полученных в процессе разложения анионита АВ-17×8 в 20 об.% перексиде водорода с добавлением катализатора FeSO₄, по уравнению сжимающейся сферы Грея-Веддингтона. Линеаризация экспериментальных результатов представлена на рисунке 4.8.

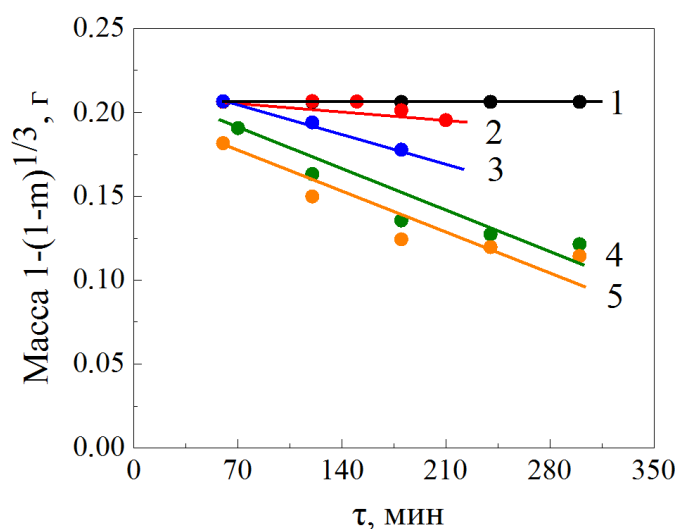


Рисунок 4.8 – Линеаризация экспериментальных данных в процессе окислительной деструкции анионита АВ-17×8 в 20 об.% H₂O₂ при 323 К с добавлением FeSO₄ различной концентрации, моль/л: 0.001 (1), 0.002 (2), 0.003 (3), 0.004 (4), 0.005 (5)

Рассчитанные значения эффективной константы скорости процесса окислительной деструкции анионита с добавлением FeSO₄ приведены в таблице 3.10.

В диапазоне температур 323 – 343 К константа скорости разложения анионита 20 об.% перексидом водорода с добавлением 0.002 моль/л FeSO₄ возрастает в 1.7 раза. Увеличение содержания добавки до 0.003 – 0.005 моль/л FeSO₄ снижает рост константы скорости до 1.3 и 1.0 раза соответственно. При этом в условиях постоянной температуры по мере изменения содержания сульфата железа(II) от 0.001 до 0.005 моль/л наблюдается увеличение константы скорости процесса примерно в 3.2 раза.

Линеаризацией экспериментальных данных вычислено, что коэффициент детерминации находится в пределах от 0.9134 до 0.9849.

Таблица 3.10 – Эффективная константа скорости k процесса окислительной деструкции анионита АВ-17×8 в зависимости от температуры и содержания катализатора FeSO_4 при использовании 20 об.% пероксида водорода

Константа скорости, $k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$					
Температура, К	Концентрация FeSO_4 , моль/л				
	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
323	0	0.14	0.23	0.33	0.45
333	0.12	0.22	0.24	0.35	0.46
343	0.16	0.24	0.26	0.38	0.52

Путем графического решения уравнения Аррениуса рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окислительного разложения анионита с добавлением FeSO_4 (рисунок 4.9).

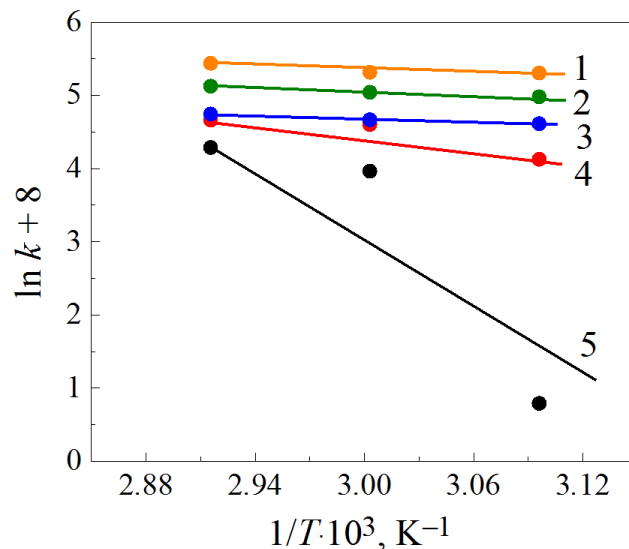


Рисунок 4.9 – Аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением FeSO_4 различной концентрации, моль/л: 0.003 (1), 0.002 (4), 0.001 (5)

Рассчитанные значения кажущейся энергии активации процесса окислительного разложения анионита с добавлением FeSO_4 находится в пределах 283.4 ± 1 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области реагирования.

Как следует из приведенных данных, процесс окислительной деструкции анионита в присутствии добавки соли FeSO_4 вызывает незначительный рост эффективной константы

скорости – всего до 2 раз, что приводит к повышению значений энергии активации и снижению эффективности процесса.

4.5 Константа скорости и энергия активации процесса окисления анионита АВ-17×8 в присутствии каталитических добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4

Для обработки результатов, полученных в процессе окислительного разложения анионита АВ17×8 в 20 об.% перексиде водорода с добавлением катализаторов солей меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 и CuSO_4 , использовали уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона. Линеаризация экспериментальных данных представлена на рисунке 4.10.

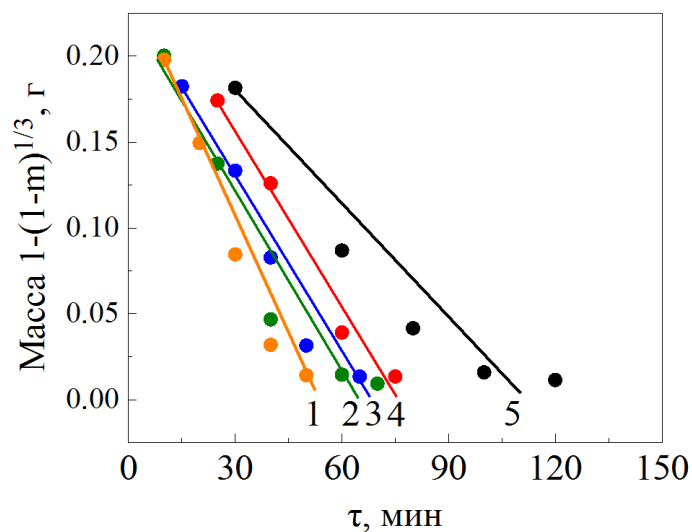


Рисунок 4.10 – Линеаризация экспериментальных данных в процессе окислительной деструкции анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 при 333 К с добавлением CuSO_4 различной концентрации, моль/л: 0.001 (1), 0.002 (2), 0.003 (3), 0.004 (4), 0.005 (5)

Вычисленные значения эффективной константы скорости процесса каталитической окислительной деструкции анионита с добавлением солей меди(II) приведены в таблице 3.11.

Как видно из рассчитанных значений константы скорости деструкции анионита 20 об.% перексидом водорода с добавлением 0.005 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при 323 – 348 К наблюдается ее закономерное увеличение в 32 раза. При концентрации катализатора 0.001, 0.003 и 0.004 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ константа возрастает примерно в 24 раза. Добавление 0.002 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ обеспечивает рост константы в 21 раз. Изменение содержания катализатора от 0.001 до 0.005 моль/л при постоянной температуре увеличивает константу скорости в 1.2–2.4 раза.

Таблица 3.11 – Эффективная константа скорости k процесса окислительной деструкции анионита АВ-17×8 в зависимости от температуры и содержания каталитических добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 при использовании 20 об.% пероксида водорода

Константа скорости, $k \cdot 10^3, \text{г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$						
Катализатор	Температура, К	Концентрация катализатора, моль/л				
		0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	323	0.48	0.71	0.73	0.75	0.85
	333	3.06	2.07	3.40	3.20	3.66
	343	5.93	9.76	10.92	10.67	11.92
	348	11.27	15.25	17.44	17.80	27.06
CuCl_2	323	0.93	1.01	1.10	1.15	1.47
	333	3.70	3.33	4.67	5.15	6.08
	343	10.89	15.51	12.07	12.67	12.76
	348	11.44	18.57	18.89	19.94	20.39
CuSO_4	323	0.66	0.73	0.80	0.92	1.02
	333	2.37	2.85	3.50	3.82	4.60
	343	8.81	11.61	16.62	16.98	17.99
	348	17.41	20.38	20.78	21.11	21.46

В процессе каталитического разложения анионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.002 моль/л CuCl_2 в диапазоне температур 323 – 348 К значения константы скорости возрастают в 18 раз. С добавлением 0.003 и 0.004 моль/л катализатора константа увеличивается до 17 раз. В присутствии 0.001 и 0.005 моль/л CuCl_2 значения константы скорости возрастают примерно в 12 – 14 раз соответственно. При этом увеличение содержания добавки хлорида меди(II) от 0.001 до 0.005 моль/л при постоянной температуре повышает константу скорости всего в 1.2 – 1.8 раз.

В температурном диапазоне 323 – 348 К вычисленные значения константы скорости окислительной деструкции анионита 20 об.% пероксидом водорода с добавлением 0.002 моль/л CuSO_4 повышаются в 28 раз. Введение в реакционную смесь 0.001 и 0.003 моль/л катализатора обеспечивает рост константы в 26 раз. В присутствии 0.004 и

0.005 моль/л CuSO_4 константа возрастает в 23 и 21 раз соответственно. По мере повышения концентрации катализатора от 0.001 до 0.005 моль/л при условии постоянной температуры константа скорости возрастает незначительно – в 1.2 – 2.0 раза.

Коэффициент детерминации находится в пределах от 0.8319 до 0.9916.

Рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окислительного разложения анионита с добавлением катализаторов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 и CuSO_4 . На рисунке 4.11 представлена аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения анионита с добавлением CuSO_4 от обратной температуры.

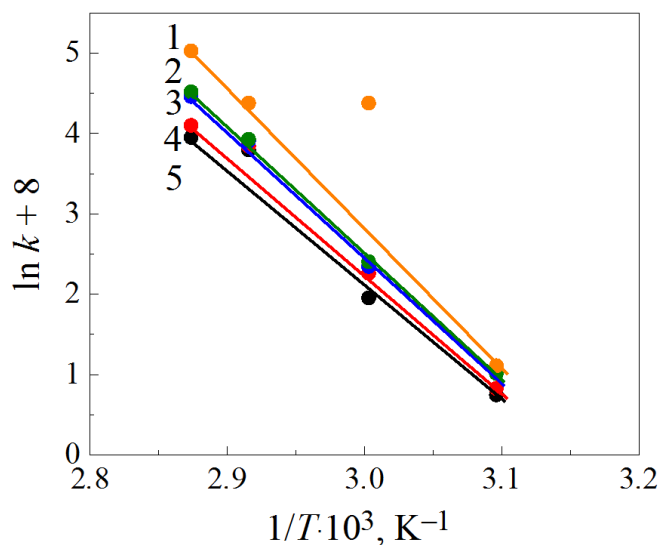


Рисунок 4.11 – Аррениусовская зависимость константы скорости процесса разложения анионита АВ-17×8 в 20 об.% H_2O_2 с добавлением CuSO_4 различной концентрации, моль/л: 0.005 (1), 0.004 (2), 0.003 (3), 0.002 (4), 0.001 (5)

В таблице 3.12 приведены рассчитанные значения кажущейся энергии активации процесса окислительного разложения анионита АВ-17×8 в присутствии каталитических добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 и CuSO_4 , которые свидетельствуют о протекании процесса в кинетическом режиме.

Таблица 3.12 – Кажущаяся энергия активации процесса окислительной деструкции анионита АВ-17×8 при различных концентрациях добавок солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 и CuSO_4

Катализатор	Концентрация, моль/л	Кажущаяся энергия активации, $E_a \pm 1$, кДж/моль
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.001	121.4
	0.002	114.8
	0.003	118.5
	0.004	118.4
	0.005	117.8
CuSO_4	0.001	121.9
	0.002	124.2
	0.003	121.8
	0.004	116.9
	0.005	113.9
CuCl_2	0.001	104.5
	0.002	106.0
	0.003	106.3
	0.004	97.9
	0.005	98.1

Как следует из таблицы 3.12 рассчитанные значения кажущейся энергии активации анионита с добавлением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и CuSO_4 находятся в пределах 121.4 ± 1 – 114.8 ± 1 и 124.2 ± 1 – 113.9 ± 1 кДж/моль соответственно. В присутствии CuCl_2 значения E_a несколько ниже и составляют 106.3 ± 1 – 97.9 ± 1 кДж/моль.

Таким образом, в процессе окислительного разложения анионита по мере повышения содержания катализатора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ до 0.005 моль/л наблюдается значительный рост эффективной константы скорости до 32 раз (с 0.85 до $27.06 \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). В то же время при добавлении солей CuCl_2 и CuSO_4 концентрации 0.002 моль/л отмечен существенный рост константы скорости (до 18 и 28 раз соответственно). Это может быть следствием того, что при повышении содержания добавки до 0.005 моль/л происходит поглощение гидроксильных радикалов.

Выводы по главе 4

1. Установлено, что в отличие от катионита КУ-2×8 бескаталитического разложения анионита АВ-17×8 не протекает даже при температуре 368 К, что может быть связано с различием надмолекулярной структуры. Окислительная деструкция анионообменной смолы эффективно протекает в присутствии каталитической добавки сульфата меди(II) CuSO_4 . Полное разложение анионита с добавлением 0.005 моль/л CuSO_4 при 348 К возможно в течение 20 мин. По увеличению своей эффективности каталитические добавки располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$.

2. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено изменение формы и размеров гранул, а также образование сколов и трещин на поверхности анионита АВ-17×8 в процессе окисления в присутствии солей меди(II) в течение 6 мин при 343 К, что приводит к нарушению механической прочности матрицы смолы.

3. По результатам ИК-спектроскопии выявлено, что у анионита АВ-17×8 в конечных продуктах отмечены низкомолекулярные соединения. Однако у анионообменной смолы затруднено отщепление функциональной группы от бензольного кольца, так как ион азота N^+ принимает электроны, что затрудняет взаимодействие с гидроксильными радикалами $\bullet\text{OH}$.

4. По уравнению сжимающейся сферы Грея-Веддингтона рассчитаны кинетические параметры процесса каталитической окислительной деструкции анионита. Вычисленные значения эффективной константы скорости закономерно увеличиваются с повышением температуры от 323 до 343 К. Графическим методом определены значения кажущейся энергии активации каталитического разложения анионита, которые свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области реагирования.

ГЛАВА 5 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИОНИТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Окислительное разложение ионообменных смол с использованием реакции Фентона представляет собой сложный цепной процесс с образованием ионов и радикалов различной активности. Самым реакционно способным является гидроксильный радикал $\bullet\text{OH}$, который вызывает деструкцию ионообменных смол на более простые молекулы с образованием водно-органического раствора.

В настоящей главе рассмотрены установленные кинетические закономерности процесса окислительной деструкции катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода. Предложен вероятный механизм окислительного разложения ионообменных смол с использованием процесса Фентона. Идентифицирован ориентировочный состав продуктов водно-органического раствора, полученного в процессе окислительной деструкции ионообменных смол. Рассмотрен микробиологический метод, в качестве следующего этапа утилизации продуктов разложения определенными штаммами бактерий.

5.1 Основные физико-химические закономерности окислительной деструкции ионообменных смол с использованием водного раствора пероксида водорода

Проведены комплексные кинетические исследования окислительной деструкции катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода. При бескаталитическом окислительном разложении катионита 5 – 25 об.% пероксидом водорода по мере повышения температуры от 348 до 368 К эффективная константа скорости процесса возрастает в 11 раз (с 0.26×10^{-3} до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). При этом наиболее эффективно бескаталитическое окисление катионообменной смолы протекает при концентрации пероксида водорода 20 об.% H_2O_2 , тогда как повышение содержания окислителя до 25 об.% H_2O_2 приводит к поглощению гидроксильных радикалов. Вычисленные значения кажущейся энергии активации составляют $114.0 \pm 1 - 83.3 \pm 1$ кДж/моль и характерны для процесса, протекающего в кинетической области реагирования.

В процессе каталитического окислительного разложения катионита диапазон рабочих температур был снижен до 323 – 353 К. С добавлением катализатора соли меди(II) CuSO_4 эффективная константа скорости возрастает в 38 раз – с 0.09×10^{-3} до $3.41 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$. В присутствии солей железа наблюдается рост константы в 38 раз

(с 1.32×10^{-3} до $50.75 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), в 19 раз (с 1.09×10^{-3} до $20.84 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) и в 14 раз (с 1.17×10^{-3} до $16.92 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) с добавлением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно. В присутствии соли FeSO_4 эффективная константа скорости увеличивается в 10 раз (с 3.34×10^{-3} до $32.60 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). Установлено, что наиболее эффективной каталитической добавкой для разложения катионита служит сульфат железа(II) FeSO_4 – на полное разложение катионита при 348 К понадобится всего до 30 мин. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации окислительного разложения катионита с добавлением CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 составляют 96.7 ± 1 – 84.9 ± 1 , 86.3 ± 1 – 65.1 ± 1 , 68.2 ± 1 – 53.1 ± 1 , 82.6 ± 1 – 56.3 ± 1 , 71.7 ± 1 – 51.8 ± 1 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании процесса в кинетическом режиме.

Проведена предварительная сорбция катионита КУ-2×8 сульфатом железа(II) FeSO_4 с последующим окислительным разложением 20 об.% раствором H_2O_2 при снижении диапазона рабочих температур до 313 – 323 К. Предварительная сорбция из 0.004 М раствора FeSO_4 обеспечивает повышение константы скорости при 323 К по сравнению с аналогичным исходным содержанием FeSO_4 в реакторе до 11 раз (с 4.10×10^{-3} до $44.2 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$). Вычисленные значения кажущейся энергии активации реакции окислительного разложения катионита с предварительной сорбцией железа из раствора FeSO_4 находятся в диапазоне 87.4 ± 1 – 40.3 ± 1 кДж/моль и характерны для процесса, протекающего в кинетической области реагирования.

Установлено, что бескаталитического разложения анионита АВ-17×8 в 20–25 об.% растворах пероксида водорода не происходит даже при повышении температуры до 368 К, что может быть связано с особенностями в строении анионита. Несмотря на одинаковую полимерную матрицу можно наблюдать существенные различия в надмолекулярной структуре катионита и анионита [157–158]. В катионите существует упорядоченность макромолекул с помощью сорбированных катионов металла на уровне небольших ионных мультиплетов. При этом в анионите упорядоченности надмолекулярной структуры фактически не наблюдается, что обусловлено природой взаимодействия неметаллических ионов. Надмолекулярная структура анионита не изменяется при переходе от основной к солевой форме. Для него характерно изоморфное изменение размеров сетки при насыщении анионами и последующей сушке.

По результатам каталитической окислительной деструкции анионообменной смолы с добавлением соли FeSO_4 показана низкая эффективность разложения смолы. Так по мере повышения температуры с 323 до 348 К константа скорости возрастает всего в 0.6 раза (с 0.14×10^{-3} до $0.24 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), а кажущаяся энергия активации равна 283.4 ± 1 кДж/моль. При каталитическом разложении анионита с добавлением солей меди(II)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 наблюдается рост эффективной константы скорости в 56 раз (с 0.48×10^{-3} до $27.06 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), в 22 раза (с 0.93×10^{-3} до $20.39 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) и в 32 раза (с 0.66×10^{-3} до $21.46 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$) соответственно. При этом значения кажущейся энергии активации окислительной деструкции анионита с добавлением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 составляют 121.4 ± 1 – 114.8 ± 1 , 106.3 ± 1 – 97.9 ± 1 и 124.2 ± 1 – 113.9 ± 1 кДж/моль соответственно. Все найденные значения энергии активации характерны для процесса, протекающего в кинетической области.

5.2 Состав продуктов бескаталитического и каталитического окисления катионита КУ-2×8

Анализ продуктов бескаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 проводили с использованием метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Для идентификации соединений исследовали раствор, образующийся в процессе разложения катионита 10 об.% раствором пероксида водорода. Образец раствора анализировали при переводе его в газовую фазу. На рисунке 5.1 представлена полученная хроматограмма продуктов окисления катионообменной смолы, а таблице 5.1 указаны интенсивности пиков идентифицированных соединений и время их выхода.

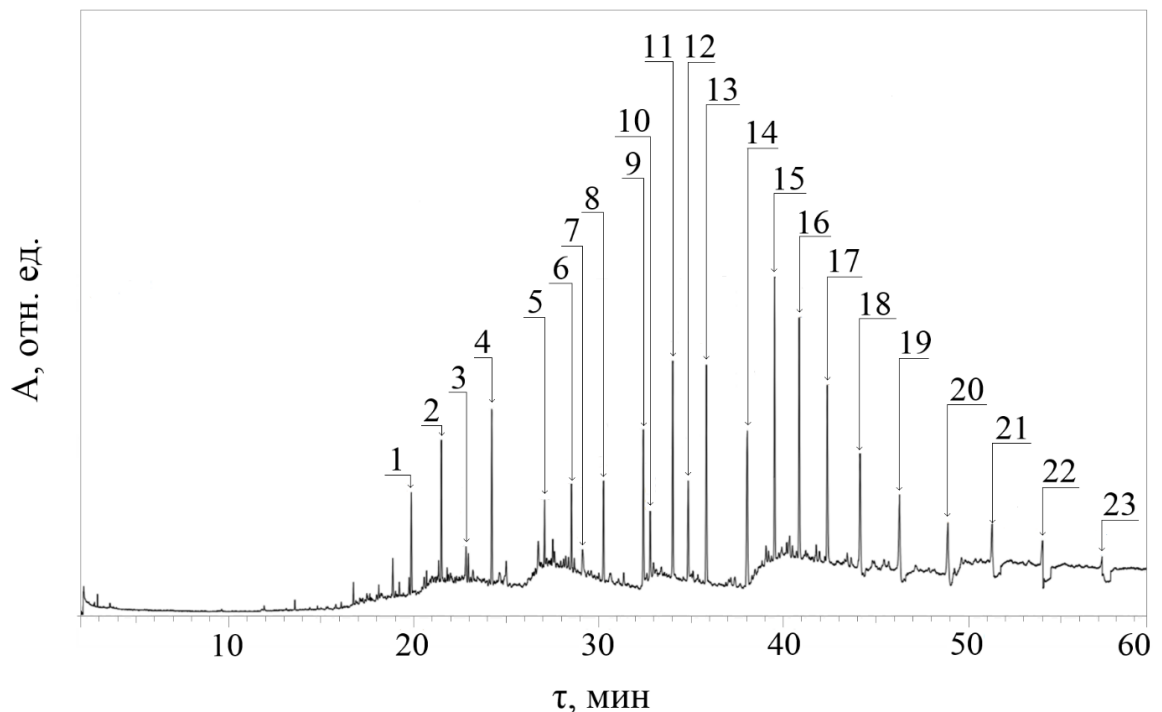


Рисунок 5.1 – Масс-хроматограмма продуктов бескаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с добавлением 10 об.% H_2O_2

По результатам ГХ-МС водно-органического раствора идентифицированы следующие соединения с вероятностью подобию более 90 %: нонадекан $C_{19}H_{40}$, эйкозан $C_{20}H_{42}$, дибутилфталат $C_{16}H_{22}O_4$, генэйкозан $C_{21}H_{44}$, докозан $C_{22}H_{46}$, тетракозан $C_{24}H_{50}$, 2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) $C_{23}H_{32}O_2$, 7-кето-листохолевая кислота $C_{24}H_{38}O_4$, гексатриаконтан $C_{36}H_{74}$, тетратетракоктан $C_{44}H_{90}$, тетракоктан $C_{40}H_{82}$, пентакозан $C_{25}H_{52}$.

Таблица 5.1 – Состав продуктов бескаталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 пероксидом водорода 10 об.% H_2O_2

№ пика	Время выхода, мин	Формульный состав	Название соединения
1	19.887	$C_{19}H_{40}$	Нонадекан
2	21.512	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
3	22.840	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
4	24.234	$C_{16}H_{22}O_4$	Дибутилфталат
5	27.087	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
6	28.541	$C_{22}H_{46}$	Докозан
7	29.139	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
8	30.279	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
9	32.430	$C_{24}H_{50}$	Тetraкозан
10	32.799	$C_{23}H_{32}O_2$	2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)
11	34.016	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
12	34.853	$C_{24}H_{38}O_4$	7-кето-листохолевая кислота
13	35.837	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
14	38.050	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
15	39.522	$C_{44}H_{90}$	Тетратетракоктан
16	40.854	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
17	42.371	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
18	44.141	$C_{40}H_{82}$	Тetraкоктан
19	46.273	$C_{40}H_{82}$	Тetraкоктан
20	48.892	$C_{44}H_{90}$	Тетратетракоктан
21	51.286	$C_{44}H_{90}$	Тетратетракоктан
22	54.005	$C_{40}H_{82}$	Тetraкоктан
23	57.223	$C_{25}H_{52}$	Пентакозан

Следует отметить, что наибольшее количество пиков соответствуют таким соединениям как гексатриаконтан (35.837 мин, 38.050 мин, 40.854 мин, 42.371 мин), генейкозан (27.087 мин, 30.279 мин, 34.016 мин), тетратетраконтан (39.522 мин, 48.892 мин, 51.286 мин), тетраконтан (44.141 мин, 46.273 мин, 54.005 мин). Следует отметить, что сразу три пика соответствуют таким соединениям как генэйкозан (27.087, 30.270, 34.016 мин), тетратетраконтан (39.522, 48.892, 51.286 мин) и тетраконтан (44.141, 46.273, 54.005 мин).

Для анализа продуктов реакции каталитического разложения катионита КУ-2×8 использовали метод газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Исследовали раствор, который был получен в процессе окислительной деструкции катионита 5 об.% раствором пероксида водорода с добавлением катализатора FeSO₄. Образец раствора анализировали при переводе его в газовую фазу. На рисунке 5.2 представлена полученная хроматограмма продуктов каталитического окисления катионообменной смолы, а в таблице 5.2 указаны интенсивности пиков идентифицированных соединений и время их выхода.

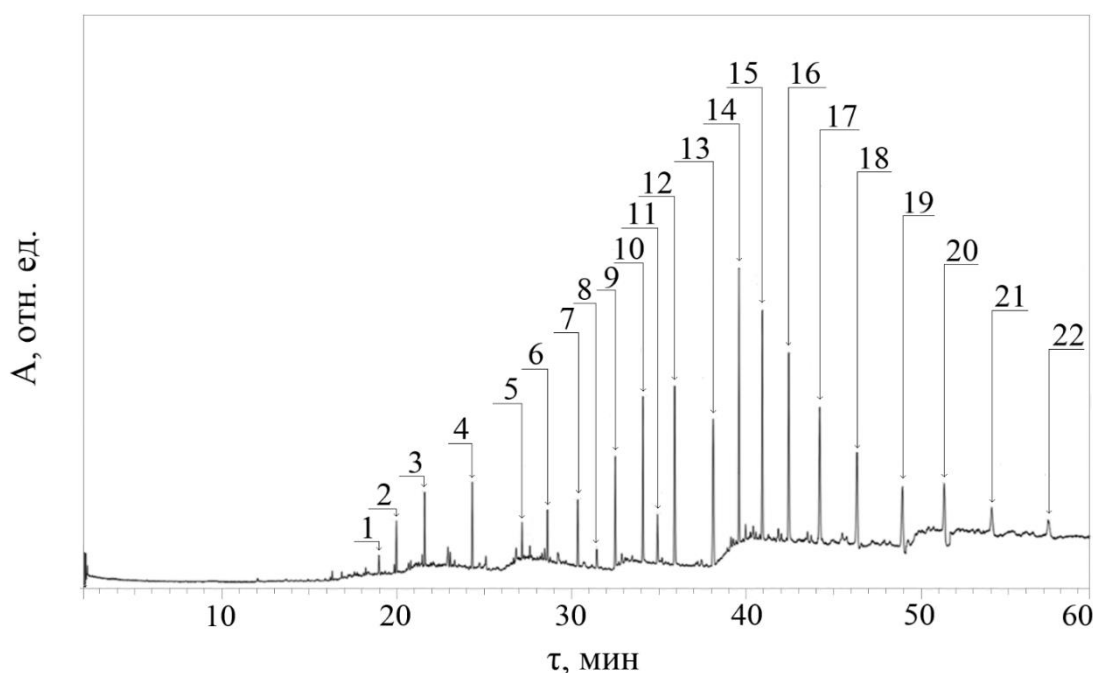


Рисунок 5.2 – Масс-хроматограмма продуктов окислительного разложения катионита КУ-2×8 5 об.% H₂O₂ с добавлением 0.005 моль/л FeSO₄

По результатам ГХ-МС в процессе каталитической окислительной деструкции катионита с добавлением FeSO₄ были выявлены с вероятностью подобия более 90 % большинство следующих соединений, что и при бескаталитической деструкции: нонадекан, дибутилфталат, генэйкозан, 7-кето-листохолевая кислота, эйкозан, тетратетраконтан,

тетраконтан, пентакозан. Однако заметно снижается интенсивность пиков первых четырех соединений с временем выхода 18.885 мин, 24.237 мин, 27.089 мин, 34.855 мин. При этом сразу девять пиков соответствует генэйкозану, пять пиков – тетратетраконтану.

Таблица 5.2 – Состав продуктов окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в процессе окисления 5 об.% раствором H_2O_2 с добавлением катализатора $FeSO_4$

№ пика	Время выхода, мин	Формульный состав	Название соединения
1	18.885	$C_{19}H_{40}$	Нонадекан
2	19.886	$C_{19}H_{40}$	Нонадекан
3	21.512	$C_{20}H_{42}$	Эйкозан
4	24.237	$C_{16}H_{22}O_4$	Дибутилфталат
5	27.089	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
6	28.545	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
7	30.281	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
8	31.371	$C_{18}H_{24}N_2$	N-(1,3-Диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензолдиамин
9	32.434	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
10	34.016	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
11	34.855	$C_{24}H_{38}O_4$	7-кето-литохолевая кислота
12	35.840	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
13	38.043	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
14	39.524	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
15	40.856	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
16	42.373	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
17	44.150	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
18	46.282	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
19	48.890	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
20	51.287	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
21	54.013	$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан
22	57.242	$C_{25}H_{52}$	Пентакозан

Генэйкозан относится к классу алканов и содержит 21 атом углерода. Молярная масса составляет 296 г/моль. Представляет собой бесцветное твердое легкоплавкое вещество растворимое в углеводородных растворителях. Температура плавления равна 40.2 °С, температура кипения составляет 356 °С.

Тетратетраконтан – соединение класса алканов, содержащее 44 атома углерода. Молярная масса равна 619 г/моль. Температура плавления составляет 86.4 °С, температура кипения 547 °С.

Тетраконтан – алкан, состоящий из 40 атомов углерода. Молярная масса составляет 563 г/моль. Температура плавления 81.5 °С, температура кипения 525 °С.

Дибутилфталат – дибутиловый эфир фталевой кислоты, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях. Молярная масса составляет 278 г/моль. Температура кипения 340 °С [159].

Таким образом, как при бескаталитической, так и в процессе каталитической окислительной деструкции катионита КУ-2×8 в водно-органическом растворе в основном преобладают соединения класса алканов и кислородосодержащие органические соединения.

Нами была проведена выпарка водно-органического раствора, полученного в процессе окислительной деструкции катионита водным 20 об.% раствором пероксида водорода с добавлением 0.005 моль/л FeSO₄. Водно-органический раствор выпаривали на электроплитке в течение 20 мин. Затем остаток катионообменной смолы сушили при температурах (378, 393, 423, 453, 483, 513, 543, 573) К. После нагрева до определенной температуры в течение 60 мин остужали образец и взвешивали остаточную массу. Следует отметить, что в процессе нагрева до 393 К масса остатка катионита значительно снижается. Повышение температуры нагрева на каждые тридцать градусов приводит к постепенному сокращению массы смолы. В результате остаток катионита составил около 37 % от исходной массы.

5.3 Состав конечных продуктов каталитического разложения анионита АВ-17×8

Проведен анализ продуктов окислительной деструкции анионита АВ-17×8 с использованием метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Установлен состав соединений раствора, полученного при деструкции анионообменной смолы 5 об.% раствором пероксида водорода с добавлением CuSO₄. На рисунке 5.3 представлена полученная масс-хроматограмма продуктов окисления анионита, а в таблице 5.3 указана интенсивность пиков идентифицированных соединений и время их выхода.

При разложении анионита с добавлением в реакционную смесь CuSO_4 были идентифицированы следующие соединения с вероятностью подобию более 90 % (таблица 3.5): 2,6,10,14-тетраметилпентадекан $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$, 2,6,10,14-тетраметилгексадекан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, дибутилфталат $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, генэйкозан $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензолдиамин $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$, гексатриаконтан $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$, тетратетраконтан $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$, тетраконтан $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$, пентатриаконтан $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$. Следует отметить, что что пики с наибольшей интенсивностью соответствуют генэйкозану (34.018 мин, 35.836 мин), гексатриаконтану (39.523 мин), тетратетраконтану (40.857 мин).

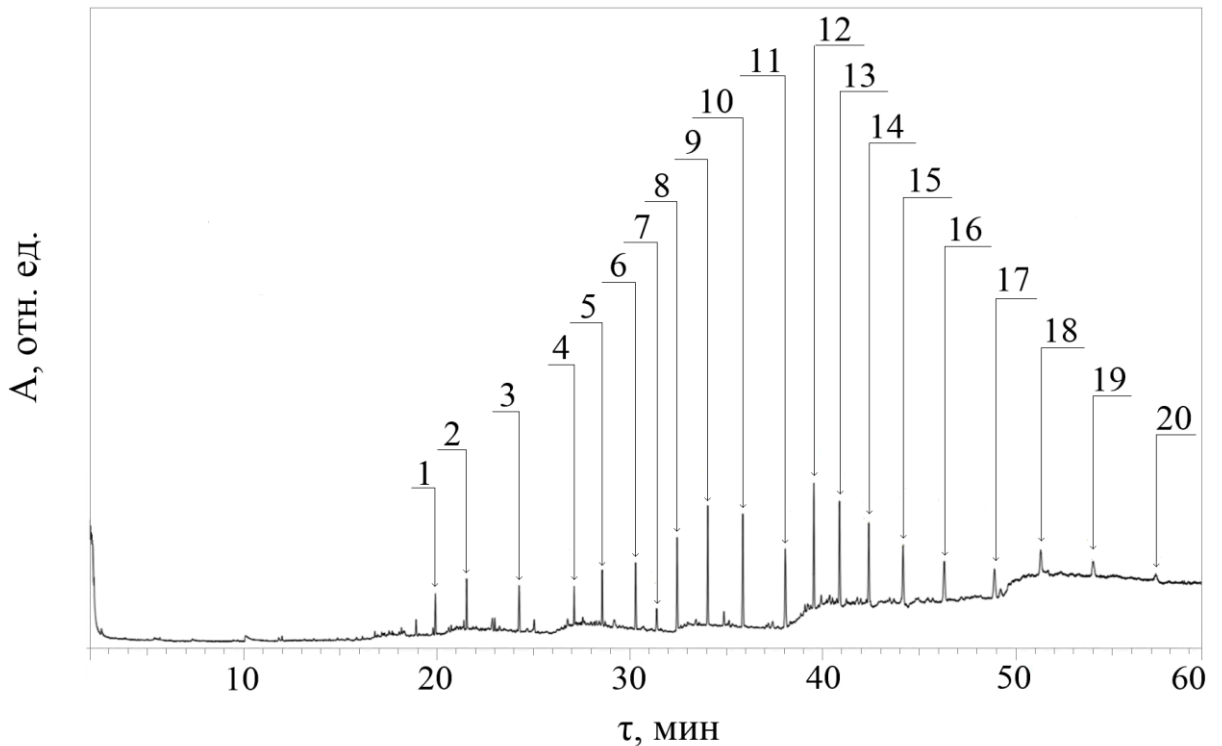


Рисунок 5.3– Масс-хроматограмма продуктов окислительного разложения анионита АВ-17×8 5 об.% H_2O_2 с добавлением 0.005 моль/л CuSO_4

Таблица 5.3 – Состав продуктов окислительной деструкции анионита АВ-17×8 в процессе окисления 5 об.% раствором H_2O_2 с добавлением катализатора $CuSO_4$

Каталитическое окисление с добавлением $CuSO_4$			
№ пика	Время выхода, мин	Формульный состав	Название соединения
1	19.887	$C_{19}H_{40}$	2,6,10,14-тетраметилпентадекан
2	21.512	$C_{20}H_{42}$	2,6,10,14-тетраметилгексадекан
3	24.232	$C_{16}H_{22}O_4$	Дибутилфталат
4	27.089	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
5	28.545	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
6	30.278	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
7	31.367	$C_{18}H_{24}N_2$	N-(1,3-диметилбутил)-N-фенил-1,4-бензолдиамин
8	32.430	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
9	34.018	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
10	35.836	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
11	38.041	$C_{21}H_{44}$	Генэйкозан
12	39.523	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
13	40.857	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
14	42.373	$C_{44}H_{90}$	Тетратетраконтан
15	44.149	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
16	46.287	$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан
17	48.893	$C_{36}H_{74}$	Гексатриаконтан
18	51.291	$C_{35}H_{72}$	Пентатриаконтан
19	54.000	$C_{40}H_{82}$	Тетраконтан
20	57.263	$C_{29}H_{60}$	Нонакозан

Генэйкозан относится к классу алканов и содержит 21 атом углерода. Молярная масса составляет 296 г/моль. Представляет собой бесцветное твердое легкоплавкое вещество растворимое в углеводородных растворителях. Температура плавления равна 40.2 °С, температура кипения составляет 356 °С.

Гексатриаконтан – алкан, состоящий из 36 атомов углерода. Молярная масса равна 506 г/моль. Температура плавления 75.9 °С, температура кипения 497 °С.

Тетратетраконтан – соединение класса алканов, содержащее 44 атома углерода. Молярная масса равна 619 г/моль. Температура плавления составляет 86.4 °С, температура кипения 547 °С.

Дибутилфталат – дибутиловый эфир фталевой кислоты, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях. Молярная масса составляет 278 г/моль. Температура кипения 340 °С [159].

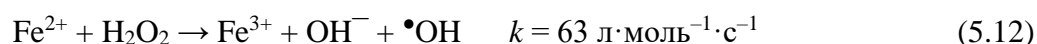
Итак, в процессе каталитического разложения анионита образуется водно-органический раствор, в котором в основном преобладают соединения класса алканов, а также кислородосодержащие органические соединения.

Было проведено выпаривание водно-органического раствора, полученного в процессе разложения анионита АВ-17×8 водным 20 об.% раствором пероксида водорода с добавлением 0.003 моль/л CuSO₄. Водно-органический раствор выпаривали на электроплитке в течение 50 мин. Затем остаток анионита сушили при температурах (378, 393, 423, 453, 483, 513, 543, 573) К. После нагрева в течение 60 мин до определенной температуры остужали образец и взвешивали остаточную массу. Можно отметить, что в процессе нагрева до 513 К масса анионообменной смолы значительно снижается. Повышение температуры нагрева на каждые тридцать градусов приводит к постепенному сокращению массы смолы. В результате остаточная масса анионита составила около 11 %.

5.4 Механизм окислительной деструкции ионообменных смол с использованием процесса Фентона

Процесс окислительной деструкции полимерных поверхностей лучше всего инициируется гидроксильными радикалами. С точки зрения технического развития в качестве окислителя представляет интерес использование реагента Фентона Fe(II)/H₂O₂, так как железо является дешевым и не токсичным металлом, а водный раствор пероксида водорода не вызывает опасности для окружающей среды.

Классический процесс Фентона представляет собой метод глубокого окисления ионов двухвалентного железа до ионов трехвалентного железа с разложением пероксида водорода на гидроксильные радикалы •ОН (реакция 5.12) [90, 91, 160]:



Образование гидроксильных радикалов, обладающих высокой окислительной способностью, считают ключевой стадией цепной реакции Фентона. •ОН-радикалы способны быстро и неселективно разлагать самые стойкие органические соединения на

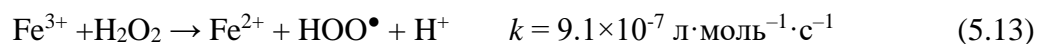
более простые молекулы посредством переноса электронов, атакуя органические соединения путем [103]:

- электрофильного присоединения гидроксильного радикала к ненасыщенным органическим соединениям (алкены, алкины) или ароматическим органическим соединениям (бензол), имеющим π -связь, что приводит к образованию органических радикалов R^\bullet ;

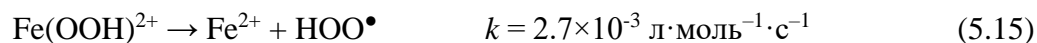
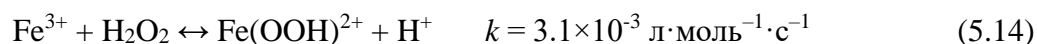
- водородного отщепления кислородноводородных радикалов из предельных алифатических соединений (алканов);

- переноса электрона с восстановлением гидрокислородного радикала в гидрокислородный анион органическим субстратом.

Полученные ионы трехвалентного железа Fe^{3+} восстанавливаются избытком пероксида водорода. В результате ион Fe^{2+} регенерируется из Фентон-подобной реакции по циклическому механизму (реакция 5.13) [90, 91, 160]:

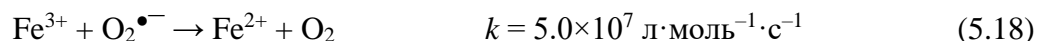
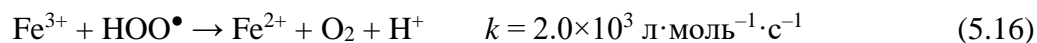


При этом реакция (5.13) включает две стадии – образование пероксокомплексов трехвалентного железа согласно равновесной реакции (5.14), которые затем разлагаются на ионы Fe^{2+} и гидропероксильные радикалы HOO^\bullet (реакция 5.15):

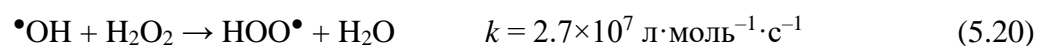
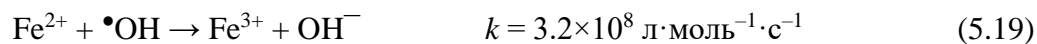


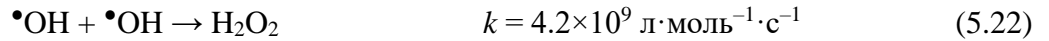
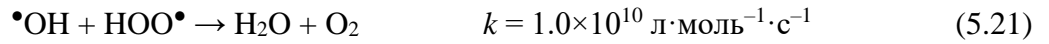
По сравнению с гидроксильным радикалом образующийся гидропероксильный радикал HOO^\bullet характеризуется меньшей окислительной способностью. Реакция (5.13) протекает значительно медленнее, чем реакция (5.12).

Фактически ион двухвалентного железа Fe^{2+} быстрее регенерируется восстановлением ионов Fe^{3+} с участием гидропероксильного радикала HOO^\bullet (реакция 5.16), органического радикала (реакция 5.17) и/или супероксид иона $O_2^{\bullet-}$ (реакция 5.18) [90, 91, 160]:

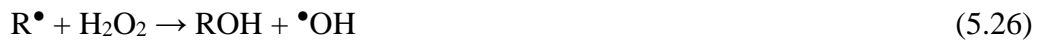
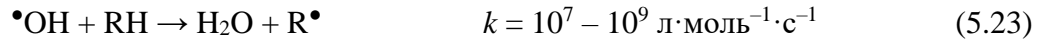


Образующиеся по реакции (5.12) гидроксильные радикалы могут поглощаться ионами двухвалентного железа Fe^{2+} (реакция 5.19), пероксидом водорода H_2O_2 (реакция 5.20), гидропероксильными радикалами HOO^\bullet (реакция 5.21) или удаляться автоматически (реакция 5.22) [90, 91, 160]:





Образующиеся промежуточные свободные радикалы $\text{R}\bullet$ реагируют с ионами трехвалентного железа Fe^{3+} или пероксидом водорода с получением R^+ и ROH (реакции 5.23 – 5.26) [90, 91, 160]:



В присутствии кислорода радикалы $\text{R}\bullet$ могут реагировать с кислородом O_2 с образованием гидропероксильного радикала $\text{HOO}\bullet$ (реакция 5.27), пероксильного радикала $\text{ROO}\bullet$ или оксилрадикала $\text{RO}\bullet$, которые в конечном итоге могут разлагаться на CO_2 , H_2O и органические кислоты (реакция 5.28) [90, 91, 160]:



Следующие реакции (5.29 – 5.33) не имеют существенного значения вследствие низких концентраций радикалов $\text{HOO}\bullet$ и $\text{O}_2\bullet^-$ в объеме раствора, несмотря на относительно высокие константы скорости [90, 91, 160]:



Следует отметить, что в процессе Фентона роль катализатора могут выполнять не только ионы двухвалентного железа Fe^{2+} . В Фентон-подобном процессе каталитическими добавками служат ионы переходных металлов, в частности трехвалентного железа Fe^{3+} и двухвалентной меди Cu^{2+} . С точки зрения реакционной способности по отношению к пероксиду водорода медь демонстрирует схожие окислительно-восстановительные свойства по сравнению с железом. Образование гидроксильных радикалов $\bullet\text{OH}$ с участием ионов Cu^{2+} можно представить следующими основными реакциями [101, 127]:



Однако реакция (5.35) сильно замедляется, так как ион Cu^+ окисляется кислородом до иона Cu^{2+} в кислых и почти нейтральных условиях, что приводит к снижению эффективной константы скорости:

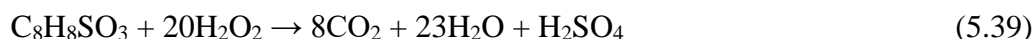


Последовательность реакций (5.12 – 5.33) не является исчерпывающей, но отражает представления того, что ожидаемо в данных экспериментальных условиях для процесса Фентона (рН ~ 3). Необходимо учитывать, что реакции (5.12 – 5.33) являются лишь приближением к реальной системе. Так реакция между ионом Fe^{2+} и H_2O_2 гораздо сложнее и протекает через образование сильно окисленных форм железа, например, феррила FeO^{2+} , что может привести или не привести к образованию радикала $\bullet\text{OH}$. Эффективность преобразования феррила в $\bullet\text{OH}$ весьма неопределенна, но по оценкам составляет около 60% при рН=2. Хотя феррил меньше, чем радикалы $\bullet\text{OH}$, он также реакционноспособен и может участвовать в процессах переноса электрона. Чтобы максимизировать выход $\bullet\text{OH}$ за счет менее реакционно способных ферриловых частиц, процесс Фентона проводят в кислых условиях [162, 163].

Разложение органических соединений RH гидроксильными радикалами $\bullet\text{OH}$ происходит в основном вследствие отрыва водорода от связей C-H , N-H или O-H и его добавления к связям C=C или ароматическим кольцам в зависимости от потенциала ионизации органических веществ. В работе [161] предложено разложение ионообменных смол (ИОС) гидроксильным радикалом:



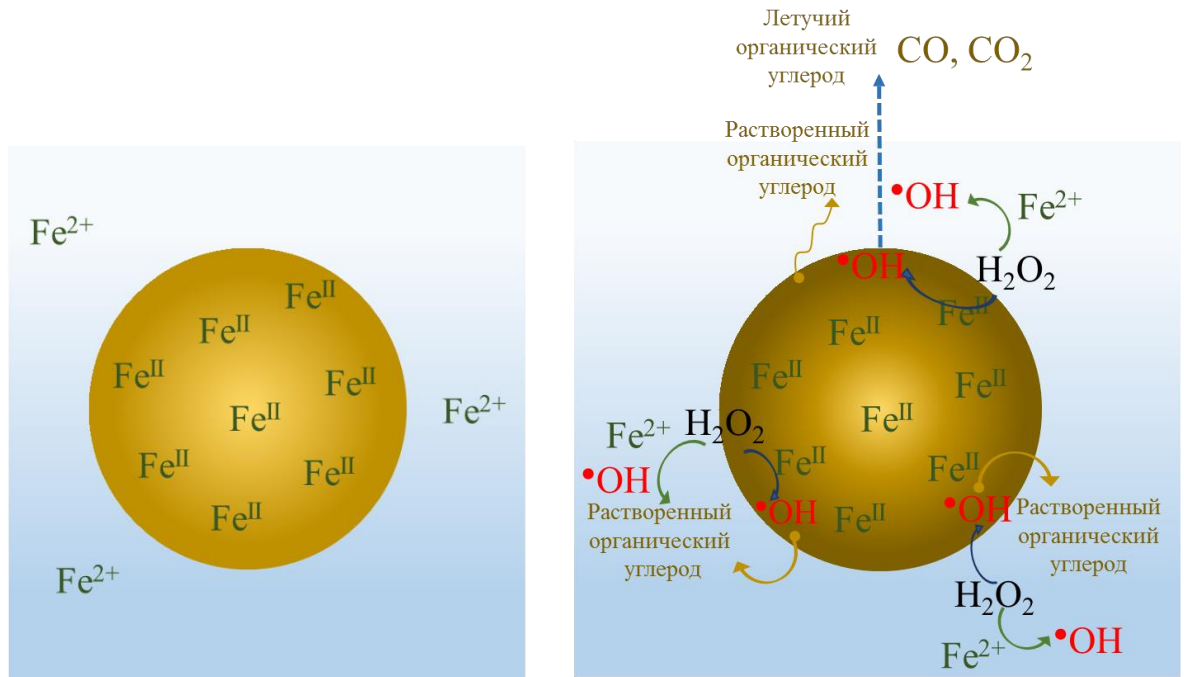
В общем виде разложение ионообменной смолы можно представить следующими реакциями [123, 124]:



Реакции (5.39) и (5.40) описывают процесс гетерогенного разложения функциональных сульфогрупп катионообменной смолы и четвертичных аммониевых групп анионообменной смолы при воздействии $\bullet\text{OH}$ -радикалов. Затем протекает окислительная деструкция и минерализация растворенных органических углеродов в водной среде (гомогенная стадия). Реакции (5.41) и (5.42) представляют собой деструкцию мономера дивинилбензольного сшивающего агента и мономера стирольного звена без функциональных групп [126].

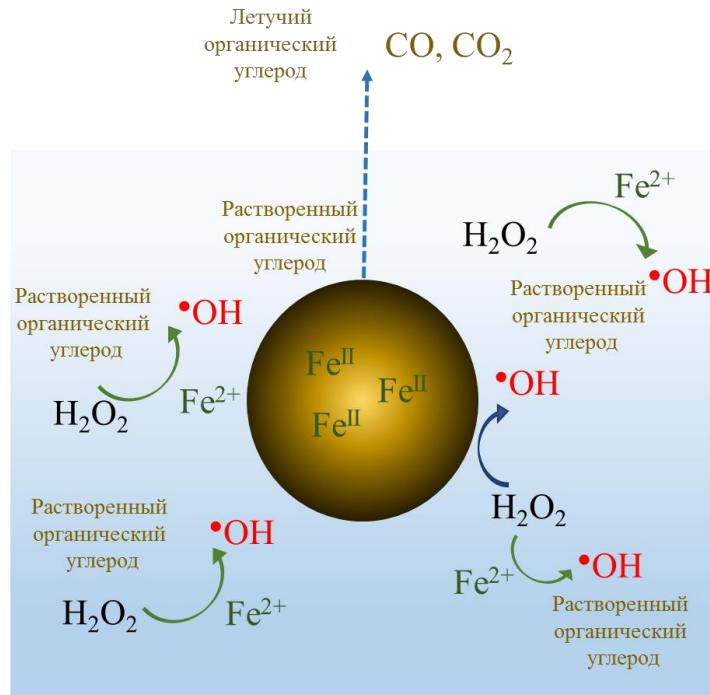
Таким образом, окисление и минерализация ионообменных смол в процессе Фентона в основном инициируется гидроксильными радикалами $\bullet\text{OH}$ путем отщепления водорода, электрофильного присоединения к π -системам и переноса электронов. В общем

случае механизм окислительного разложения катионообменной смолы с использованием процесса Фентона состоит из следующих стадий, представленных на рисунке 5.4.



I. Обмен ионов железа и смолы

II. Гетерогенная реакция



III. Гомогенная реакция разложения растворенных углеводородов

Рисунок 5.4 – Механизм окислительной деструкции катионита КУ-2×8 с использованием процесса Фентона

На первой стадии происходит обмен основным количеством ионов двухвалентного железа Fe^{2+} и ионов катионообменной смолы, в результате чего инициируется гетерогенная реакция, протекающая на поверхности смолы. Когда реакция запущена, часть пероксида водорода H_2O_2 поглощается ионами Fe^{2+} в растворе, а другая часть H_2O_2 диффундирует в ионообменную смолу и реагирует с катализатором. Образующиеся на поверхности смолы гидроксильные радикалы $\bullet OH$ вначале вызывают окислительную фрагментацию основной цепи полимера: разрыв связи $C-C$ и десульфирование сульфированных ароматических колец. Отщепление водорода происходит на третичных C -центрах полистирольной цепи. Электрофильное присоединение $\bullet OH$ к π -системам протекает по ароматическим фрагментам полимерного субстрата. После этого в процессе окисления смолы газ и растворенный органический углерод выбрасываются в атмосферу и раствор соответственно.

При длительном окислении ионообменной смолы образуется большое количество газа и растворенного органического углерода, размер гранулы катионита постепенно уменьшается, и смола растворяется. На этой стадии гомогенный процесс разложения растворенных органических углеродов становится основным путем реакции. После растворения гранул смолы комплексные заместители в бензольном кольце окисляются и замещаются более простыми карбоксильными и гидроксильными группами, которые затем окисляются $\bullet OH$ -радикалами с образованием ненасыщенных и насыщенных кислот, в конечном итоге разлагающихся до углекислого газа CO_2 и воды H_2O [124, 126, 127].

В общем случае считают, что анионообменные смолы труднее подвергаются окислительной деструкции, чем катионообменные. Так атом серы S в функциональной группе катионообменной смолы (протонированный сульфированный полистирол, сшитый с дивинилбензолом) способен отдавать электрон радикалу $\bullet OH$, что приводит к удалению группы $-SO_3H$ из структуры смолы и образованию серной кислоты. При этом происходит окислительное разложение бензола. С другой стороны, ион N^+ в функциональной группе анионита (полистирол четвертичного аммония, сшитый с дивинилбензолом) принимает электрон и имеет стабильный бензильный радикал, что затрудняет взаимодействие с гидроксильным радикалом $\bullet OH$ и отщепление функциональной группы $-N^+(CH_3)_3OH$ от бензольного кольца. В процессе разложения анионообменных смол образуются комплексные соединения ионов металлов, снижающие эффективность катализатора. Также разложение четвертичных аминов затруднено вследствие их медленного окисления. Поэтому полагают, что анионообменные смолы труднее подвергаются окислительной деструкции. Исходя из этого в остаточной массе могут находиться не растворившиеся фракции анионита [134].

5.5 Разработка реактора для решения проблемы масштабирования параметров процесса

Для решения проблемы масштабирования параметров процесса был разработан укрупненный лабораторный реактор для проведения испытаний. Сконструированный образец реактора является промежуточной стадией для перехода к проектируемому промышленному оборудованию, разрабатываемой технологии утилизации отработанных ионообменных смол.

Укрупненный лабораторный реактор для деструкции ионообменных смол представляет собой аппарат циркуляционного типа, состоящий следующих основных узлов:

- Резервуара для нагреваемой в качестве теплоносителя воды прямоугольной формы объемом 7 л, выполненного из оргстекла толщиной 8 мм. Соединительные швы стенок резервуара проклеены дихлорэтаном (ДХЭ). С тыльной стороны резервуара предусмотрены две трубки (подающий и отходящий патрубки), соединяющиеся с термостатом-циркулятором типа LOIP LT-105а. Нагнетающий насос термостата обеспечивает эффективное перемешивание теплоносителя внутри резервуара. Внешние поверхности стенок резервуара покрыты теплоизоляционным материалом (Пенофол С). С фронтальной стороны резервуара предусмотрено смотровое окно для наблюдения за процессом деструкции ионообменных смол в реакторе. Внутренний объем реактора оснащен светодиодным освещением (питание от ~220В). На днище резервуара установлены две платформы-подставки для размещения реакционной колбы.

- Конической реакционной колбы КН-2-2000-50 ТС ГОСТ 25336-82 с цилиндрической горловиной. Применяется для фильтрования, выпаривания, перегонки, дистилляции и синтеза в лабораторных условиях. Изготавливается из термически стойкого стекла группы ТС. Характеристики реакционной колбы: вместимость – 2000 мл, диаметр горловины (d) – 50 мм, диаметр днища (D) – 166 мм, высота колбы (H) – 275 мм.

- Насоса EP-305 KOSHIN, предназначенного для барботажа воды, обеспечивающего перемешивания загруженной ионообменной смолы в реакционной колбе.

- Фильтра сетчатого диаметром 50 мм, предназначенного для грубой очистки рабочей жидкости (пероксида водорода) от зерен ионообменной смолы. Выполнен из нержавеющей стали марки 12X18H9T ГОСТ 3826. Обеспечивает тонкость фильтрации около 200 мкм.

- Герметичной резиновой манжеты, предназначенной для изоляции реакционного объема в конической колбе от окружающей среды.

- Газоотводной резиновой трубки диаметром 6 мм с перекрываемым краном, предназначена для удаления газообразных продуктов деструкции ионообменных смол.
- крышки фиксатора конической колбы из оргстекла.

В качестве вспомогательного оборудования в технологической схеме используется лабораторный термостат марки LOIP LT-105а, состоящий из погружного нагревателя и насоса-циркулятора, размещенных в его рабочей ванне с плоской съемной крышкой. Циркуляционный термостат необходим для поддержания постоянной температуры процесса деструкции смол; контроль температуры теплоносителя в нем осуществляется с помощью контактного ртутного термометра с точностью ± 0.1 °С.

Технологическая схема работы укрупненного лабораторного реактора. Ионообменная смола массой 25 – 250 г и пероксид водорода объемом 800 – 1600 мл (с концентрацией 5 – 20 об.%) загружают в колбу через горловину (пропорция 1:8). Циркулирующий резервуар заполняется водой из термостата с установленной ранее температурой. В горловину колбы опускается заборное устройство насоса со всасывающим патрубком и сетчатым фильтром. Фиксируется герметичной резиновой манжетой и крышкой-фиксатором. Включение циркулирующего насоса приводит к перемешиванию рабочего объема растворяемой ионообменной смолы за счет вертикального обратного патрубка для возврата перекиси водорода. Зерна ионообменной смолы находятся в постоянном взвешенном состоянии (динамическом движении), что увеличивает контактную поверхность с пероксидом водорода. Пилотный реактор позволяет исключить образование постоянной "зеркальной" поверхности, следовательно, уменьшается время разложения ионообменной смолы.

Исходя из полученных результатов по оптимизации процесса деструкции укрупненные лабораторные исследования с использованием разработанного реактора деструктора предполагается проводить при соблюдении следующих условий процесса.

- Концентрация пероксида водорода задается в пределах от 5 до 20 об. %.
- Температурный диапазон реакционной смеси от 50 до 90 °С.
- Концентрация каталитической добавки (солей переходных металлов – меди(II) и железа(II, III)) 0.004 – 0.008 моль/л.
- Время полного разложения ионообменной смолы в зависимости от условий до двух - трех часов.
- Утилизируемый материал – ионообменные смолы марок КУ-2×8 и АВ-17-8.
- Соотношение фаз ионообменная смола / растворитель – 1:8 - 1:10.

5.6 Перспективы микробиологической утилизации продуктов деструкции ионообменных смол

Экологически безопасным способом переработки некоторых видов ЖРО содержащих органические соединения является биоремедиация с применением специализированных биорастворов содержащих как живые микроорганизмы так и энзимно-метаболический комплекс микроорганизмов, использующих углеводород как один из важных элементов для биоценоза.

Представляет интерес исследование свойств микроорганизмов для задач экобиотехнологии, так как гетеротрофные микроорганизмы вносят значительный вклад в процессы биоремедиации. Некоторые физиологические свойства используемых микроорганизмов зависят от целого ряда биотических и абиотических факторов.

Перспективным способом утилизации продуктов окислительной деструкции ионообменных смол может быть использование микробиологического метода, который предполагает разложение органической фазы определенными штаммами бактерий. К числу наиболее активных деструкторов органической фазы относятся такие зарекомендовавшие себя при разложении нефти бактериальные штаммы как *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas*, *Brevibacterium*, *Nocardia* [164 – 166]. При этом выявлены наиболее активные их виды, в том числе способные разлагать наиболее труднодоступные и трудногидролизруемые углеводородные соединения.

Предлагаемый микробиологический метод дает возможность изучить особенности роста штаммов, установить температурные условия и оптимальные значения pH исследуемого раствора в процессе деструкции исследуемого водно-органического раствора.

Выводы по главе 5

1. Установлено, что в процессе окислительной деструкции ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 значения эффективной константы скорости закономерно возрастают с повышением температуры. Величины кажущейся энергии активации закономерно уменьшаются по мере увеличения активности каталитической добавки.

2. Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии среди конечных продуктов реакции окислительного разложения ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 обнаружен ряд сложных по составу органических соединений, среди которых выделяются генэйкозан, гексатриаконтан, тетраконтан и тетратетраконтан.

3. Установлено, что процент твердого остатка ионообменных смол уменьшается по мере снижения содержания каталитической добавки. После упаривания водно-

органического раствора и последующей сушке в сухом остатке остается от 34 до 43 % катионита КУ-2×8 от его исходной массы при увеличении концентрации сульфата железа(II) от 0.001 до 0.005 моль/л FeSO₄. Для анионита АВ-17×8 по сравнению с катионитом КУ-2×8 получено более значительное снижение массы сухого остатка – от 10 до 23 % от его исходного количества по мере повышения содержания добавки от 0.001 до 0.009 моль/л CuSO₄.

4. Установлено, что окислительное разложение ионообменных смол с использованием процесса Фентона инициируется гидроксильными радикалами путем переноса электронов и включает три стадии: обмен ионами, гетерогенная реакция взаимодействия пероксида водорода с ионообменной смолой, гомогенная реакция минерализации растворенных органических углеродов.

5. Выявлено, что анионообменные смолы труднее подвержены окислительному разложению по сравнению с катионообменными вследствие различных функциональных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе комплексные кинетические исследования окислительного разложения отечественных ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8 вносят значительный вклад в разработку условий протекания гетерогенных каталитических процессов с использованием реакции Фентона. Полученные результаты позволяют определить оптимальные параметры процесса деструкции: температуру, концентрацию окислителя, содержание и вид каталитических добавок, установить ряд физико-химических закономерностей окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода:

– определена кинетическая модель, удовлетворительно описывающая процесс гетерогенного каталитического окислительного разложения ионообменных смол водным раствором пероксида водорода – уравнение сжимающейся сферы Грея-Веддингтона, которая учитывает шарообразную геометрию гранул ионообменных смол и изменение площади поверхности; установлено, что процесс имеет первый порядок по площади поверхности гранул ионообменных смол и дробный порядок "2/3" по массе ионообменной смолы;

– установлено, что в отличие от анионита для катионита возможен процесс бескаталитической деструкции с увеличением эффективной константы скорости с 0.26×10^{-3} до $2.86 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 353 – 368 К и снижением кажущейся энергии активации с 114.0 ± 1 до 83.3 ± 1 кДж/моль; процесс полной окислительной деструкции катионита протекает в 20% H_2O_2 при 368 К в течение 240 мин;

– проведена оценка эффективности использования на процесс деструкции исследуемых ионообменных смол каталитических добавок: солей FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CuSO_4 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в концентрационных пределах 0.001-0.005 моль/л;

– выявлено, что для катионита КУ-2×8 каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{CuSO}_4 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{FeCl}_3 < \text{FeSO}_4$; в присутствии 0.005 моль/л сульфата железа(II) эффективная константа скорости при 348 К достигает величины $32.60 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$ при уменьшении кажущейся энергии активации до 51.8 ± 1 кДж/моль; при этом полное разложение катионита в 20 об.% H_2O_2 происходит в течение 30 мин;

– показано, что путем предварительной сорбции железа(II) окислительное разложение катионита протекает при более низких температурах: 313 – 323 К; эффективная константа скорости при этом возрастает в 11 раз при снижении кажущейся энергии

активации до 40.3 ± 1 кДж/мол и уменьшении времени полного разложения смолы при 313 К около 30 мин;

– установлено, что для анионита АВ-17×8 каталитические добавки по своей эффективности располагаются в ряд $\text{FeSO}_4 < \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$; эффективная скорость процесса окислительного разложения анионита в присутствии 0.005 моль/л сульфата меди(II) возрастает в 32 раза (до $21.46 \times 10^{-3} \text{ г}^{1/3} \cdot \text{мин}^{-1}$), уменьшая время полного разложения анионита при 348 К до 20 мин;

– выявлено, что процесс окислительного разложения ионообменных смол инициируется гидроксильными радикалами путем переноса электронов и протекает в три стадии: обмен ионов железа или меди с ионами смолы, гетерогенный процесс деструкции смолы пероксидом водорода, гомогенная реакция минерализации растворенных органических углеродов;

– методами сканирующей электронной микроскопии, БЭТ, ИК-спектроскопии проведена оценка изменения формы и размеров гранул в процессе разложения, характера разрушения матрицы смолы;

– методом газовой хроматографии масс-спектрометрии проведена идентификация продуктов разложения смол с установлением преобладания соединений класса алканов – генэйкозан, гексатриаконтан и тетратетраконтан;

– установлено, что после выпаривания водно-органического раствора сухой остаток составил 40 и 11 % от исходной массы для катионита и анионита соответственно; количество сухого остатка уменьшается по мере увеличения содержания каталитической добавки;

– результаты исследования могут быть использованы в разработке экономически эффективной технологии утилизации отработанных ионообменных смол КУ-2×8 и АВ-17×8, накопившихся в значительных количествах на отечественных АЭС.

Перспективы, рекомендации дальнейшей разработки темы:

Дальнейшее развитие диссертационной работы может быть связано с разложением различных полимерных органических соединений, в частности ионообменных смол других отечественных и зарубежных марок. Для решения этой задачи может быть использован апробированный в настоящей работе подход, включающий подбор и оценку влияния концентрации окислителя, содержания катализатора и температурных условий на процесс окислительной деструкции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов. – Л.: Химия. 1983. – 295 с.
2. Rengaraj, S. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin / S. Rengaraj, K.-H. Yeon, S.-Y. Kang, J.-U. Lee, K.-W. Kim, S.-H. Moon // *Journal of Hazardous Materials*. – 2002. – Vol. 92 – Iss. 2. – P. 185-198.
3. Lokhande, R.S. Comparative Study on Bromide and Iodide Ion-Isotopic Exchange Reactions Using Strongly Basic Anion Exchange Resin Duolite A-113 / R. S. Lokhande, P.U. Singare, M. H. Dole // *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*. – 2006. – Vol. 7 – Iss. 2. – P. 29-32.
4. Мясоедова, Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т. 50. – № 5. – С. 55- 63.
5. Проблемы ядерного наследия и пути их решения. Развитие системы обращения с радиоактивными отходами в России / Под общ. ред. Л.А. Большова, Н.П. Лаверова, И.И. Линге – Т. 2. – М., 2013. – 392 с.
6. Walling, C. Fenton's reagent revisited / C. Walling // *Accounts of chemical research*. – 1975. – Vol. 8. – No. 4. – P. 125-131.
7. Ключников, А.А. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними / А.А. Ключников, Э.М. Пазухин, Ю.М. Шигера, В.Ю. Шигера. – К.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. – 487 с.
8. Брылева, В.А. Атомная энергетика. Радиоактивные отходы АЭС / В.А. Брылева, Н.Д. Кузьмина, Л.М. Нарейко // *Информационный бюллетень*. –2010. – № 10-11. – С. 1–8.
9. Хвостова, М.С. Обращение с радиоактивными отходами на предприятиях атомной отрасли / М.С. Хвостова // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*. –2013. – № 1. – С. 97–106.
10. Носовский, А.В. Снятие с эксплуатации ядерных энергетических установок / А.В. Носовский, В.Н. Васильченко, А.А. Ключников, Я.В. Ященко; Под ред. А.В. Носовского. – К.: Техника, 2005. – 288 с.
11. Скачек, М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: учебное пособие для вузов / М.А. Скачек. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.
12. Никифоров, А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жихарев. – М.: Энергоатомиздат, 1985. –132 с.

13. Баклушин, Р.П. Эксплуатация АЭС. Ч. I. Работа АЭС в энергосистемах. Ч. II. Обращение с радиоактивными отходами: учебное пособие / Р.П. Баклушин. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. – 304 с.
14. Муратов, О.Э. Обращение с эксплуатационными радиоактивными отходами на объектах ядерной энергетики / О.Э. Муратов, М.Н. Тихонов, С.М. Царёва // Экология промышленного производства. – 2012. – № 3. – С. 49-58.
15. International Atomic Energy Agency, Selection of Technical Solutions for the Management of Radioactive Waste, IAEA-TECDOC-1817, IAEA, Vienna (2017).
16. International Atomic Energy Agency, Classification of Radioactive Waste, IAEA Safety Standards Series No. GSG-1, IAEA, Vienna (2009).
17. Копылов, А.С. Водоподготовка в энергетике: учебное пособие для вузов / А.С. Копылов, В.М. Лавыгин, В.Ф. Очков. – М.: Издательский дом МЭИ, 2006. – 309 с.
18. International Atomic Energy Agency, Disposal of Radioactive Waste, IAEA Safety Standards Series No. SSR-5, IAEA, Vienna (2011).
19. Винницкий, В.А. Перспективы применения слабодиссоциирующих ионитов в системах спецводоочистки АЭС с ВВЭР для снижения объема образующихся радиоактивных отходов / В.А. Винницкий, А.С. Чугунов, А.Ф. Нечаев // Теплоэнергетика. – 2018. – № 4. – С. 48-53.
20. Балашевская, Ю.В. Радиоактивные ионообменные смолы. Возможное решение проблемы переработки / Ю.В. Балашевская, В.А. Герлига // Ядерная и радиационная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 60-63.
21. Гуревич, П.А. Селективность ионообменной сорбции цезия-137 на сильнокислотных катионитах из водных растворов соединений щелочных металлов / П.А. Гуревич, А.С. Чаговец, А.Б. Сазонов, М.А. Богородская // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 9. – С. 75-77.
22. Голованчиков, А.Б. Анализ процессов очистки охлаждающей воды реакторов АЭС от радиоактивных изотопов стронция и цезия / А.Б. Голованчиков, Л.В. Курылева, В.Ф. Каблов, Б.А. Дулькин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – № 25 (152). – С. 55-60.
23. Савкин, А.Е. Разработка и испытания технологии переработки жидких радиоактивных отходов АЭС / А.Е. Савкин // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. № 5. – С. 470-473.
24. Смольников, М.И. Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор) / М.И. Смольников, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева,

- А.Е. Бобылев, О.А. Мокроусова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – В. 3. – С. 119-134.
25. Андреева, Е.В. Анализ и обобщение опыта методов переработки отработавших ионообменных смол / Е.В. Андреева, М.А. Костов, Г.И. Наземцева, С.А. Чупрынин // Энергетические установки и технологии. – 2015. – Т. 1. – № 1. – С. 71-77.
26. Муратов, О.Э. Методы переработки жидких радиоактивных отходов (аналитический обзор) / О.Э. Муратов, И.К. Степанов, С.М. Царева // Экология промышленного производства. – 2012. – № 3. – С. 30-43.
27. Wang, J. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry / J. Wang, Z. Wan // Progress in Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 78. – P. 47-55.
28. Гавриш, В.М. Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол / В.М. Гавриш, Н.П. Черникова, В.Г. Иванец // Ядерная и радиационная безопасность. – 2010. – №1 (45). – С.25-28.
29. Капустина, И.Б. Имобилизация радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности / И.Б. Капустина, В.Н. Соловьев, Г.И. Фокина, А.С. Левчук // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2012. – № 3. – С. 86-92.
30. Rakhimova, N. Recent Advances in Alternative Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization: A Review / N. Rakhimova // Sustainability. – 2022. – Vol. 15. – No. 689.
31. Zhou, Y.Z. Study on solidification of spent ion exchange resin using ASC cement / Y.Z. Zhou, Y.C. Ye, G.C. Yun, M. Zhang // Radiation Protection. – 2002. – Vol. 22. – P. 225–230.
32. Plecas, I.B. Leaching of ^{60}Co and ^{137}Cs from spent ion exchange resins in cement-bentonite clay matrix / I.B. Plecas, R.S. Pavlovic, S.D. Pavlovic // Bulletin of Materials Science. – 2003. – Vol. 26. – No. 7. – P. 699-701.
33. Li, J.F. Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: a review / J.F. Li, J.L. Wang // Journal of Hazardous Material. – 2006. – Vol. 135. – No. 1-3. – P. 443-448.
34. Стахив, М.Р. Переработка и кондиционирование РАО на АЭС для подготовки к окончательной изоляции / М.Р. Стахив, Ф.М. Апаркин, С.Б. Хубецов, В.Н. Рыжкова // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. – 2011. – № 1. – С.150-155.
35. Лебедев, В.А. Повышение эффективности иммобилизации радиоактивных отходов / В.А. Лебедев, В.М. Пискунов // Записки Горного института. – 2013. – Т. 203. – С. 59-62.

36. Кононенко, О.А. Отверждение борсодержащих ионообменных смол алюминатным связующим / О.А. Кононенко, В.В. Милютин //Радиохимия. – 2019. – Т. 61. – №. 5. – С. 423-426.
37. Lee, W.H. Geopolymer technology for the solidification of simulated ion exchange resins with radionuclides / W.H. Lee, T.W. Cheng, Ding Y.C., S.W. Tsao, C.P. Huang // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 235. – P. 19-27.
38. Lin, W.H. Performance study of ion exchange resins solidification using metakaolin-based geopolymer binder / W.H. Lin, H.Y. Chen, C.P. Huang // Progress in Nuclear Energy. – 2020. – Vol. 129. – No. 103508.
39. Xu, X. Low leaching characteristics and encapsulation mechanism of Cs⁺ and Sr²⁺ from SAC matrix with radioactive IER / X. Xu, H. Bi, Y. Yu, X. Fu, S. Wang, Y. Liu, P. Hou, X. Cheng //Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 544. – No. 152701.
40. Xu, J. Metakaolin-Reinforced Sulfoaluminate-Cement-Solidified Wastefoms of Spent Radioactive Resins – Optimization by a Mixture Design / J. Xu, M. Wang, C. Li, M. Han, Q. Wang, Q. Sun // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – No. 1466.
41. Hamdane, H. Elaboration of geopolymer package derived from uncalcined phosphate sludge and its solidification performance on nuclear grade resins loaded with ¹³⁴Cs / H. Hamdane, M. Oumam, H.S. Mhamdi, A. Bouih, T.E. Ghailassi, R. Boulif, J. Alami, B. Manoun, H. Hannache // Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 857. – No. 159313.
42. Arsene, C. Degradation products of ion-exchange resin during the bituminization process of spent resins / C. Arsene, D. Negoiu // Revista de Chimie. – 2002. – Vol. 53 – No. 2. – P. 118-121.
43. Arsene, C. The ⁶⁰Co, ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs loses during the leaching test from the conditioned ion exchange block / C. Arsene, D. Negoiu // Revista de Chimie. – 2004. – Vol. 55 – No. 5. – P. 308-310.
44. Пат. РФ 2408100. Способ обезвреживания радиоактивных отходов / А.К. Андрианов, № 2009146927/07, заявл. 16.12.2009, опубл. 27.12.2010.
45. Hand, R.J. Nuclear Waste Vitrification and Chemical Durability / R.J. Hand //Glasses and Glass-Ceramics: Advanced Processing and Applications. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. – P. 243-263.
46. Sheng, J. Vitrification of a spent ion exchanged resin from a nuclear power plant / J. Sheng // Glass Technology. – 2004. – Vol. 45. – No. 3. – P. 153-156.
47. Sobolev, I.A. Vitrification processes for low, intermediate radioactive and mixed wastes / I.A. Sobolev, S.A. Dmitriev, F.A. Lifanov, S.V. Stefanovsky, M.I. Ojovan // Glass Technology. – 2005. – Vol. 46. – No. 1. – P. 28-35.

48. Hamodi, N. Thermal analysis and immobilisation of spent ion exchange resin in borosilicate glass / N. Hamodi, K. Papadopoulou, T. Lowe, T. Abram // *New Journal of Glass and Ceramics*. – 2012. – Vol. 2. – No. 3. – P. 111-120.
49. McGann, O.J. Systematic development of alkaline-earth borosilicate glasses for caesium loaded ion exchange resin vitrification / O.J. McGann, P.A. Bingham, N.C. Hyatt // *Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies II: Ceramic Transactions*. – 2013. – Vol. 241. – P. 69-80.
50. Гатауллин, Р.М. Перспективные технологии для решения проблем безопасного обращения с радиоактивными отходами / Р.М. Гатауллин, И.А. Медеяев, Р.Б. Шарафутдинов // *Ядерная и радиационная безопасность*. – 2008. – № 4. – С. 68-75.
51. Сорокин, В.Т. Контейнеры для радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности / В.Т. Сорокин, А.В. Демин, В.В. Кащеев, В.В. Ирошников, Р.М. Гатауллин, И.А. Медеяев, Н.Н. Перегудов, Р.Б. Шарафутдинов // *Ядерная и радиационная безопасность*. – 2013. – № 2 (68). – С. 15-22.
52. Сорокин, В.Т. Радиационные аспекты использования контейнеров нзк-150-1, 5п при кондиционировании радиоактивных отходов / В.Т. Сорокин, А.В. Демин, В.В. Кащеев, Р.М. Гатауллин, И.А. Медеяев // *Ядерная и радиационная безопасность*. – 2015. – № 2. – С. 3-10.
53. Павлов, Д.И. Научно-технические и проектные основы создания конструкций приповерхностных пунктов захоронения низко- и среднеактивных отходов / Д.И. Павлов, В.Т. Сорокин, А.С. Баринов, А.В. Дёмин, Д.В. Сыченко // *Радиоактивные отходы*. 2021. № 4. – С. 65-77.
54. Сорокин, В.Т. Долговечность железобетонных контейнеров типа НЗК-150-1,5П при захоронении радиоактивных отходов 2 класса / В.Т. Сорокин, Р.М. Гатауллин, Н.В. Свиридов, Д.И. Павлов // *Радиоактивные отходы*. 2022. № 3 – С. 37-49.
55. Li, J. Cementation of radioactive waste resin by calcium sulfoaluminate cement / J. Li, J. Wang // *International Conference on Nuclear Engineering*. – 2009. – V. 43550. – P. 47-51.
56. Сорокин, В.Т. Хранение отработавших ионообменных смол низкого и среднего уровня удельной активности в контейнерах типа НЗК без включения в матрицу / В.Т. Сорокин, А.В. Демин, Н.А. Прохоров, С.А. Великина, Р.М. Гатауллин и др. // *Ядерная и радиационная безопасность*. – 2009. – № 4. – С. 19-22.
57. Осташкина Е.Е. Научно-технологическое обоснование выбора способа кондиционирования отработавших радиоактивных ионообменных смол / Е.Е. Осташкина, А.Е. Савкин // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2020. – № 3. – С. 37-50.

58. Бортникова, М.С. Кондиционирование шлака, образующегося при термохимической переработке отработанных ионообменных смол / М.С. Бортникова, О.К. Карлина, Г.Ю. Павлова, К.Н. Семенов, С.А. Дмитриев // Атомная энергия. – 2008. – Т. 105. – № 5. – С. 274-278.
59. Yang, H.C. Thermokinetic analysis of spent ion-exchange resins for the optimization of carbonization reactor condition / H.C. Yang, S.Y. Lee, Y.C. Choi, I.H. Yang, D.Y. Chung // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – V. 127 – No. 1. – P. 587-595.
60. Zhang, X. The co-combustion and pollutant emission characteristics of the three kinds of waste ion exchange resins and coal / X. Zhang, M. Liu, X. Gao // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2020. – Vol. 18. – No. 8. – P. 1-11.
61. Батий, В.Г. Перспективы применения технологии сжигания радиоактивных отходов на АЭС Украины / А.Л. Деркач, А.А. Ключников, В.М. Рудько, А.И. Стоянов, А.В. Шулепникова // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2007.
62. Семенова, С.Л. Плазма и переработка отходов: расширение возможностей // Климат и природа. – 2018. – № 2. – С. 46-57.
63. Романовский, В.И. Исследование жидких и газообразных продуктов пиролиза отработанных анионита АВ-17-8 и катионита КУ-2-8 / В.И. Романовский, В.Н. Марцуль // Экология и промышленность России. – 2012. – № 3. – С. 43-45.
64. Luca, V. Low temperature pyrolysis of simulated spent anion exchange resins / V. Luca, H.L. Bianchi, F. Allevatto, J.O. Vaccaro, A. Alvarado // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 5. – No. 4. – P. 4165-4172.
65. Castro, H.A. Pyrolysis and high performance plasma treatment applied to spent ion exchange resins // Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science. – 2019. – Vol. 5. – No. 2. – P. 1-36.
66. Luo, J. Co-pyrolysis of spent radioactive ion exchange resin and manganese dioxide: Decrease the decomposition temperatures of functional groups / J. Luo, W. Hu, Z. Suo, Y. Wang, Y. Zhang // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 418. – No. 126275.
67. Song, Q. Catalytic effects of V_2O_5 on oxidative pyrolysis of spent cation exchange resin / Q. Song, J.H. Shen, Y. Yang, Y. Yang, B.B. Jiang, Z.W. Liao // Journal of Zhejiang University Science A. – 2021. – Vol. 22. – No. 2. – P. 94-105.
68. Бабкин, Д.Н. Технология переработки и хранения отработанных ионообменных смол для АЭС нового поколения / Д.Н. Бабкин, Н.А. Прохоров, В.Т. Сорокин, А.В. Демин, В.В. Ирошников // Атомная энергия. – 2011. – Т. 111. – № 4. – С. 214–219.

69. Ремез, В.П. Сушка отработавших радиоактивных ионообменных смол под вакуумом / В.П. Ремез, Г.А. Сычёв, Д.А. Кукиев, В.Г. Лисовских, А.В. Трапезников // Вопросы радиационной безопасности. – 2012. – Т. 65. – № 1. – С. 3-9.
70. Zhou, Y. Design and research of spent resin conical dryer device / Y. Zhou, H. Zhang // International Conference on Nuclear Engineering. – 2017 – Vol. 2. – P. 45-50.
71. Сорокин, В.Т. Технология кондиционирования отработавших ионообменных смол методом термовакuumной сушки / В.Т. Сорокин, Н.А. Прохоров, Д.И. Павлов // Радиоактивные отходы. – 2021. – №. 2. – С. 39-48.
72. Akai, Y. Ion-exchange resin decomposition in supercritical water / Y. Akai, K. Yamada, T. Sako // High Pressure Research. – 2001. – Vol. 20. – No. 1-6. – P. 515-524.
73. Kim, K. Treatment of spent ion-exchange resins from NPP by supercritical water oxidation (SCWO) process / K. Kim, S.H. Son, K.M. Song, Han J.H., K.D. Han, S.H. Do // J. Korean Radioactive Waste Soc. – 2009. – Vol. 7. – No. 3. – P. 175-182.
74. Kim, K. Treatment of radioactive ionic exchange resins by super- and sub-critical water oxidation (SCWO) / K. Kim, S.H. Son, K.S. Kim, J.H. Han, K.D. Han, S.H. Do // Nuclear Engineering and Design. – 2010. – Vol. 240. – No. 10. – P. 3654-3659.
75. Leybros, A. Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor / A. Leybros, A. Roubaud, P. Guichardon, O. Boutin // Journal of Supercritical Fluids. – 2010. – Vol. 51. – No. 3. – P. 369-375.
76. Tang, X.Y. A review of developments in process flow for supercritical water oxidation / X.Y. Tang, Y.C. Zheng, Z.Q. Liao, Y.H. Wang, J.Q. Yang, J. Cai // Chemical Engineering Communications. – 2021. – Vol. 208. – No. 10. – P. 1494-1510.
77. Xu, T. Review of the destruction of organic radioactive wastes by supercritical water oxidation / T. Xu, S. Wang, Y. Li, J. Li, J. Cai, Y. Zhang, D. Xu, J. Zhang // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol. 799. – No. 149396.
78. Паламарчук, М.С. Дезактивация отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта / М.С. Паламарчук, Э.А. Токарь, М.В. Тутов, А.М. Егорин // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – №. 9. – С. 20-24.
79. Tokar, E.A. Decontamination of spent ion exchange resins contaminated with iron-oxide deposits using mineral acid solutions / E.A. Tokar, A.I. Matskevich, M.S. Palamarchuk, Y.A. Parotkina, A.M. Egorin // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 53. – No. 9. – P. 2918-2925.
80. Palamarchuk, M. Toward Deep Decontamination of Intermediate-Level-Activity Spent Ion-Exchange Resins Containing Poorly Soluble Inorganic Deposits / M. Palamarchuk,

M. Chervonetskiy, N. Polkanova, S. Bratskaya // Sustainability. – 2023. – Vol. 15. – No. 5. – P. 3990.

81. Савкин, А.Е. Испытания ультразвуковой установки для дезактивации металлических радиоактивных отходов / А.Е. Савкин, О.К. Карлина, А.П. Васильев, В.М. Малинкин, Г.В. Дубинин, Н.М. Лебедев // Безопасность окружающей среды. – 2007. – Т. 3. – С. 38-41.

82. Балашевская, Ю.В. Радиоактивные ионообменные смолы. Возможное решение проблемы переработки / Ю.В. Балашевская, В.А. Герлига // Ядерная и радиационная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 60-63.

83. Lin, R. Synergistic effects of oxidation, coagulation and adsorption in the integrated fenton-based process for wastewater treatment: A review / R. Lin, Y. Li, T. Yong, W. Cao, J. Wu, Y. Shen // Journal of Environmental Management. – 2022. – Vol. 306. – No. 114460.

84. Желовицкая, А.В. Окисление органических соединений с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в растворах химическим и электрохимическим методами / А.В. Желовицкая, Е.А. Ермолаева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 6. – С. 211-229.

85. Wang, N. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment / N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 4. – No. 1. – P. 762-787.

86. Singh, G.S. A review study on organic waste management by green chemistry / G.S. Singh, C. Srinivas // Green Chemistry & Technology Letter. – 2020. – Vol. 6. – No. 1. – P. 4-13.

87. Ma, D. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment / D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang // Chemosphere. – 2021. – Vol. 275. – No. 130104.

88. Titchou, F.E. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes / F.E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R.A. Akbour, P.V. Nidheesh, M. Hamdani // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2021. – Vol. 169. – No. 108631.

89. Walling, S.A. Fenton and Fenton-like Wet Oxidation for Degradation and Destruction of Organic Radioactive Wastes / S.A. Walling, W. Um, C.L. Corkhill, N.C. Hyatt // npj Materials Degradation. – 2021. – Vol. 5 – No. 50. – P. 1-20.

90. Babuponnusami, A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment / A. Babuponnusami, K. Muthukumar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 2. – No. 1. – P. 557-572.

91. Wang, J.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application / J.L. Wang, L.J. Xu // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 42 – No. 3. – P. 251-325.
92. Matavos-Aramyan, S. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review / S. Matavos-Aramyan, M. Moussavi // *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*. – 2017. – Vol. 2 – No. 4. – P. 1-18.
93. Miklos, D.B. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review / D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, J.E. Drewes, U. Hübner // *Water Research*. – 2018. – Vol. 139. – P. 118-131.
94. Шейнкман, Л.Э. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод / Л.Э. Шейнкман, Л.Н. Савинова, Д.В. Дергунов, В.Б. Тимофеева // *Экология и промышленность России*. – 2015. – Т. 19. – № 6. – С. 32-36.
95. Fenton, H.J.H. LXXIII. – Oxidation of tartaric acid in presence of iron / H.J.H. Fenton // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1894. – Vol. 65. – P. 899-910.
96. Oturan, M.A. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review / M.A. Oturan, J.J. Aaron // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2014. – Vol. 44. – No. 23. – P. 2577-2641.
97. Sillanpää M., Ncibi M. C., Matilainen A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review / M. Sillanpää, M.C. Ncibi, A. Matilainen // *Journal of environmental management*. – 2018. – Vol. 208. – P. 56-76.
98. García Einschlag, F.S. Fundamentals and applications of the photo-Fenton process to water treatment / F.S. García Einschlag, A.M. Braun, E. Oliveros // *Environmental photochemistry part III*. – 2015. – P. 301-342.
99. Ribeiro, J.P. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review / J.P. Ribeiro, M.I. Nunes // *Environmental Research*. – 2021. – Vol. 197. – No. 110957.
100. Neyens, E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique / E. Neyens, Baeyens J. // *Journal of Hazardous materials*. – 2003. – Vol. 98. – Iss. 1-3. – С. 33-50.
101. Bokare, A.D. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes / A.D. Bokare, W. Choi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 275. – P. 121-135.

102. Kausley, S.B. Mineralization of alkyd resin wastewater: Feasibility of different advanced oxidation processes / S.B. Kausley, K.S. Desai, S. Shrivastava, B.R. Patil, A.B. Pandit // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – No. 3. – P. 3690–3701.
103. Hafeez, M.A. Recent advances in Fenton-like treatment of radioactive ion exchange resins / M.A. Hafeez, B.K. Singh, S.H. Yang, J. Kim, B. Kim, Y. Shin, W. Um // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2023. – Vol. 14. – No. 100461.
104. Li, J. Recent advances in Cu-Fenton systems for the treatment of industrial wastewaters: Role of Cu complexes and Cu composites / J. Li, A.N. Pham, R. Dai, Z. Wang, T.D. Waite // *Journal of hazardous materials*. – 2020. – Vol. 392. – P. 122261.
105. Liu, J. Preparation, characterization, and applications of Fe-based catalysts in advanced oxidation processes for organics removal: A review / J. Liu, C. Peng, X. Shi // *Environmental Pollution*. – 2022. – Vol. 293. – No. 118565.
106. Zhang, M. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective / M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D.X. Wang, D. Meng // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 670. – P. 110-121.
107. Liu, Y. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects / Y. Liu, Y. Zhao, J. Wang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 404. – No. 124191.
108. Kubota, M. Decomposition of a cation exchange resin with hydrogen peroxide / M. Kubota // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1983. – Vol.78. – №. 2. – P. 295-305.
109. Кузнецов, А.Е. Биотехнологическая деструкция ионообменных смол / А.Е. Кузнецов, О.В. Князев, И.Ю. Мараев, М.Н. Манаков // *Биотехнология*. – 2000. – № 1. – С. 66-77.
110. Князев, О.В. Изучение условий микробной деструкции катионита КУ-2×8 / О.В. Князев, А.Е. Кузнецов // *Биотехнология*. – 2000. – № 1. – С. 78-84.
111. Taylor, P.A. Destruction of ion-exchange resin in waste from the HFIR, T1, and T2 tanks using Fenton's reagent / P.A. Taylor // *Nuclear Science and Technology Division*. – 2002. – Vol. 197. – P. 1-17.
112. Wu, H.S. Degradation of radioactive ion-exchange resin using H₂O₂ / H.S. Wu, T.H. Wu // *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. – 2003. Vol. 34. – No. 2. – P. 263-274.
113. Liang, Z.R. Pre-treatment of radioactive spent ion exchange resin by fenton process / Z.R. Liang, X.J. Liu, Y.S. Wu // *Journal of Nuclear and Radiochemistry*. – 2007. – Vol. 29. – No. 2. – P. 71-74.

114. Zahorodna, M. Application of the Fenton process to the dissolution and mineralization of ion exchange resins / M. Zahorodna, R. Bogoczek, E. Oliveros, A.M. Braun // *Catalysis Today*. – 2007. Vol. 129. – Iss. 1-2. – P. 200-206.
115. Gunale, T.L. Liquid phase mineralization of gel-type anion exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by sonication and wet air oxidation / T.L. Gunale, V.V. Mahajani, P.K. Wattal, C. Srinivas // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2009. – Vol. 4. – Iss. 1. – P. 90-98.
116. Gunale, T.L. Studies in liquid phase mineralization of cation exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by wet oxidation / T.L. Gunale, V.V. Mahajani, P.K. Wattal, C. Srinivas // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 148. – Iss. 2-3. – P. 371-377.
117. Araujo, L.G. Evaluation of the resin oxidation process using Fento's reagent / L.G. Araujo, M.M. Goes, J.T. Marumo // *International Nuclear Atlantic Conference – INAC*. – 2013. – P. 1-8.
118. Гелис, В.М. Выбор условий растворения отработавших сульфокатионитов / В.М. Гелис, С.П. Кудрявцева, В.В. Милютин, О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова, Н.А. Некрасова, Е.А. Козлитин // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2015. – Т. 80. – № 4. – С. 22-26.
119. Wan, Z. Disintegration and dissolution of spent radioactive cationic exchange resins using Fenton-like oxidation process / Z. Wan, L. Xu, J. Wang // *Nuclear Engineering and Design*. – 2015. – Vol. 291. – P.101-108.
120. Wan, Z. Treatment of spent radioactive anionic exchange resins using Fenton-like oxidation process / Z Wan., L. Xu, J. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 284. – P. 733-740.
121. Wan, Z. Optimization of spent radioactive resins degradation by Fenton-like oxidation using response surface methodology / Z. Wan, J. Wang // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. – 2016. – Vol. 35. – Iss. 6. – P. 1590-1596.
122. Feng, W. The Treatment of IRN77/78 Resin Using Fenton Oxidation Process / W. Feng, J. Li, S. Jia, Y. Wang, D. Ye // *Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 392. – Iss. 3. – No. 032042.
123. De Araujo, L.G. Reaction of ion exchange resins with fenton's reagent / L.G. De Araujo, J.T. Marumo // *Environments*. – 2018. – Vol.5. – Iss. 11. – No. 123.
124. Xu, L. Dissolution and degradation of nuclear grade cationic exchange resin by Fenton oxidation combining experimental results and DFT calculations / L. Xu, X. Meng, M. Li, J. Wang, J. Yang // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 361. – P. 1511-1523.

125. Feng, W. Degradation of spent radioactive ion exchange resins and its mechanisms by fenton process / W. Feng, J. Li, H. An, Y. Wang // *Journal of Renewable Materials*. – 2020. – Vol. 8. – No. 10. – P. 1283-1293.
126. Huang, C. P. Oxidative dissolution of cation ion exchange resin by the Fenton process using a fluidized bed reactor / C.P. Huang, M.T. Tsai, Y.J. Li, Y.H. Huang, T.Y. Chung // *Progress in Nuclear Energy*. – 2020. – Vol. 125. – No. 103377.
127. Hafeez M.A. Fenton-like treatment for reduction of simulated carbon-14 spent resin / M.A. Hafeez, J. Jeon, S. Hong, N. Hyatt, J. Heo, W. Um // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – Iss. 1. – No. 104740.
128. Meng, X. Degradation of the mixed nuclear-grade cationic and anionic exchange resins using $\text{Fe}^{2+}/\text{H}^+$ homogeneous Fenton oxidation / X. Meng, J. Wang, L. Xu // *Environmental Research*. – 2022. – Vol. 212. – No. 113400.
129. Mobtaker H.G. Decomposition of Spent Ion Exchange Resin Using Acid digestion, Fenton and Fenton-like Process / H.G. Mobtaker, T. Yousefi, R. Yavari // *Journal of Nuclear Research and Applications*. – 2023. – Vol. 3. – No. 1. – P. 47-58.
130. Zahorodna, M. Dissolution and mineralization of ion exchange resins: Differentiation between heterogeneous and homogeneous (photo-)Fenton processes / M. Zahorodna, E. Oliveros, M. Wörner, R. Bogoczek, A.M. Braun // *Photochemical and Photobiological Sciences*. – 2008. – Vol. 7. – P. 1480-1492.
131. Cheng, T.H. Kinetic study and optimization of electro-Fenton process for dissolution and mineralization of ion exchange resins / T.H. Cheng, C.P. Huang, Y.H. Huang, Y.J. Shih // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 308. – P. 954-962.
132. Feng, W. Decomposition of spent radioactive ion-exchange resin using photo-Fenton process / W. Feng, Y. Wang, J. Li, K. Gao, H. An // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2020. – Vol. 95. – Iss. 9. – P. 2522-2529.
133. Xu, L. Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of nuclear-grade cationic exchange resin by nanoscale zero-valent iron: experiments and DFT calculations / L. Xu, P. Sun, X. Meng, H. Shen, W. Li, J. Wang, J. Yang // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – P. 13773-13789.
134. Shen, H. Nanoscale Fe^0/Cu^0 bimetallic catalysts for Fenton-like oxidation of the mixture of nuclear-grade cationic and anionic exchange resins / H. Shen, P. Sun, X. Meng, J. Wang, H. Liu, L. Xu // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 269. – No. 128763.
135. Тунакова, Ю.А. Исследование сорбционных характеристик полимерных ионитов, используемых в водоподготовке / Ю.А. Тунакова, А.Р. Галимова, А.А. Кулаков // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 10. – С. 141–145.

136. Лебедев, К.Б. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
137. Кокотов, Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 150 с.
138. Лейкин, Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов: учебное пособие / Ю.А. Лейкин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 413 с.
139. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
140. Ройтер, В.А. Введение в теорию кинетики и катализа / В.А. Ройтер, Г.И. Голодец. – Киев: Наукова думка, 1962. – 112 с.
141. Дьяченко, А.Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов. – Томск, 2014. – 102 с.
142. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко. – Иваново, 2016. – 167 с.
143. Головина, Н. И. Кинетика и механизм термического разложения кетогексогена / Н.И. Головина, Т. К. Гончаров, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, Г.В. Шилов, Ю. Шу // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 12. – С. 10-14.
144. Крешков, А.П. Основы аналитической химии, том 2, Количественный анализ, изд. 4-е, перераб. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976. – 480 с.
145. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. Дата введ с 1976–01–01.
146. ГОСТ 20301-74. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия. Дата введ. с 1976–01–01.
147. Шамб, У. Перекись водорода / У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс. – Изд. иностр. литературы, 1958. – 578 с.
148. Химия и технология перекиси водорода / Под ред. Г.А. Серышева. – Л.: Химия, 1984. – 200 с.
149. Способ разрушения ионитных смол спецводоочисток / С.П. Высоцкий, В.Н. Ружинский, Г.А. Заблуда // патент № 8126А1 UA. – Выдан 26.12.1995.
150. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов: пер. с фр. / П. Барре ; ред. В.В. Болдырев. – М.: Мир, 1976. – 399 с.
151. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций / А.Я. Розовский. – М.: Химия, 1976. – 219 с.
152. Кнотько, А.В. Химия твердого тела / А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. – М.: Академия, 2006. – 304 с.

153. Марков, В.Ф. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2× 8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) / В.Ф. Марков, Е.В. Иканина, Л.Н. Маскаева, // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – №. 6. – С. 830-839.
154. Li, J. Dissolution and degradation of spent radioactive cation exchange resin by Fenton oxidation combining microwave / J. Li, L. Wang, H. Xie, X. Li, Z. Feng, W. Zhang // Energy Engineering. – 2020. – Vol. 117. – No. 3. – P. 129-142.
155. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами // Изд-во иностр. литературы, 1963. – 590 с.
156. Гремlich, Г.-У. Язык ИК-спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений / Г.-У. Гремlich // М.: Брукер Оптик, 2002. – 94 с.
157. Литвиненко, В.В. Рентгенографическое исследование структуры сульфокатионитов КУ-2 / В.В. Литвиненко, Я.М. Заграй, И.Н. Симонов, П.И. Довгуша // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1994. – Т. 36. – № 8. – С. 1304-1310.
158. Литвиненко, В.В. Сравнение структур полистирольных катионитов КУ-2 и анионитов АВ-17 / В.В. Литвиненко, Я.М. Заграй, И.Н. Симонов, П.И. Довгуша // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1994. – Т. 36. – № 8. – С. 1311-1315.
159. Справочник химика: в 7 т. / под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1966. – Т. 1. – 1072 с.
160. Сычев, А.Я. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O₂, H₂O₂ и окисления органических субстратов / А.Я. Сычев, В.Г. Исак // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 12. – С. 1183-1209.
161. Geng, Z. A study on free radical oxidation of spent radioactive ion-exchange resins / Z. Geng, J. Wu, G. Yun, T. Wu // INIS – 1993. – Vol. 14. – P. 66-76.
162. Buxton, G.V. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ in Aqueous Solution / G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross // Journal of physical and chemical reference data. – 1988. – Vol. 17. – No. 2. – P. 513-886.
163. Gligorovski, S. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) / S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, D. Vione // Chemical reviews. – 2015. – Vol. 115 – No. 24. – P. 13051-13092.
164. Гузев, В.С. Роль почвенной микробиоты в рекультивации нефтезагрязненных почв В.С. Гузев, С.В. Левин, Г.И. Селицкий, Е.Н. Бабьева, И.Г. Калачникова, Н.М. Колесникова, А.А. Оборин, Д.Г. Звягинцев // Микроорганизмы и охрана почв. М.: МГУ. – 1989. – С. 121-150.

165. Туякбаева, А.У. Изучение нефтеокисляющей активности углеводородокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на природные минеральные носители / А.У. Туякбаева, //Биотехнология. Теория и практика. – 2009. – №. 3. – С. 49-55.
166. Курманбаева, А.Б. Нефтедеструктивная активность углеводородокисляющих микроорганизмов / А.Б. Курманбаева, Г.С. Апендина, А.У. Туякбаева, Ж.К. Масалимов, Н.Б. Молдагулова, Б.Т. Ермаганбет, Е.М. Раманкулов // Биотехнология. Теория и практика. – 2012. – №. 1. – С. 64-68.