УДК 544.421:547.56

О.В.ЧЕРЕМИСИНА, *д-р техн.наук, доцент, (812) 328-84-56*
М.А.СУЛИМОВА, *аспирантка, (812) 328-84-56*
Д.Э.ЧИРКСТ, *д-р хим. наук, профессор, viritsa@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

O.V.CHEREMISINA, *Dr. in eng. sc., associate professor, (812) 328-84-56*
M.A.SULIMOVA, *post-graduate student, (812) 328-84-56*
D.E.CHIRKST, *Dr. in chem. sc., professor, viritsa@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА ПИРОЛЮЗИТСОДЕРЖАЩИМИ МИНЕРАЛАМИ

Изучена кинетика окисления фенола диоксидом марганца и железомарганцевыми конкрециями при pH = 5,5 ± 0,5 в области температур 293-353 К. Реакция имеет второй порядок по фенолу, протекает в кинетическом режиме при 293-323 К на диоксиде марганца с энергией активации 42,0 кДж/моль и при 293-353 К на железомарганцевых конкрециях с энергией активации 6,65 кДж/моль. Продуктами окисления являются гидрохинон и менее 10 мол. % п-бензохинон.

Ключевые слова: фенолы, кинетика окисления, гетерогенные реакции, гидрохинон, п-бензохинон.

KINETIC OXIDATIONS OF PHENOL BY PIROLUZIT CONTAINING MINERALS

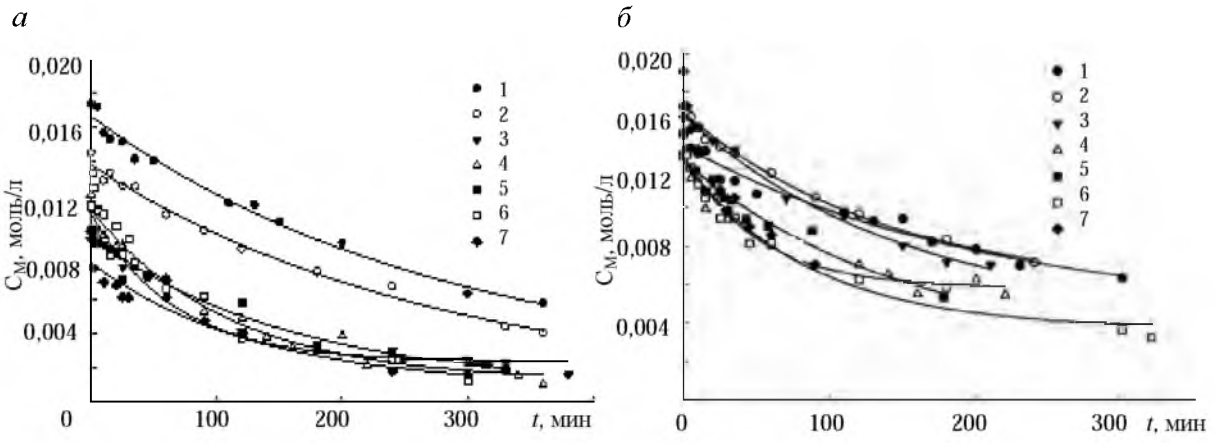
The kinetics parameters of phenol oxidation by MnO_2 on the surface of iron-manganese nodules at pH = 5,5±0,5 at temperature region from 293 till 353 K was described in this paper. The oxidation reaction runs by second order on phenol. At temperature region from 293 till 353 K the limited stage is chemical reaction. The activation energy of oxidation on the surface of iron-manganese nodules is equal 6,65 kJ/mol, and it is less than it's one for oxidation on MnO_2 surface (42,0 kJ/mol). The oxidation products are hydrohinon and less than 10 pier. % p-benzohinon.

Key words: phenol, kinetics of oxidation, interfacial reactions, hydrohinon, benzohinon.

Фенол является одним из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Его концентрация в сточных водах нефтехимических, коксохимических и гальванических производств может доходить до 1 г/л [2]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в водоемах хозяйственно-питьевого снабжения согласно СанПин 2.1.4.1074-01 – 0,001 мг/л. При очистке стоков фенол окисляют до гидрохинона или п-бензохинона, ПДК которых составляет 0,2 мг/л. Очистку до таких концентраций может обеспечить способ химического окисления фенолов пиролюзитсодержащими материалами.

Исследована кинетика окисления фенола диоксидом марганца и железомарганцевыми конкрециями (ЖМК) при температуре 293-353 К и pH водной фазы 5,5 ± 0,5. При pH > 5 скорость реакции окисления фенолов не зависит от концентрации ионов гидроксония [3]. Причина в том, что согласно значениям $pK_1 = 2,3$ и $pK_2 = 3,3$ для поверхностных манганиольных групп более $Mn^{IV}(OH)_2$ при pH = 5-6 эти функциональные группы практически полностью диссоциированы и степень диссоциации фенольных групп ничтожно мала.

В ходе экспериментов в термостатированную ячейку помещали 800 мл водного



Зависимость концентрации фенола от времени окисления диоксидом марганца (*а*) и ЖМК (*б*) при температуре, К: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 318; 4 – 323; 5 – 333; 6 – 343;7 – 353

раствора фенола с концентрацией около 1 г/л, вносили 40 г диоксида марганца или ЖМК марки «ХЧ» и перемешивали со скоростью 400 об./мин. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты объемом 15 мл, которые анализировали на содержание фенола, гидрохинона и бензохинона с использованием реактивов марки «ХЧ».

По поглощению в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 235 нм определяли содержание фенола [1]. Избирательность определения достигается использованием батохромного сдвига полос поглощения щелочных растворов фенола и его производных при pH = 13 относительно нейтральных с pH = 7. Этот сдвиг обусловлен образованием фенолятов в щелочной среде. Анализ растворов на содержание марганца и железа в растворах проведен с помощью рентгеновского флуоресцентного кристалл-дифракционного спектрометра «Spectroscan-U».

На рисунке приведены полученные экспериментальные зависимости концентрации фенола от времени окисления диоксидом марганца и ЖМК при pH = 5,5±0,5, соотношении V/m =20 мл/г и температурах 293-353 К.

При обработке результатов оказалось, что в интервале температур 293-323 К на оксиде марганца и 293-353 К на ЖМК полученные зависимости описываются кинетическими уравнениями реакции второго порядка: линейные зависимости обратных значений концентрации пропорциональны времени окисления фенола. В интервале температур 333-353 К на оксиде марганца механизм реакции изменяется и зависимости концентрации фенола от времени подчиняются кинетическим уравнениям реакции первого порядка: линейной зависимости $\ln(c_0/c_t) = f(t)$.

Уравнения линейных трендов, значения констант скорости, определенных по угловым коэффициентам, порядки реакции n и значения энергий активации E_a, вычисленные по угловым коэффициентам линейных трендов $E_a = R|\mathrm{tg}\alpha|$, приведены в таблице.

Изменение формы кинетического уравнения, которому подчиняется реакция на диоксиде марганца, при температурах 323-333 К свидетельствует об изменении лимитирующей стадии реакции. По значению порядка реакции n = 2 и энергии активации 42,0 кДж/моль можно предположить, что при температурах 293-323 К лимитирующей стадией является химическая реакция образования активированного комплекса на поверхности твердой фазы.

Выдвинутое предположение было подтверждено исследованием зависимости концентрации фенола от времени при 318 К и отношении V/m = 50 мл/г. Значение константы скорости k_{45} = 1,050 л/(моль·мин) при V/m = 50 мл/г совпадает со значением

Кинетические характеристики окисления фенола на диоксиде марганца и ЖМК

Тип минерала	T, К	n	Уравнение тренда	Константа скорости k	Единицы измерения	E_a, кДж/моль
MnO_2	293		$y = 0{,}314x + 57{,}48$; $R^2 = 0{,}98$	0,314		
	303		$y = 0{,}440x + 68{,}75$; $R^2 = 0{,}95$	0,44		
	318	2	$y = 1{,}047x + 88{,}80$; $R^2 = 0{,}98$	1,047	моль/(л·мин)	42
	323		$y = 1{,}556x + 82{,}91$; $R^2 = 0{,}98$	1,556		
	333		$y = 0{,}0055x$; $R^2 = 0{,}97$	0,0055		
	343	1	$y = 0{,}0060x$; $R^2 = 0{,}96$	0,006	$мин^{-1}$	6,65
	353		$y = 0{,}0063x$; $R^2 = 0{,}97$	0,0063		
ЖМК	293	2	$y = 0{,}271x + 75{,}43$; $R^2 = 0{,}97$	0,271	моль/(л·мин)	17,48
	303		$y = 0{,}301x + 67{,}35$; $R^2 = 0{,}99$	0,301		
	313		$y = 0{,}378x + 66{,}93$; $R^2 = 0{,}99$	0,378		
	323		$y = 0{,}465x + 86{,}03$; $R^2 = 0{,}94$	0,465		
	333		$y = 0{,}583x + 77{,}26$; $R^2 = 0{,}96$	0,583		
	343		$y = 0{,}652x + 81{,}91$; $R^2 = 0{,}98$	0,652		
	353		$y = 0{,}864x + 68{,}55$; $R^2 = 0{,}95$	0,864		

$k_{45} = 1{,}047$ л/(моль·мин) при $V/m = 20$ мл/г (см.таблицу). Независимость k_{45} от соотношения V/m является признаком кинетического режима процесса, лимитирующей стадией является поверхностно-химическая реакция. По аналогии с работой [3] можно предположить следующий механизм реакции:

1. Образование активированного комплекса в результате взаимодействия атомов марганца (IV) с нуклеофильными центрами молекул фенола в пара-положении к функциональной группе. Бимолекулярная по отношению к фенолу лимитирующая стадия реакции: $> Mn^{\delta+IV} < (2O^-) + 2^{\delta-}C_6H_5OH \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow [> Mn^{\delta+IV} < (2O^-)] \ldots (2^{\delta-}C_6H_5OH)$.

2. Перенос электронов – быстрая стадия реакции

$$[> Mn^{\delta+II} < (2O^-)] \ldots (2^{\delta-}C_6H_5OH) \rightarrow$$
$$\rightarrow > Mn^{\delta+II} \ldots (2O^-) \cdot \ldots \cdot (2^{\oplus}C_6H_5OH).$$

3. Распад активированного комплекса с образованием продуктов реакции. Катионы Mn^{2+} в раствор не переходят, остаются на поверхности твердой фазы и в дальнейшем окисляются растворенным кислородом до MnO_2. При повышении температуры скорость химической реакции быстро возрастает и в интервале 333-353 К процесс переходит в режим внешней диффузии. Лимитирующая стадия – стационарная конвективная диффузия молекул фенола в слое Нернста, что подтверждается низким значением энергии активации – 6,65 кДж/моль.

Реакция окисления фенолов на ЖМК в интервале температур 293-353 К имеет второй порядок по фенолу и характеризуется низким значением активации – 17,5 кДж/моль, что объясняется каталитическим действием оксида железа (III). Более низкая скорость процесса окисления на ЖМК по сравнению с процессом окисления на поверхности оксида марганца объясняется меньшим содержанием MnO_2 в ЖМК.

Основным продуктом окисления, как показали аналитические исследования, является гидрохинон, до п-бензохинона окисляется менее 10 % фенола:

$$> Mn^{\delta+II} \ldots (2O^-) \ldots (2^{\oplus}C_6H_5OH) \rightarrow$$
$$\rightarrow > Mn^{\delta+II} + 2HO - C_6H_5 - OH.$$

Суммарное уравнение реакции с учетом предварительного гидролиза поверхности и диссоциации манганиольных групп:

$$MnO_2(тв) + 2\,C_6H_5OH(р\text{-}р) + H_2O(ж) \Leftrightarrow$$
$$\Leftrightarrow MnO(тв) + 2\,HO - C_6H_5 - OH(р\text{-}р) + 2H^+_{aq}.$$

Распад активированных комплексов не приводит к образованию катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в растворе, о чем свидетельствуют результаты рентгенофлуоресцентного анализа растворов. Очевидно, Mn^{2+} и Fe^{2+}остаются на поверхности твердой фазы и в дальнейшем, согласно [4], окисляются кислородом воздуха до оксидов FeO и MnO.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лурье Ю.Ю.* Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова. М., 1974. С. 271.

2. *Сериков Н.Ф.* Водное хозяйство заводов черной металлургии. М., 1973. 408 с.

3. *Matocha Ch.J.* Role of Mn(III) in Oxidation of Soil Organic Matter / Ch.J.Matocha, D.L.Sparks, J.E.Amonette, R.K.Kukkadapu // Soil Science Soc. of Amer.J. 2001. Vol.65. N 1. P.58-66.

4. *Ukrainczyk L.* Oxidation of phenol in acidic aqueous suspensions of manganese oxides / L.Ukrainczyk, M.B.McBride // Clays and Clay Minerals. 1992. Vol. 40. N 2. P.157-166.

REFERENCES

1. *Lure J.J.* The chemical analysis of industrial sewage / J.J.Lure, A.I.Rybnikova. Moscow, 1974. 271 p.

2. *Serikov N.F.* Water management of ferrous metallurgy factories. Moscow, 1973. 408 p.

3. *Matocha Ch.J.* Role of Mn(III) in Oxidation of Soil Organic Matter / Ch.J.Matocha, D.L.Sparks, J.E.Amonette, R.K.Kukkadapu // Soil Science Soc. of Amer.J. 2001. Vol. 65. N 1. P.58-66.

4. *Ukrainczyk L.* Oxidation of phenol in acidic aqueous suspensions of manganese oxides / L.Ukrainczyk, M.B.McBride // Clays and Clay Minerals. 1992. Vol. 40. N 2. P.157-166.