УДК 541.124

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МАРГАНЦА

© 2022 г. А. В. Леванов^{а,} *, О. Я. Исайкина^b, Р. А. Грязнов^b

^аХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1–3, Москва, 119991 Россия ^bФилиал МГУ им. М.В. Ломоносова в Баку, пос. Ходжасан, ул. Университетская, 1, Баку, AZ 1146 Азербайджан

> *e-mail: levanov@kge.msu.ru Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 02.11.2021 г. Принята к публикации 22.11.2021 г.

Исследована кинетика минерализации щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ под действием озона в кислом водном растворе ($C(HClO_4) = 0.1 \text{ M}, \text{pH} \sim 1$) с добавками ионов MnO_4^- или Mn^{2+} . Показано, что ионы марганца являются эффективными катализаторами реакции O_3 с щавелевой кислотой. Независимо от того, в каком виде соединения марганца (MnO_4^- или Mn^{2+}) добавлены в раствор, в ходе реакции они превращаются в оксалатный комплекс четырехвалентного марганца, который и является устойчивой формой катализатора в рассматриваемой системе. Определены кинетические закономерности выделения диоксида углерода – продукта реакции $H_2C_2O_4$ с O_3 – в зависимости от концентраций озона в газовом потоке, щавелевой кислоты и марганца в растворе. Предложена базовая схема катализа изучаемой реакции ионами марганца и построена кинетическая модель, которая хорошо описывает экспериментальные результаты. Схема основана на том, что окисление оксалата до CO_2 происходит в ходе сложной реакции разложения оксалатного комплекса четырехвалентного марганца, при этом Mn(IV) восстанавливается до Mn^{2+} . Регенерация комплекса происходит в результате окисления озоном Mn^{2+} до Mn(IV).

Ключевые слова: озон, щавелевая кислота, перманганат, марганец, кинетика, катализ, барботажный реактор

DOI: 10.31857/S045388112202006X

введение

Удаление щавелевой кислоты и ее солей, оксалатов, из растворов различного состава требуется при очистке технологических и сточных вод различных производств [1-3]. Окислительная минерализация щавелевой кислоты широко применяется в промышленных процессах переработки отработанного ядерного топлива [4-6]. При этом озон представляет собой оптимальный окислитель, так как может быть получен на месте, и при его использовании не образуется каких-либо дополнительных отходов [7]. Однако щавелевая кислота и оксалаты напрямую не взаимодействуют с молекулой О₃ [8]. Окисление оксалатов при обычном озонировании может происходить за счет побочных реакций, в основном под действием свободного гидроксильного радикала ОН• – промежуточного вещества сложной реакции саморазложения озона в водном растворе [3], причем эти процессы наиболее заметно протекают в шелочной среде при высокой температуре [7, 9], а в кислых растворах их вклад обычно незначите-

203

лен. Поэтому исследование каталитического озонирования щавелевой кислоты является актуальной задачей.

Известно, что эффективные катализаторы процессов озонирования — ионы марганца. Как правило их добавление приводит к ускорению минерализации органических примесей [10–14], однако в некоторых случаях каталитический эффект не наблюдается [15, 16].

Катализ ионами марганца процесса озонирования щавелевой кислоты исследован недостаточно. Не определены промежуточные вещества и активные формы катализаторов, но имеются различные предположения об их природе (напр. [10]). Не изучен катализ перманганат-ионами, хотя их каталитическое действие вполне можно ожидать. Действительно, перманганат-ионы достаточно эффективно реагируют с $H_2C_2O_4$ (см. напр. [5]), а с другой стороны, озон может окислять ионы марганца в низших степенях окисления до перманганата [17, 18] и таким образом регенерировать катализатор. Кроме того, практически не изучено озонирование растворов щавелевой кислоты относительно высокой концентрации в присутствии сильных кислот, что актуально для процессов переработки отработанного ядерного топлива.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование кинетики гомогеннокаталитического окисления щавелевой кислоты до диоксида углерода при озонировании ее кислых водных растворов, идентификация промежуточных соединений и определение механизма (кинетической схемы) каталитической реакции. В качестве исходных форм катализаторов исполь-

зованы пермангантат-ионы MnO₄⁻ или ионы двухвалентного марганца Mn²⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли на установке, описанной в работе [19]. Взаимодействие между озоном и растворами шавелевой кислоты осуществляли в барботажном реакторе при комнатной температуре 20 ± 1°С. Исходный состав растворов: щавелевая кислота 0.02-0.2 М, хлорная кислота 0.1 М, перманганат калия или сульфат марганца $3 \times 10^{-5} - 4.2 \times 10^{-4}$ М. Для их приготовления использовали дистиллированную воду, концентрированную хлорную кислоту "х.ч.", щавелевую кислоту 2-водную "х. ч.", марганец(II) сульфат 5-водный "ч. д. а.", перманганат калия фармакопейный. Реактор имел отвод для отбора проб реакционного раствора. Регистрацию УФвидимых спектров жидких образцов в диапазоне 190-1100 нм выполняли на спектрофотометре Agilent-8453 ("Agilent Technologies", CIIIA).

Озон синтезировали в озонаторе барьерного разряда из чистого кислорода – газа. Концентрацию озона в газовом потоке измеряли на входе и выходе из реактора с помощью фотометрических озонометров Медозон-254/5 ("Медозон", Россия); на входе она составляла в различных экспериментах от 10 до 40 г/м³. Скорость поглощения (расходования) озона в реакторе (моль л⁻¹ мин⁻¹) находили из соотношения:

$$r(O_3) = \frac{v}{V_{\text{peak}}} (C^{\circ}(O_3) - C(O_3)).$$

где v — объемная скорости потока озоно-кислородной смеси, $V_{\text{реак}}$ — объем реакционного раствора, $C(O_3)$, моль/л — концентрация озона на выходе из реактора, $C^{\circ}(O_3)$, моль/л — концентрация озона на выходе из реактора, измеренная в аналогичных экспериментах, когда в реакторе находился только раствор 0.1 М HClO₄. Обоснование использования величины $C^{\circ}(O_3)$ вместо концентрации озона на входе $C^{\text{in}}(O_3)$ представлено в работе [20]. В специальных опытах определено, что $C^{\circ}(O_3) = 0.95 \times C^{\text{in}}(O_3)$. Во всех экспериментах скорость потока газов и объем реакционного раствора составляли $\upsilon = 0.35$ л/мин и $V_{\text{реак}} = 0.2$ л.

Количественное определение диоксида углерода СО₂, образующегося при окислении щавелевой кислоты, осуществляли по времени нейтрализации (Δt , мин) раствора NaOH [19]. Выходящие из реактора газы пропускали через печь, нагретую до температуры ~500°С, для разложения озона, что обеспечивало практически полное удаление O_3 [21]. Затем они поступали в ловушку, заполненную 100 мл раствора 0.01-0.001 M NaOH (приготовленного из гилроксила натрия "х. ч.") с добавлением индикатора фенолфталеина согласно [19]. Для точного нахождения времени нейтрализации из ловушки периодически отбирали пробы раствора и регистрировали на фотометре КФК-3 (OAO "Загорский оптико-механический завод", Россия) оптическую плотность на максимуме поглощения окрашенной формы фенолфталеина при 552 нм; после измерений пробы возвращали обратно. Скорость выделения СО2 (моль π^{-1} мин⁻¹) рассчитывали по формуле:

$$r(\mathrm{CO}_2) = \frac{C_{\mathrm{NaOH}}V_{\mathrm{NaOH}}}{\Delta t V_{\mathrm{peak}}},$$

где $V_{\text{NaOH}} = 0.1 \text{ л} - объем раствора гидроксида на$ $трия в ловушке, <math>C_{\text{NaOH}} -$ его концентрация, М. Относительные погрешности определения $r(O_3)$ и $r(CO_2)$ составляли 10–15%.

Скорости поглощения озона и выделения диоксида углерода находили в стационарном режиме функционирования реактора. Такой режим устанавливается вследствие того, что реактор проточный, а параметры эксперимента, в частности, скорости потока газов и подачи озона, не меняются с течением времени. Строго говоря, режим примерно стационарный, так как в ходе реакции происходит невосполняемое расходование щавелевой кислоты. Однако она находится в большом избытке, и уменьшением ее концентрации за время эксперимента (не более 3% от исходной величины) можно пренебречь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При озонировании растворов щавелевой кислоты в отсутствие солей марганца скорость выделения диоксида углерода составляет менее предела обнаружения ($<1 \times 10^{-5}$ моль л⁻¹ мин⁻¹). Добавление в реакционный раствор перманганата калия или сульфата марганца приводит к протеканию реакции окисления щавелевой кислоты под действием озона и значительному выделению CO₂. Экспериментальные данные представлены на рис. 1–4 (точки). Скорость выделения CO₂ прямо пропорциональна концентрации озона в исходных газах (рис. 1); зависимости $r(CO_2)$ и



Рис. 1. Зависимость скорости выделения диоксида углерода от концентрации озона в газовом потоке на входе в реактор; $C(H_2C_2O_4) = 0.2 \text{ M}$, $C(Mn) = (3.9-4.0) \times 10^{-4} \text{ M}$. Точки – экспериментальные данные при добавлении KMnO₄ (•) или MnSO₄ (•); линия – расчет по модели.



Рис. 3. Зависимость скорости выделения диоксида углерода от концентрации ионов марганца в реакционном растворе; $C^{in}(O_3) = 28 - 29 \text{ г/m}^3$, $C(H_2C_2O_4) = 0.2 \text{ M}$. Точки – экспериментальные данные при добавлении KMnO₄ (•) или MnSO₄ (•); линия – расчет по модели.

ионов марганца (рис. 3) более сложные и обсуждаются ниже. Важно отметить, что каталитическое действие солей марганца не зависит от того, в какой исходной форме, MnO_4^- или Mn^{2+} , они добавлены в раствор.

Отношение скоростей выделения CO_2 и расходования O_3 показано на рис. 4; для всех экспериментов настоящей работы оно попадает в диапазон 0.6—1.1. При возрастании концентрации ката-

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 63 № 2 2022



Рис. 2. Зависимость скорости выделения диоксида углерода от концентрации щавелевой кислоты в реакционном растворе; $C^{in}(O_3) = 28-29 \text{ г/m}^3$, $C(Mn) = (3.9-4.0) \times 10^{-4} \text{ M}$. Точки – экспериментальные данные при добавлении KMnO₄ (•) или MnSO₄ (•); линия – расчет по модели.



Рис. 4. Зависимость отношения скоростей выделения CO_2 и расходования O_3 от концентрации ионов марганца в растворе во всех экспериментах настоящей работы; $C^{in}(O_3) = 10-40 \text{ г/M}^3$, $C(H_2C_2O_4) = 0.02-0.2 \text{ M}$.

лизатора величина *r*(CO₂)/*r*(O₃) имеет тенденцию к росту. Стехиометрическое уравнение реакции окисления щавелевой кислоты озоном имеет вид:

$$H_2C_2O_4 + O_3 = 2CO_2 + O_2 + H_2O_2$$

Если бы озон расходовался только в целевой реакции, то соотношение $r(CO_2)/r(O_3)$ должно быть равным 2. Меньшие значения $r(CO_2)/r(O_3)$ в наших экспериментах свидетельствуют о протека-



Рис. 5. Спектры раствора 0.05 М $H_2C_2O_4$ + + 0.1 М $HClO_4$ + 3.9 × 10⁻⁴ М MnO_4^- в зависимости от времени озонирования; $C^{in}(O_3) = 27-28 \text{ г/M}^3$.

нии побочных реакций озона, не ведущих к окислению $H_2C_2O_4$.

Анализ спектров реакционных растворов, записанных в различные моменты времени после начала озонирования (рис. 5, 6), показывает, что независимо от того, какие исходные ионы марганца (MnO_4^- или Mn^{2+}) взяты, они трансформируются в одно и то же новое соединение. Характерными особенностями его спектра является плечо высокой интенсивности при 385-390 нм (рис. 5, рис. 6), а также менее интенсивный пик с максимумом при 645 нм и плечом при 735 нм (рис. 7). Сравнение с известными из литературы [22] спектрами оксалатного комплекса четырехвалентного марганца (рис. 7) подтверждает, что в наших растворах ионы марганца преврашаются именно в этот комплекс. Его строение окончательно не установлено, и ему приписывают химические формулы $[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2]^{2-}$ [23] или $[(C_2O_4)_2MnO_2Mn(C_2O_4)_2]^{4-}$ [22]; в настоящей ра-

боте будем записывать формулу как $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$. Константа устойчивости комплекса в литературе не приводится, однако он легко образуется при наличии в растворе ионов Mn(IV) и оксалата [22– 24], что свидетельствует о достаточно большом ее значении. В публикации [22] оценены молярные коэффициенты поглощения комплекса, что позволяет определить его концентрацию в растворе. Оказывается, что в условиях наших экспериментов в стационарном режиме от 85 до 100% марган-

ца присутствует в виде $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$, т.е. в наших реакционных растворах именно этот комплексный ион является преобладающей формой существования марганца.



Рис. 6. Спектры раствора 0.05 М $H_2C_2O_4$ + + 0.1 М $HClO_4$ + 4 × 10⁻⁴ М Mn^{2+} в зависимости от времени озонирования; $C^{in}(O_3) = 27-28 \text{ г/M}^3$.

Известно, что ионы двух- и трехвалентного марганца также могут образовывать устойчивые оксалатные комплексы. Мы выполнили расчет равновесного состава растворов Mn(II) и Mn(III), аналогичных по кислотности и содержанию оксалата нашим реакционными растворам, с использованием справочных данных по константам устойчивости комплексов [25] и диссоциации щавелевой кислоты [26]. Результаты расчета показывают, что основная форма двухвалентного марганца — свободный ион (аквакомплекс)



Рис. 7. Наложение спектров реакционного раствора 0.05 M $H_2C_2O_4 + 0.1$ M $HClO_4 + 4 \times 10^{-4}$ M Mn^{2+} в ходе озонирования ($C^{in}(O_3) = 27-28$ г/м³) и комплекса MnO(C_2O_4)²⁻ из литературы (Yoshino et al., 1974) [22].

207

 $Mn^{2+}(aq)$ (его доля составляет более 94% от всего Mn(II)), трехвалентного марганца — комплексный ион $Mn(C_2O_4)_2^-$ (более 96% от всего Mn(III)). Спектр $Mn(C_2O_4)_2^-$ хорошо известен [27], что позволяет идентифицировать этот ион в водных растворах. В наших реакционных растворах ионы

$$Mn(C_2O_4)_2^-$$
 не найдены.

Оксалатный комплекс четырехвалентного марганца $Mn(C_2O_4)_2^-$ в водных растворах неустойчив и подвергается разложению с окислением лиганда — оксалат-иона — до CO₂ и восстановлением Mn(IV) до Mn(III) и далее до Mn(II) [22–24]:

$$MnO(C_2O_4)_2^{2^-} + 2H^+ \rightarrow$$

→ $Mn^{2^+} + 2CO_2 + C_2O_4^{2^-} + H_2O.$

Мы выполнили предварительные эксперименты по изучению кинетических закономерностей разложения $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ в наших реакционных растворах. В присутствии озона исчезновение комплекса происходит по реакции нулевого кинетического порядка, причем спектральные сигналы трехвалентного марганца (оксалатного комплекса $Mn(C_2O_4)_2^{-}$) не обнаружены; конечным продуктом является $Mn^{2+}(aq)$. Определение механизма разложения требует особых исследований, которые планируется выполнить в дальнейшем.

Полученные данные позволяют предложить следующую базовую схему катализа ионами марганца реакции щавелевой кислоты с озоном в условиях наших экспериментов (в стационарном режиме). Окисление оксалата до диоксида углерода происходит в ходе сложной реакции распада комплекса четырехвалентного марганца $MnO(C_2O_4)_2^2^-$;

плекса четырехвалентного марганца $MnO(C_2O_4)_2^2$; при этом Mn(IV) восстанавливается до Mn^{2+} . В оксалат-ионе, связанном в виде лиганда, распределение электронной плотности существенно изменено по сравнению со свободными ионами $C_2O_4^{2-}$

и $HC_2O_4^-$ и молекулой $H_2C_2O_4$, что облегчает его взаимодействие с окислителями. Поэтому можно предположить возможность довольно быстрого окисления оксалатного лиганда в комплексе

 $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ под действием озона.

Ионы двухвалентного марганца быстро окисляются озоном до четырехвалентного по реакции:

$$Mn^{2+} + O_3 \to MnO^{2+} + O_2.$$
 (I)

Взаимодействие Mn^{2+} с O_3 исследовано достаточно подробно [17, 28, 29]. В работах [17, 29] сделан вывод, что оно происходит по механизму переноса атома кислорода, и первичным продуктом является ион MnO^{2+} . Константа скорости реакции (I) в водных растворах, подкисленных хлорной кислотой, при 20°С составляет $k_1 = 1500$ л моль⁻¹ с⁻¹ [29].

При избытке щавелевой кислоты ионы четырехвалентного марганца сразу же образуют оксалатный комплекс:

$$MnO^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons MnO(C_2O_4)_2^{2-}, \qquad (II)$$

после чего каталитический цикл повторяется.

Каталитическое озонирование подкисленных растворов щавелевой кислоты с добавлением ионов Mn^{2+} изучено также в работе [10], однако авторы не выполнили идентификацию соединений марганца в реакционной системе. На основании косвенных данных предполагается [10, 11], что окисление оксалатов происходит при взаимодействии с трехвалентным марганцем (возможно, внутри оксалатного комплекса Mn(III)). В настоящей работе выяснено, что основной активной формой катализатора является оксалатный комплекс Mn(IV), а соединения Mn(III) не обнаружены.

На основе вышеприведенной схемы мы выполнили моделирование кинетики выделения CO_2 и расходования O_3 при озонировании щавелевокислых растворов в стационарном режиме наших экспериментов. Следует отметить, что модель упрощенная, и в ней учтены только основные процессы. По причине недостатка информации детальный механизм разложения оксалатного комплекса четырехвалентного марганца $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ не обсуждается. Кинетика разложения $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ описывается формально-кинетическими соотношениями, причем рассматри-

тическими соотношениями, причем рассматривается два возможных варианта протекания этого процесса.

 $MnO(C_2O_4)_2^{2^-} + O_3 + 4H^+ \rightarrow Mn^{2^+} + 4CO_2 + 2H_2O + O_2 \left| MnO(C_2O_4)_2^{2^-} + 2H^+ \rightarrow Mn^{2^+} + 2CO_2 + C_2O_4^{2^-} + H_2O \right|$ (III) Выражения скоростей разложения комплекса и выделения CO₂:

$$r_{\rm III} = k_{\rm III} [{\rm MnO}({\rm C}_2{\rm O}_4)_2^{2^-}] [{\rm O}_3] [{\rm H}^+]^n r({\rm CO}_2) = 4r_{\rm III}$$

$$r_{\rm III} = k_{\rm III} [{\rm MnO}({\rm C}_2{\rm O}_4)_2^{2^-}] [{\rm H}^+]^n r({\rm CO}_2) = 2r_{\rm III}$$
(1)

Здесь k_{III} — эффективная константа скорости сложной реакции (III), n — кинетический порядок по концентрации ионов H⁺; а [X] обозначает концентрацию вещества X в растворе. При моделировании рассматривали возможные значения n = 0, 1, 2, ...

Комплексный ион $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ является ведущим интермедиатом нашей модели, поскольку именно при его разложении осуществляется окисление оксалата и образование CO_2 . Его концентрацию рассчитывали в квазиравновесном приближении, из условий равновесия в реакции (II) образования этого комплекса:

$$K_{\rm II} = \frac{[{\rm MnO}({\rm C}_2{\rm O}_4)_2^{2-}]}{[{\rm MnO}^{2+}({\rm C}_2{\rm O}_4)_2^{2-}]^2},$$
(2)

стационарности концентрации четырехвалентного марганца в реакционном растворе (равенства скоростей образования и расходования Mn(IV)):

$$k_{\rm I}[{\rm Mn}^{2+}][{\rm O}_3] = k_{\rm III}[{\rm MnO}({\rm C}_2{\rm O}_4)_2^{2-}][{\rm O}_3][{\rm H}^+]^n (вариант A),$$
(3)
$$k_{\rm I}[{\rm Mn}^{2+}][{\rm O}_3] = k_{\rm III}[{\rm MnO}({\rm C}_2{\rm O}_4)_2^{2-}][{\rm H}^+]^n (вариант Б),$$

и уравнения материального баланса по марганцу:

 $C(Mn) = [Mn^{2+}] + [MnO^{2+}] + [MnO(C_2O_4)_2^{2-}].$ (4) Здесь K_{II} – константа равновесия реакции (II), C(Mn) – суммарная концентрация ионов марганца в реакционном растворе, равная начальной концентрации перманганата калия или сульфата марганца. Решение системы уравнений (2)–(4) приводит к выражению концентрации

$$[MnO(C_2O_4)_2^{2^-}] = \frac{C(Mn)}{\frac{k_{III}}{k_I}[H^+]^n + \frac{1}{K_{II}[C_2O_4^{2^-}]^2} + 1} (BADMAHT A),$$

$$[MnO(C_2O_4)_2^{2^-}] = \frac{C(Mn)}{\frac{k_{III}[H^+]^n}{k_I[O_3]} + \frac{1}{K_{II}[C_2O_4^{2^-}]^2} + 1} (BADMAHT B).$$
(5)

Скорость выделения диоксида углерода рассчитывали по формулам (1), в которые подставлены соотношения (5).

Концентрацию растворенного озона [O₃] определяли из системы уравнений

=

$$\frac{\upsilon}{V_{\text{peak}}} (C^{\circ}(O_3) - C(O_3)) =$$

$$= k_L a(H_{O_3} C(O_3) - [O_3]) = k_{O_3} [O_3], \qquad (6)$$

отражающих материальный баланс и равенство скоростей растворения и расходования озона в стационарном режиме реактора. В уравнениях (6) $k_L a$ — объемный коэффициент массопереноса озона; H_{O_3} — истинная константа Генри озона (безразмерная), равная отношению концентраций озона в растворе и в газовой фазе, выраженных в моль/л, при равновесии, которое наблюдалось бы при отсутствии химических реакций озона в растворе. Величина $k_L a = 0.1 \text{ c}^{-1}$ определена в работе [20] для аналогичных условий эксперимента и того же реактора, что и в настоящей работе. Значение $H_{O_3} = 0.23$ в условиях наших экс-

периментов оценено на основе результатов [30]. Выражение для расчета концентрации озона в растворе имеет вид:

$$[O_3] = \frac{H_{O_3}C^{\circ}(O_3)}{1 + \frac{k_{O_3}}{k_L a} + k_{O_3}\frac{V_{\text{peak}}}{\upsilon}H_{O_3}}.$$
 (7)

В модели скорость реакций озона в растворе описывается соотношениями:

$$\begin{split} r(\mathrm{O}_3) &= k_{\mathrm{d}}[\mathrm{O}_3] + k_{\mathrm{I}}[\mathrm{Mn}^{2^+}][\mathrm{O}_3] + \\ + k_{\mathrm{III}}[\mathrm{MnO}(\mathrm{C}_2\mathrm{O}_4)_2^{2^-}][\mathrm{O}_3][\mathrm{H}^+]^n \ (\mathrm{вариант} \mathrm{A}), \end{split}$$

$$r(O_3) = k_d[O_3] + k_l[Mn^{2+}][O_3]$$
 (вариант Б)

где слагаемое $k_d[O_3]$ учитывает все побочные реакции, не ведущие к окислению оксалата; k_d обозначает эффективную константу скорости этих реакций. Скорость реакций можно выразить через кон-

центрацию ведущего интермедиата $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ с помощью условий стационарности (3):

$$r(O_{3}) = k_{d}[O_{3}] +$$
+ 2k_{III}[MnO(C₂O₄)₂²⁻][O₃][H⁺]ⁿ (вариант A), (8)
r(O_{3}) = k_{d}[O_{3}] +
+ k_{III}[MnO(C₂O₄)₂²⁻][H⁺]ⁿ (вариант Б).

Соответствующие выражения удельной скорости реакций озона следующие:

$$k_{O_3} = k_d + 2k_{III}[MnO(C_2O_4)_2^{2^-}][H^+]^n (вариант A),$$

$$k_{O_3} = k_d +$$
(9)

$$+ k_{III}[MnO(C_2O_4)_2^{2^-}][H^+]^n / [O_3] (вариант Б).$$

Следует отметить, что система уравнений (6) справедлива в случае, когда расходованием озона на границе раздела газ—жидкость можно пренебречь по сравнению с реакциями озона в основном объеме реакционного раствора. Аналогично тому, как это сделано в публикации [31], можно показать, что в экспериментах настоящей работы

Концентрации в реакционном растворе ионов H^+ , недиссоциированной молекулы щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ и анионов гидроксалата $HC_2O_4^-$ и оксалата $C_2O_4^{2-}$ рассчитывали на основе квазиравновесного приближения путем решения системы алгебраических уравнений, включающей выражения констант равновесия диссоциации кислоты в водном растворе:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}, \quad K_{a2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^{-}]}, \quad (10)$$

уравнения материального баланса по оксалату:

$$C(\mathrm{H}_{2}\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}) = [\mathrm{H}_{2}\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}] + [\mathrm{H}\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}^{-}] + [\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}^{2-}], \quad (11)$$

и условия сохранения заряда:

это действительно имеет место.

$$[\mathrm{H}^{+}] = [\mathrm{HC}_{2}\mathrm{O}_{4}^{-}] + 2[\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}^{2-}] + C(\mathrm{HClO}_{4}).$$
(12)

Здесь K_{a1} и K_{a2} – первая и вторая константы диссоциации щавелевой кислоты (их значения в условиях наших экспериментов оценены из данных [26]), $C(H_2C_2O_4)$ и $C(HClO_4)$ – ацидиметрические концентрации щавелевой и хлорной кислот в реакционном растворе.

Выражения (5), (7), (8), (10)–(12) образуют систему алгебраических уравнений, которые позволяют вычислить концентрации участников сложной каталитической реакции щавелевой кислоты с озоном в нашем растворе в стационарном режиме. Последовательность действий при расчете была следующей. Сначала определяли концентрации H⁺, $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$ и $C_2O_4^{2-}$ путем решения уравнений (10)–(12); при этом расходованием щавелевой кислоты в ходе озонирования пренебрегали. Затем из уравнений (7), (8) и (5) находили концентрации в растворе O_3 и

 $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$, причем уравнения решали методом простой итерации в программе Microsoft Excel. Далее рассчитывали скорости выделения диоксида углерода по формулам (1) и скорость расходования озона с помощью выражений (8).

Неопределенными параметрами модели являлись величины K_{II} , k_{III} , n и k_d . Значения K_{II} , k_{III} , nопределяли из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных скоростей выделения CO₂. Величину k_d оценивали на основе согласования экспериментальных и расчетных отношений скоростей выделения CO₂ и расходования O₃.

Воспроизвести прямо пропорциональную зависимость $r(CO_2)$ от концентрации озона во входящем газовом потоке удается только для варианта A разложения ведущего интермедиата $MnO(C_2O_4)_2^{2-}$ с участием озона. При расчетах по варианту Б зависимость $r(CO_2)$ от $C^{in}(O_3)$ получается в виде нелинейной возрастающей кривой, быстро выходящей на насыщение, что противоречит экспериментальным результатам (см. рис. 1). Поэтому в дальнейшем рассматривается только вариант A.

Расчетные скорости выделения CO₂ достигают экспериментальных значений только для n = 0или 1. При оптимальных значениях остальных констант k_d , K_{II} и k_{III} расчетная зависимость $r(CO_2)$ от $C(H_2C_2O_4)$ ближе к эксперименту при n = 1; таким образом получаем оптимальную величину n = 1. Оптимальное значение $k_d = 3 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ найдено на основе того, что расчетное отношение $r(CO_2)/r(O_3)$ соответствует экспериментальному диапазону 0.6—1.1 при аналогичных экспериментальных условиях.

На рис. 1-3 сопоставлены экспериментальные и расчетные скорости выделения диоксида углерода для различных условий эксперимента при оптимальных значениях параметров модели $n = 1, k_d = 3 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}, K_{\text{II}} = 1 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}, k_{\text{III}} =$ $= 390 \text{ }\pi^2 \text{ моль}^{-2} \text{ c}^{-1}$. Видно, что расчетные и экспериментальные результаты хорошо согласуются (с учетом погрешности экспериментальных данных). При этом модель правильно воспроизводит качественный вид экспериментальных кривых, в том числе нелинейные зависимости r(CO₂) от концентраций щавелевой кислоты (рис. 2) и ионов марганца (рис. 3). Это подтверждает то, что схема и кинетическая модель верно описывают основные химические процессы при катализе солями марганца реакции окисления щавелевой кислоты озоном в условиях наших экспериментов. Высокое значения параметра $K_{\rm II}$ – константы

равновесия реакции (II) — согласуется с экспериментальными данными [22—24] о том, что оксалат и Mn(IV) очень легко образуют комплексное соединение друг с другом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе обнаружен эффективный катализ ионами марганца реакции щавелевой кислоты с озоном в кислых растворах, причем каталитическое действия перманганат-ионов исследовано впервые. Показано, что независимо от того, какие исходные соединения

марганца (MnO_4^- или Mn^{2+}) взяты, они трансформируются в одну и ту же активную форму катализатора — оксалатный комплекс четырехвалентного марганца. Идентификация этого комплекса в системе озон—щавелевая кислота—ионы марганца выполнена впервые. Предложена схема и соответствующая ей кинетическая модель каталитической реакции, которые хорошо описывают экспериментальные кинетические закономерности и объясняют каталитическое действие ионов марганца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания "Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Marci G., García-López E., Palmisano L.* // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. № 7. P. 1029.
- Bangun J., Adesina A.A. // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 175. № 1. P. 221.
- 3. *Von Sonntag C., Von Gunten U.* Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
- 4. *Michael K.M., Rizvi G.H., Mathur J.N., Ramanujam A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246. № 2. P. 355.
- Ganesh S., Desigan N., Chinnusamy A., Pandey N.K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. V. 328. № 3. P. 857.
- 6. Ананьев А.В., Тананаев И.Г., Шилов В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 11. С. 1132.
- Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Ершов Б.Г., Шашковский С.Г. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 11. С. 1789.
- Hoigné J., Bader H. // Water Res. 1983. V. 17. № 2. P. 185.
- 9. Шилов В.П., Гарнов А.Ю., Гоголев А.В., Ананьев А.В. // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 1. С. 33.
- 10. Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'amore M.G. // Water Res. 1992. V. 26. № 7. P. 917.

- 11. Andreozzi R., Caprio V., D'amore M.G., Insola A. // Env. Tech. 1995. V. 16. № 9. P. 885.
- 12. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Tufano V. // Water Res. 1998. V. 32. № 5. P. 1492.
- 13. *Ma J., Graham N.J.D.* // Water Res. 2000. V. 34. № 15. P. 3822.
- Qin W., Tan P., Song Y., Wang Z., Nie J., Ma J. // Sep. Pur. Tech. 2021. V. 261. P. 118272.
- 15. *Xiao H., Liu R., Zhao X., Qu J.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 286. № 1. P. 149.
- 16. *Dong Y., Yang H., He K., Song S., Zhang A.* // Appl. Catal. B: Environ. 2009. V. 85. № 3. P. 155.
- Reisz E., Leitzke A., Jarocki A., Irmscher R., Von Sonntag C. // J. Water Supply: Res. Tech. Aqua. 2008. V. 57. № 6. P. 451.
- Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 653. (Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. № 4. Р. 556.)
- 19. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Харланов А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 11. С. 1616. (Levanov A.V., Isaikina O.Y., Kharlanov A.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 11. Р. 2219.)
- 20. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Гасанова Р.Б., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1307. (Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 8. Р. 1427.)
- 21. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496. (Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. // J. Anal. Chem. 2003. V. 58. № 5. Р. 439.)
- 22. Yukichi Y., Iwao T., Masakazu K., Takashi U. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. № 11. P. 2787.
- 23. Cartledge G.H., Ericks W.P. // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 10. P. 2069.
- 24. *Takashi U., Iwao T., Yukichi Y. //* Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. № 10. P. 2809.
- 25. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. V. 3. Other Organic Ligands. Boston, MA: Springer US, 1977.
- 26. *Kettler R.M., Palmer D.A., Wesolowski D.J.* // J. Solut. Chem. 1991. V. 20. № 9. P. 905.
- 27. *Adler S.J., Noyes R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 8. P. 2036.
- 28. *Тюпало Н.Ф., Якоби В.А.* // Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. № 6. С. 1557.
- 29. Jacobsen F., Holcman J., Sehested K. // Int. J. Chem. Kinet. 1998. V. 30. № 3. P. 207.
- 30. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1275. (Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 7. Р. 1126.)
- Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 75. (Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 1. P. 81.)

Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in Aqueous Solution in the Presence of Manganese Ions

A. V. Levanov^{1, *}, O. Ya. Isaikina², and R. A. Gryaznov²

¹Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskiye Gory, 1–3, Moscow, 119991 Russia ²Moscow State University, Baku Branch, str. Universitetskaya 1, Hojasan, Baku, AZ1146 Azerbaijan *e-mail: levanov@kge.msu.ru

The kinetics of mineralization of oxalic acid H₂C₂O₄ under the action of ozone in acidic aqueous solution

 $(C(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ M}, \text{pH} \sim 1)$ with additions of MnO_4^- or Mn^{2+} ions has been studied. It has been shown that manganese ions are effective catalysts of the reaction of O₃ with oxalic acid. Regardless of the form in which

manganese compounds (MnO_4^- or Mn^{2+}) are added to the solution, in the course of the reaction they turn into a tetravalent manganese oxalate complex, which is the stable form of the catalyst in the system under consideration. The kinetic regularities of the release of carbon dioxide – the product of the reaction of $H_2C_2O_4$ with O_3 – were determined depending on the concentrations of ozone in the gas stream, oxalic acid and manganese in the solution. A basic scheme of catalysis of the reaction in question by manganese ions has been proposed, and a kinetic model has been constructed that describes the experimental results well. The scheme is based on the fact that the oxidation of oxalate to CO_2 occurs in the course of a complex decomposition reaction of the oxalate complex of tetravalent manganese, and in this case Mn(IV) is reduced to Mn^{2+} . The complex is regenerated by ozone oxidation of Mn^{2+} to Mn(IV).

Keywords: ozone, oxalic acid, permanganate, manganese, kinetics, catalysis, bubble column reactor