

Влияние физико-химических факторов на стабильность растворов пероксодисерной кислоты при хранении

© 2025. Т. Г. Любушкин, аспирант, Е. А. Пономарева, магистрант,
Е. Н. Кузин, к. т. н., доцент, А. В. Колесников, к. т. н., доцент,
Т. В. Конькова, д. т. н., профессор,

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: timlub2000@gmail.com

Сброс сточных вод сложного состава, содержащих устойчивые к биологической деструкции органические соединения, представляет собой острую экологическую проблему. Одно из направлений её решения – поиск новых более доступных и эффективных химических окислителей. Перспективный окислитель органических загрязняющих веществ в сточных водах – пероксодисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Основной недостаток рассматриваемого реагента заключается в его нестабильности в водных растворах из-за активного протекания гидролиза и, как следствие, в коротком сроке хранения. В данном исследовании изучено влияние начальной концентрации, pH, температуры и света на процесс хранения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Для оценки степени распада пероксодисерной кислоты в ходе её хранения и под воздействием внешних факторов авторами предложена новая методика определения конечного продукта разложения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксида водорода. Установлено, что разложение пероксодисерной кислоты значительно замедляется при снижении температуры и практически останавливается при распаде $\approx 30\%$ вещества. Доказано, что изменение pH среды приводит к распаду $\approx 95\%$ реагента в течение 1 недели. Практически полное разложение пероксодисерной кислоты при нагревании (93% при 60°C) и при УФ-облучении (82%) позволяют выдвинуть предположение о возможности термической и УФ-активации образования сульфат-радикалов для проведения АОП (Advanced Oxidation Processes). Успешное обесцвечивание поглотителя свободных радикалов, в качестве которого был использован синтетический краситель метиловый красный, подтверждает перспективность пероксодисерной кислоты как окислителя органических загрязняющих веществ в сточных водах.

Ключевые слова: пероксодисерная кислота, условия хранения, фотодеструкция, термическое разложение.

Physical and chemical factors affect the stability of peroxodisulfuric acid solutions during storage

© 2025. T. G. Liubushkin ORCID: 0009-0000-0839-5260*

E. A. Ponomareva ORCID: 0009-0002-9963-5171*, E. N. Kuzin ORCID: 0000-0003-2579-3900*

A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612*, T. V. Konkova ORCID: 0000-0002-7151-6317*

D. I. Mendelev Russian University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,
e-mail: timlub2000@gmail.com

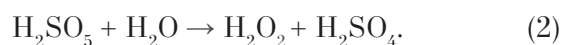
The discharge of wastewater of complex composition containing organic compounds resistant to biological degradation is an acute environmental problem. One of the directions of its solution is the search for new more affordable and effective chemical oxidants. peroxodisulfuric acid ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) is a promising oxidizer for organic pollutants in wastewater. The main disadvantage of the reagent in question is its instability in aqueous solutions due to the active course of hydrolysis and, as a result, a short shelf life. We studied the effect of initial concentration, pH, temperature and light on the storage process of $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. To assess the degree of decomposition of peroxodisulfuric acid during its storage and under the external factors, we proposed a new method for determining the final product of $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ decomposition – hydrogen peroxide. It has been found that the decomposition of peroxodisulfuric acid slows down significantly with a decrease in temperature and practically stops with $\approx 30\%$ decomposition of the substance. It is proved that a pH changes in the medium leads to the decomposition of $\approx 95\%$ of the reagent within 1 week. The almost complete decomposition of peroxodisulfuric acid under heating (93% at 60°C) and under UV irradiation (82%) suggests the possibility of thermal and UV activation of the formation of sulfate radicals for AOP (Advanced Oxidation Processes). The successful discoloration of the free radical scavenger, which was used as a synthetic methyl red dye, confirms the prospects of peroxodisulfuric acid as an oxidizer of organic pollutants in wastewater.

Keywords: peroxodisulfuric acid, storage conditions, photodegradation, thermal decomposition.

Индустриализация, рост численности населения и связанное с этим увеличение потребления приводят к постоянному усилению негативного воздействия на окружающую среду. С целью ограничения этого воздействия ужесточаются меры нормирования эмиссии загрязняющих веществ в окружающую среду промышленными предприятиями. В частности, крайне острой экологической проблемой является образование сточных вод сложного состава, содержащих стойкие органические соединения, характерные для текстильных, лакокрасочных, фармацевтических и целлюлозно-бумажных производственных предприятий [1, 2]. Традиционно очистку таких сточных вод проводят с помощью биологических, химических и физико-химических методов [2, 3]. Однако все используемые методы характеризуются значительными недостатками. Биологическая очистка не позволяет достичь достаточной эффективности удаления загрязняющих веществ вследствие их крайне низкой биоразлагаемости [4], коагуляция и флокуляция эффективны только для загрязнений дисперсной природы или в качестве лишь одного из этапов очистки [5, 6], сорбционные методы сопряжены с необходимостью регенерации или утилизации поглотителей [7, 8], методы химического окисления могут приводить к образованию более токсичных продуктов [9, 10]. Недостатки и ограничения существующих методов, а также необходимость соответствовать ужесточающимся нормативам допустимых сбросов, обуславливают актуальность разработки новых более эффективных способов очистки сточных вод.

Вследствие ярко выраженных окислительных свойств, простоты производства и применения перспективным реагентом для деструкции устойчивых органических соединений является пероксодисерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Дополнительным преимуществом реагента является возможность его производства из различных серноокислых отходов [11–13].

Основным недостатком $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ является низкая стабильность [14], обусловленная протеканием гидролиза пероксодисерной кислоты, а также образуемого продукта гидролиза монопероксодисерной кислоты, описываемого уравнениями 1 и 2, приводящего к потере целевого компонента [15]:



Самопроизвольный распад пероксодисерной кислоты значительно усложняет разработку технологических решений с её применением вследствие короткого срока хранения и трудностей, связанных с транспортировкой продукта от мест производства до потребителей.

Целью данного исследования является оценка влияния условий хранения и физико-химических параметров растворов пероксодисерной кислоты на срок их хранения.

Объекты и методы исследования

Водный раствор пероксодисерной кислоты был получен электрохимическим методом на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева [16].

Для оценки распада пероксодисерной кислоты была предложена методика фотометрического измерения концентрации конечного продукта гидролиза – пероксида водорода. В основе анализа лежит методика определения диоксида титана с помощью пероксида водорода, описанная в ГОСТ 25702.14-83. Сущность метода заключается в образовании комплексного соединения титана, окрашенного в жёлтый цвет, при взаимодействии с H_2O_2 в кислых средах (реакция 3) [17]:



Предложено проведение обратного процесса для определения концентрации пероксида водорода в растворах пероксодисерной кислоты. Для определения необходимой дозы тетрахлорида титана добавку увеличивали до стабилизации оптической плотности проб объёмом 50 мл. Время развития окраски – 20 минут. Для приготовления раствора реагента был использован оксисульфат титана производства Sigma Alrich. Зависимость оптической плотности раствора от дозы соединений титана представлена на рисунке 1.

Дальнейшее увеличение дозы соединений титана сверх 1,5 мг (Ti) на аликвоту 50 мл при концентрации пероксида водорода 3 мг/л не приводит к увеличению оптической плотности. Дозу индикатора пероксида водорода в форме соединений титана принимали равной 30 мг/л пробы с максимальным содержанием пероксида водорода 3 мг/л.

Калибровочный график, полученный согласно предлагаемой методике, представлен на рисунке 2.

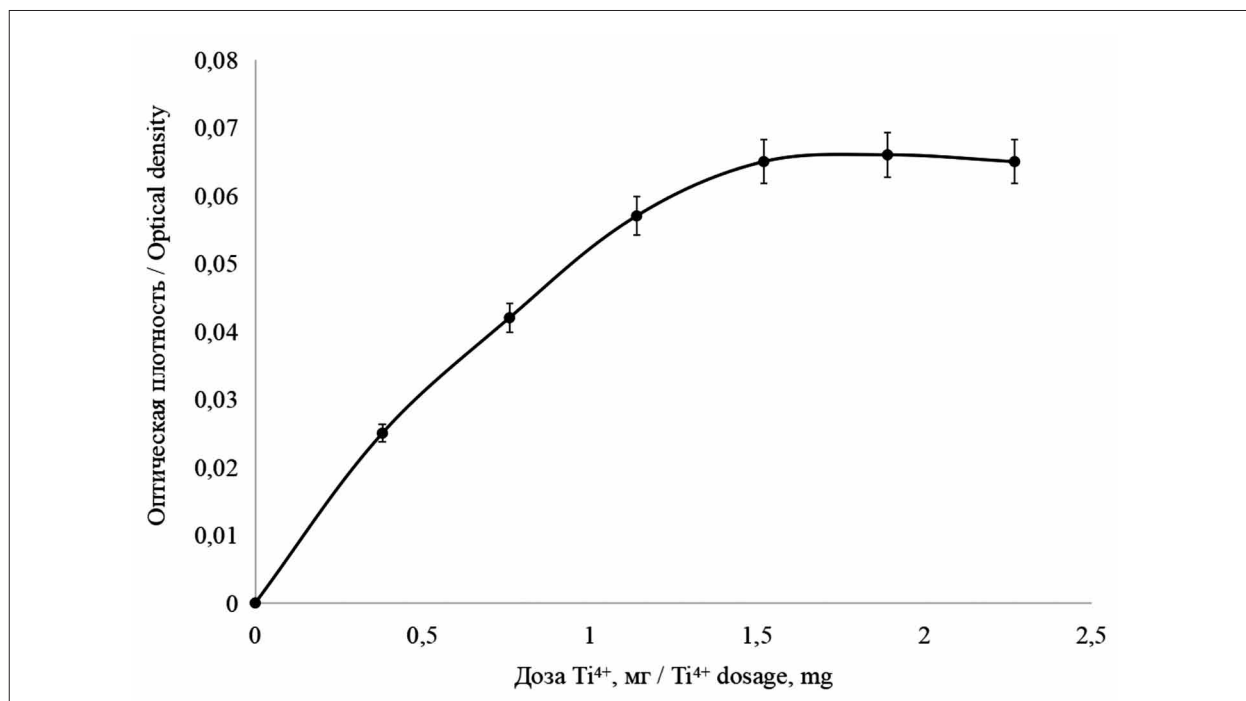


Рис. 1. Изменение оптической плотности проб при увеличении добавки реагента
Fig. 1. The change in the optical density of the samples with an increase in the reagent additive

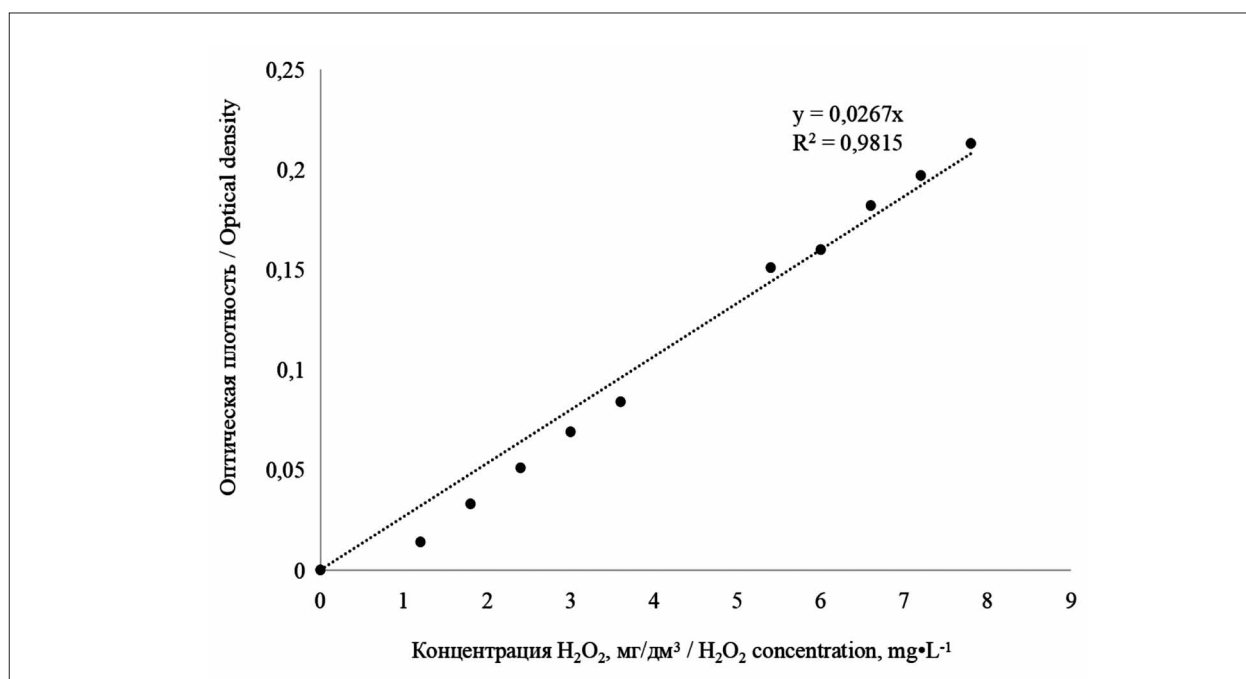
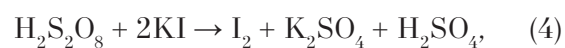


Рис. 2. Калибровочный график для определения пероксида водорода в растворах пероксодисерной кислоты
Fig. 2. Calibration graph for the determination of hydrogen peroxide in peroxydisulfuric acid solutions

Определение концентрации окислителей проводили методом титрования персульфат-аниона ($S_2O_8^{2-}$) согласно ГОСТ 20478-75. Сущность метода заключается в образовании йода, придающего пробе жёлтое окрашивание, при взаимодействии йодида калия с окислителями. Образование йода происходит как при

взаимодействии с пероксодисерной кислотой, так и с пероксидом водорода или другими окислителями (уравнения 4 и 5) [18]:



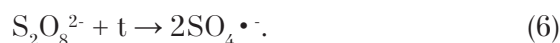
В ходе исследования была проведена оценка влияния температуры, света, начальной концентрации и pH на стабильность растворов пероксодисерной кислоты в ходе хранения.

Для определения влияния температуры на распад предлагаемого реагента раствор с концентрацией 1000 мг/л хранили на протяжении 4 недель без доступа света при температуре 5 °С. Измерение концентрации пероксида водорода и пероксодисерной кислоты в растворах проводили с интервалом 3 дня.

При изменении условий среды с кислотных на щелочные происходит интенсификация процессов гидролиза, что приводит к потере $H_2S_2O_8$ [19], поэтому аналогичным способом была проведена оценка влияния pH, начальные значения pH составили 2, 7 и 11 при исходной концентрации пероксодисерной кислоты 1000 мг/л. Для корректировки pH использовались растворы NaOH и HCl. Измерения pH проводились с помощью лабораторного pH-метра «Экотест-2000».

При повышении температуры (t) раствора вследствие разрушения пероксидного мостика в молекуле $H_2S_2O_8$ происходит образование сульфат-радикалов (уравнение 5) [20, 21]. Оценку влияния температуры (25, 40, 60 °С) проводили в присутствии поглотителя свободных радикалов – синтетического красителя метилового красного. Необходимость поглощения радикалов была обусловлена процессами стабилизации частично разло-

жившихся форм пероксодисерной кислоты и ингибированием процесса распада при достижении определённой концентрации продуктов (окислительных радикалов) в растворах:



Спектральный анализ образца пероксодисерной кислоты с помощью спектрофотометра СФ-2000 показал, что вещество поглощает свет в УФ-спектре. Данные спектрального анализа представлены на рисунке 3.

Из данных спектрального анализа видно, что наиболее сильно пероксодисерная кислота поглощает свет в диапазоне длин волн 200–250 нм (рис. 3). Результаты анализа позволяют предположить, что разложение пероксодисерной кислоты может происходить под воздействием света, включающего ультрафиолетовый спектр. Под действием ультрафиолета (hv) молекулы пероксодисерной кислоты могут распадаться с образованием сульфат-радикалов:



В ходе проведения предварительных опытов было обнаружено, что образование свободных радикалов оказывает мешающее влияние на процедуру анализа. При изучении радикальных процессов используют поглотители радикалов, часто в качестве таких поглотителей применяют органические веще-

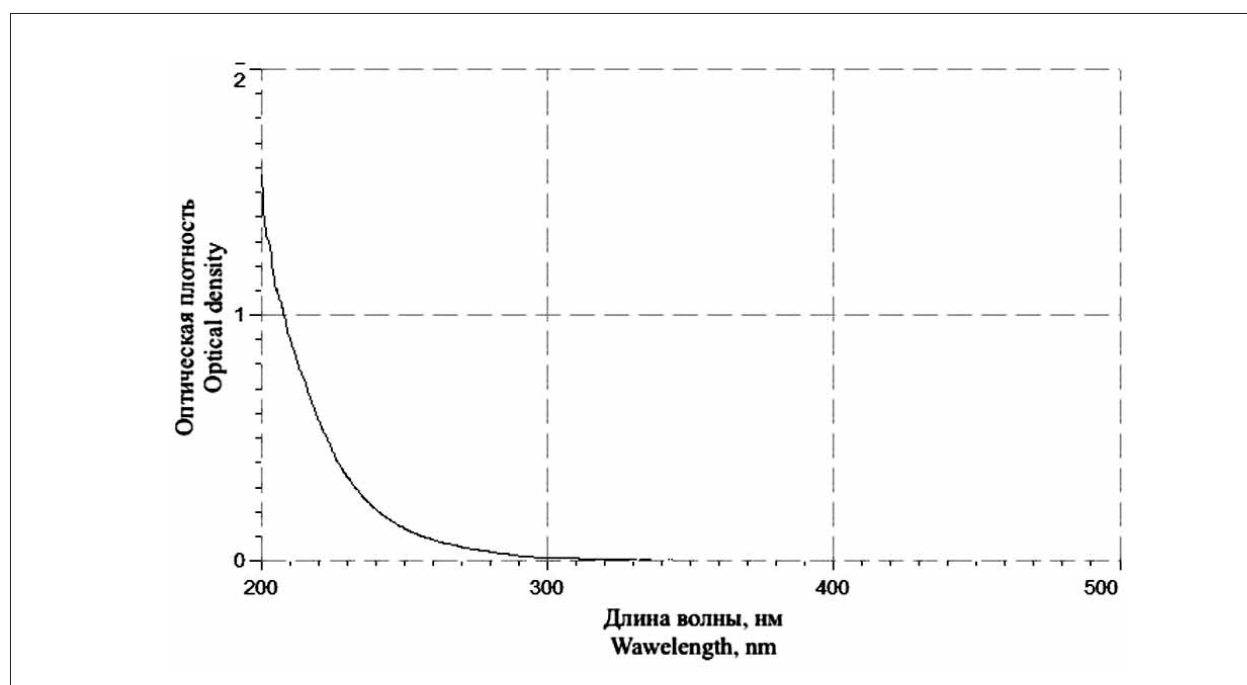


Рис. 3. Результаты спектрального анализа образца пероксодисерной кислоты
Fig. 3. The spectral analysis of a peroxodisulfuric acid sample

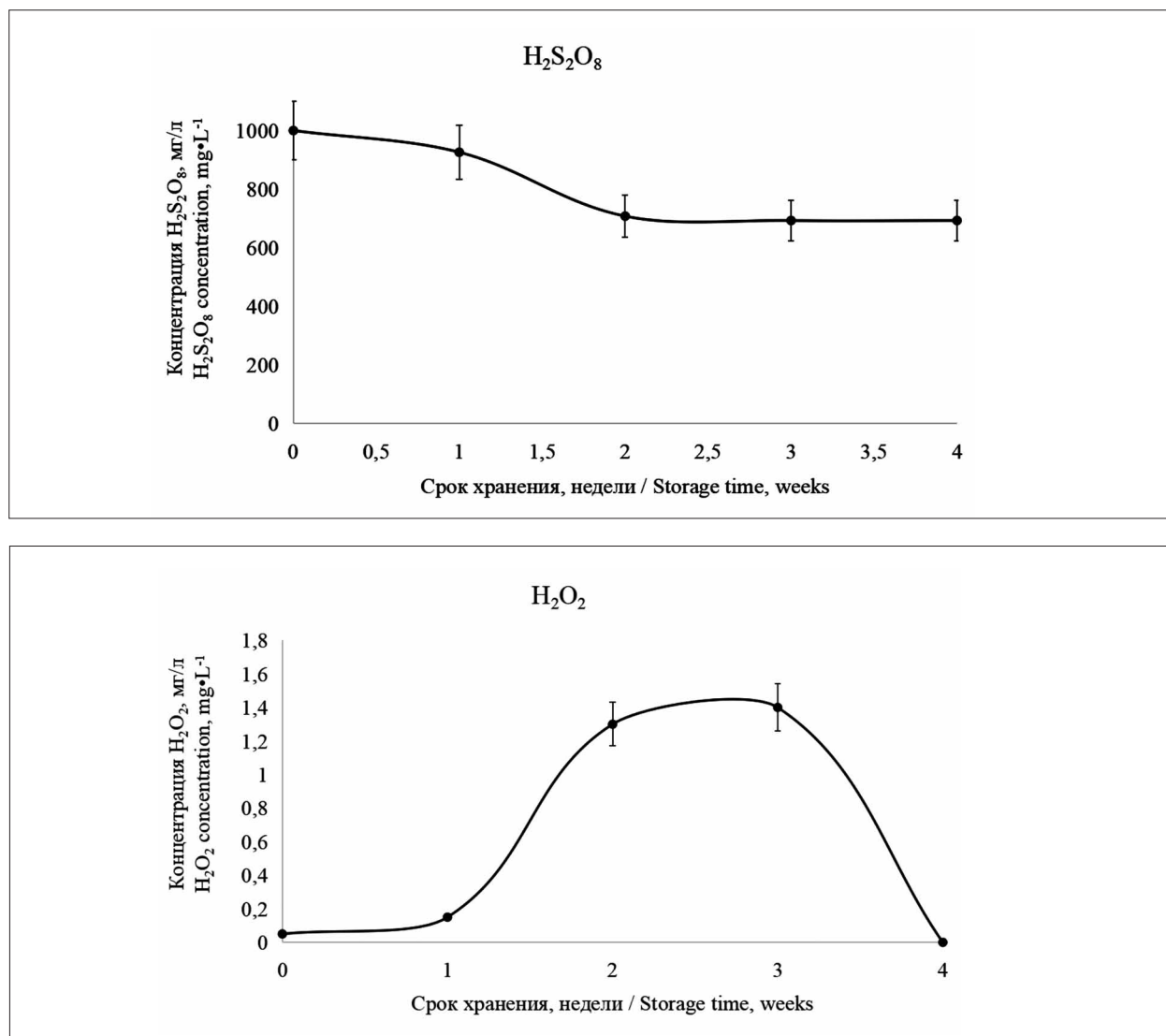


Рис. 4. Изменение концентрации H₂S₂O₈ и H₂O₂ в ходе хранения
 Fig. 4. Changes in the H₂S₂O₈ and H₂O₂ concentration during storage

ства: спирты, фенолы, ЭДТА [22]. В данном исследовании в качестве поглотителя свободных радикалов был выбран синтетический краситель – метиловый красный, хорошо проявивший себя в рамках предварительных экспериментов. Начальная концентрация метилового красного составила 3 мг/л. Незначительное влияние метилового красного при разбавлении аликвоты на процедуру анализа может быть нивелировано внесением аналогичного количества красителя (<0,3 мг/л) в холостую пробу.

Результаты и обсуждение

Влияние температуры на распад пероксодисерной кислоты. На первом этапе исследования подготовленные растворы пероксодисерной кислоты с начальными концентрациями

1000 мг/л хранились в лабораторном холодильнике без доступа света на протяжении 4 недель. Данные об изменении концентраций H₂O₂ и H₂S₂O₈ приведены на рисунке 4.

Как видно из данных, приведённых на рисунке 4, распад реагента прекращается при разложении ≈30% исходного вещества, что может быть обусловлено достижением равновесных концентраций компонентов раствора. Отсутствие в растворе пероксида водорода в конце эксперимента в ходе хранения вероятно связано с расходом на побочные реакции с прочими составляющими системы (уравнения 5–7) или непосредственным разложением:



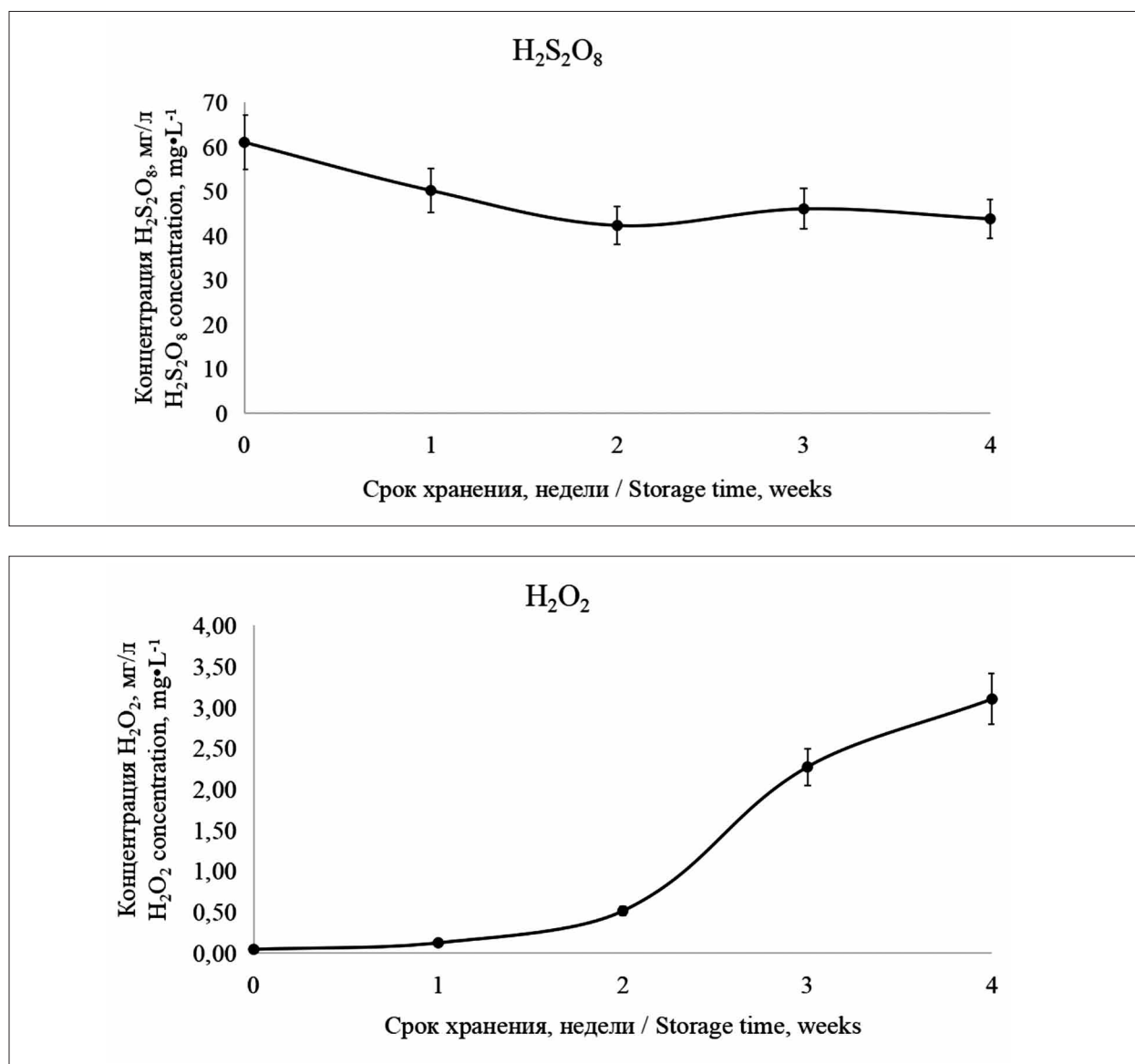


Рис. 5. Изменение концентрации $H_2S_2O_8$ и H_2O_2 в ходе хранения образца исходной пероксодисерной кислоты
Fig. 5. Changes in the $H_2S_2O_8$ and H_2O_2 concentration during storage of the initial peroxodiseric acid sample

Параллельно были проведены аналогичные измерения в исходном образце пероксодисерной кислоты с начальной концентрацией 61 г/л. Результаты представлены на рисунке 5.

Как видно из представленных данных, распад целевого компонента также прекращается при разложении $\approx 30\%$ $H_2S_2O_8$, что подтверждает предположение о достижении равновесных концентраций.

Образование пероксида водорода, являющегося одним из самых распространённых дезинфектантов, в ходе гидролиза пероксодисерной кислоты позволяет выдвинуть предположение о возможности применения $H_2S_2O_8$ в качестве дезинфектанта с пролонгированным эффектом [23].

На втором этапе эксперимента был изучен распад пероксодисерной кислоты при комнатной температуре (25 °C) и нагревании до 40 и 60 °C. Данные по влиянию температуры на стабильность пероксодисерной кислоты представлены на рисунке 6. Как видно из представленных данных, нагревание значительно ускоряет процесс распада реагента. Отмечено, что дальнейшее повышение температуры до 70 °C и более не приводит к значительному увеличению скорости разрушения (гидролиза).

Влияние pH на распад пероксодисерной кислоты. Результаты, полученные в ходе измерения концентрации пероксодисерной кислоты при разных pH, представлены на рисунке 7.

Из представленных данных видно, что наименьшая степень распада (40,4%) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ достигается при pH 2 (рис. 7). Увеличение pH до нейтральных и щелочных значений приводит к практически полному гидролитическому разложению пероксодисерной кислоты, что хорошо согласуется с литературными данными [24]. Отмечено, что при повышении pH в растворах не обнаруживается пероксид водорода, что может быть связано с быстрым распадом молекул H_2O_2 . Полученные результаты позволяют сделать вывод о необходимости поддержания стабильных кислотных условий среды для хранения пероксодисерной кислоты.

Влияние света на стабильность кислоты.

Согласно литературным данным [23], энергия света, поступающая в реакционную смесь, идёт на разрушение пероксидной связи (O-O). Разрушение этой связи приводит к образованию сульфат-радикалов, обладающих временем жизни 30–40 мкс [24, 25]. Результат представлен на рисунке 8.

Из представленных на рисунке 8 данных видно, что облучение ультрафиолетом приводит к значительному повышению эффективности обесцвечивания красителя, что говорит об интенсификации распада пероксодисерной кислоты на персульфат-радикалы.

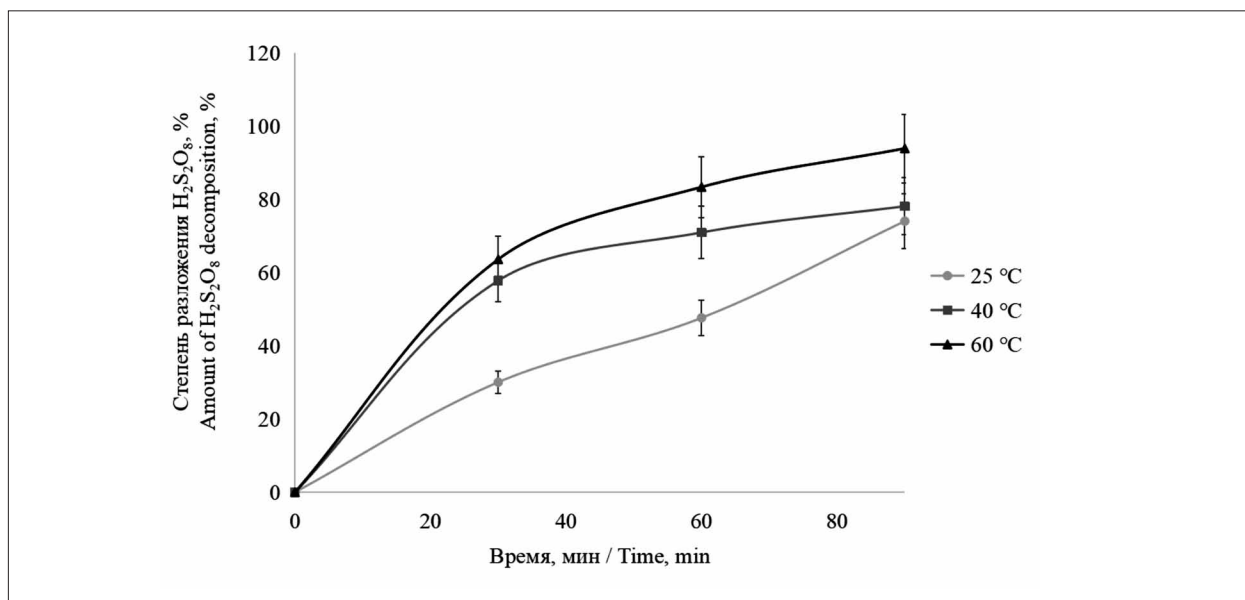


Рис. 6. Стабильность пероксодисерной кислоты при нагревании
Fig.6. Stability of peroxodisulfuric acid while heating

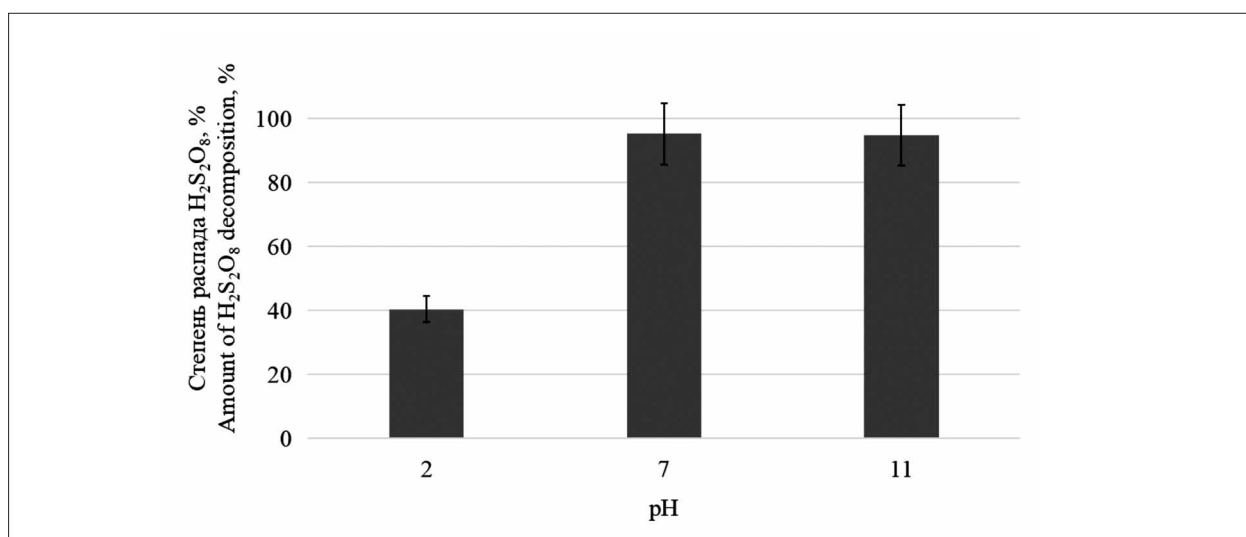


Рис. 7. Распад пероксодисерной кислоты при разных pH
Fig. 7. Decomposition of peroxodisulfuric acid at different pH

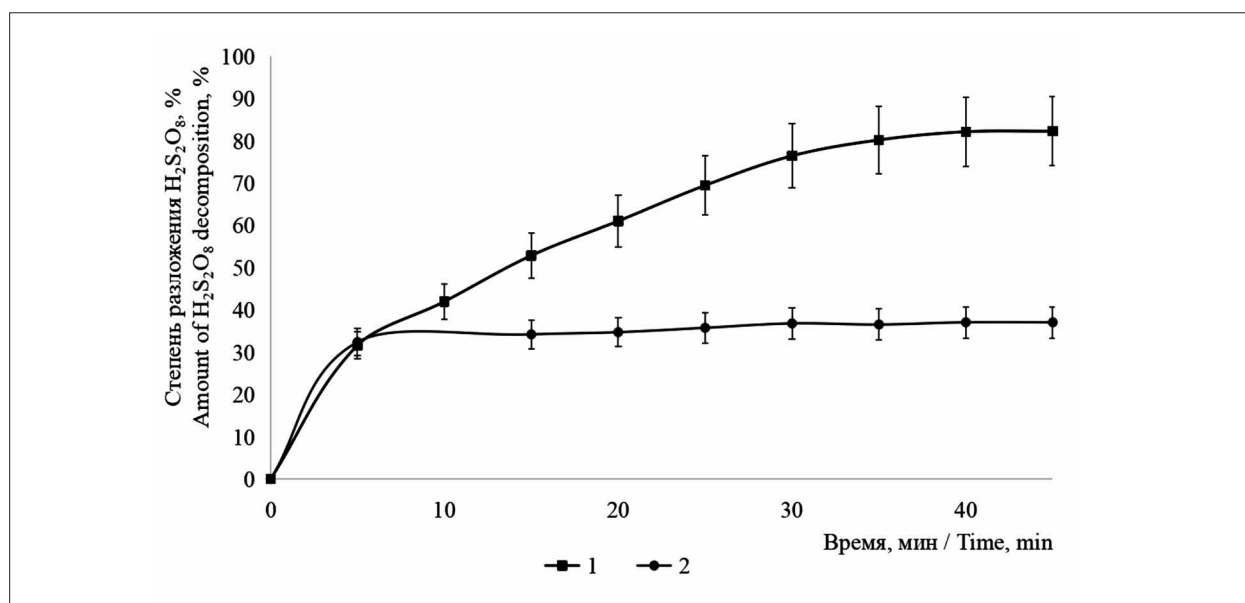


Рис. 8. Влияние света на стабильность пероксодисерной кислоты:

1 – $H_2S_2O_8$; 2 – $H_2S_2O_8$ +ультрафиолет

Fig. 8. The effect of light on the stability of peroxodisulfuric acid:

1 – $H_2S_2O_8$; 2 – $H_2S_2O_8$ +ultraviolet

Закключение

В рамках проведённого исследования предложен метод обратного фотометрического определения пероксида водорода с тетрахло-ридом титана.

В ходе исследования обнаружено, что распад пероксодисерной кислоты значительно замедляется при разложении $\approx 30\%$ вещества, что, вероятнее всего, обусловлено образованием равновесной системы исходного вещества и продуктов распада – пероксида водорода. Также отмечено, что на сохранение целевого компонента положительно влияет снижение температуры окружающей среды.

Доказано, что нейтральные и щелочные значения pH среды крайне негативно сказываются на стабильности пероксодисерной кислоты, вследствие интенсификации процессов гидролиза.

Восприимчивость пероксодисерной кислоты к ультрафиолету и повышению температуры позволяет сделать вывод о том, что хранение реагента следует осуществлять без доступа света.

Сформулировано предположение, что растворы пероксодисерной кислоты являются перспективным реагентом в качестве потенциальной замены традиционных окислителей загрязняющих веществ в сточных водах (ClO^- , O_3 , H_2O_2 и др.).

В качестве перспективных направлений исследования стоит выделить получение и

исследование свойств производных пероксодисерной кислоты, полученной из различных промышленных отходов.

References

1. Organic contaminants in the Environment: Environmental pathways & effects / Ed. K.C. Jones. Dordrecht: Springer, 1991. 338 p. doi: 10.1007/978-94-009-4329-2
2. Schaidler L.A., Rodgers K.M., Rudel R.A. Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems // Environ. Sci. Technol. 2017. V. 51. No. 13. P. 7304–7317. doi: 10.1021/acs.est.6b04778
3. Sathya K., Nagarajan K., Carlin Geor Malar G., Rajalakshmi S., Raja Lakshmi P. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources // Appl. Water Sci. 2022. V. 12. No. 4. Article No. 70. doi: 10.1007/s13201-022-01594-7
4. Zheng C., Zhao L., Zhou X., Fu Z., Li A. Treatment technologies for organic wastewater // Water Treatment. 2013. V. 11. P. 250–286. doi: 10.5772/52665
5. Kuzin E.N., Kruchinina N.E., Tyaglova Ya.V., Gromovykh P.S. Coagulants in the processes of waste water treatment in dairy complex industry // Chemistry for sustainable development. 2020. V. 28. P. 388–393. doi: 10.15372/CSD2020244
6. Kuzin E., Averina Y., Kurbatov A., Kruchinina N. Titanium-containing coagulants in wastewater treatment processes in the alcohol industry // Processes. 2022. V. 10. No. 3. Article No. 440. doi: 10.3390/pr10030440

7. Bucatariu F., Teodosiu C., Morosanu I., Fighir D., Ciobanu R., Petrila L.M., Mihai M. An overview on composite sorbents based on polyelectrolytes used in advanced wastewater treatment // *Polymers*. 2021. V. 13. No. 22. Article No. 3963. doi: 10.3390/polym13223963
8. Gaydukova A., Kon'kova T., Kolesnikov V., Pokhvalitova A. Adsorption of Fe³⁺ ions onto carbon powder followed by adsorbent electroflotation // *Environ. Technol. Innovation*. 2021. V. 23. Article No. 101722. doi: 10.1016/j.eti.2021.101722
9. Kuznetsov V.V., Ivantsova V.A., Kuzin E.N., Pirogov A.V., Mezhuiev Y.O., Filatova E.A., Averina Y.M. Study of the process of electrochemical oxidation of active pharmaceutical substances on the example of nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine carboxamide) // *Water*. 2023. V. 15. No. 19. Article No. 3370. doi: 10.3390/w15193370
10. Sarantseva A.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. Investigation of the process of oxidative degradation of phenol by sodium ferrate solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. No. 13. P. 3454–3459. doi: 10.1134/S1070363223130273
11. Abakumov M.V., Kolesnikov A.V., Brodskiy V. A., Nyien Ch.M. Disposal of salt waste by electrodialysis with the production of secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 4. P. 96–103 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-096-10
12. Prosekov A.Yu., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K. On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 127–132 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-127-132
13. Desyatov A.V., Pavlishcheva T.A., Kolesnikov A.V. Reverse osmosis treatment of highly mineralized wastewater with intracycle separation of crystalline salts // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 4. P. 124–130 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-124-130
14. Toivola M., Kurtén T., Ortega K.I., Sundberg M., Loukonen V., Pádua A., Vehkamäki H. Quantum chemical studies on peroxodisulfuric acid – sulfuric acid – water clusters // *Comput. Theor. Chem.* 2011. V. 967. No. 2–3. P. 219–225. doi: 10.1016/j.comptc.2011.04.023
15. Serrano K., Michaud P.A., Comninellis C., Savall A. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 48. No. 4. P. 431–436. doi: 10.1016/S0013-4686(02)00688-6
16. Abakumov M.V., Novikov T.V. Preparation of hydrogen peroxide by electrochemical method through peroxodisulfuric acid in laboratory conditions // *Chemical Industry Developments*. 2023. No. 6. P. 21–28 (in Russian). doi: 10.53884/27132854_2023_6_21
17. Pilz W., Johann I. Die bestimmung kleinster mengen von wasserstoffperoxyd in luft // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1974. V. 3. No. 4. P. 257–270. doi: 10.1080/03067317408071087
18. Liang C., He B. A titration method for determining individual oxidant concentration in the dual sodium persulfate and hydrogen peroxide oxidation system // *Chemosphere*. 2018. V. 198. P. 297–302. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.115
19. Fernandes A., Makoš P., Boczkaj G. Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 195. P. 374–384. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.207
20. Cheng Z., Wang J., Chen D., Chen J., Wang L., Ye J., Yu J. Thermally activated persulfate for gaseous p-xylene removal: Process optimization, mechanism investigation, and pathway analysis // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 421. Article No. 127728. doi: 10.1016/j.cej.2020.127728
21. Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 1502–1517. doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059
22. Liu R., Li M., Chen J., Yin Y., Zhao W., Gong Z., Jin H., Liu Z. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline by magnetically separable g-C₃N₄-doped magnetite@titanium dioxide heterostructured photocatalyst // *Water*. 2024. V. 16. No. 10. Article No. 1372. doi: 10.3390/w16101372
23. Zhao Q., Li N., Liao C., Tian L., An J., Wang X. The UV/H₂O₂ process based on H₂O₂ *in situ* generation for water disinfection // *J. Hazard. Mater. Lett.* 2021. V. 2. Article No. 100020. doi: 10.1016/j.hazl.2021.100020
24. Scaria J., Nidheesh P.V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2022. V. 36. Article No. 100830. doi: 10.1016/j.coche.2022.100830
25. Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S., Yi K., Hou L., Li X., Wang D. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 378. Article No. 122149. doi: 10.1016/j.cej.2019.122149