

Б.Г. Ершов, П.А. Морозов, А.В. Гордеев, А.Ф. Селиверстов

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В ВОДЕ

Изучено влияние рН и температуры на кинетику разложения озона в воде. Показано, что в диапазоне рН от 4 до 8 она хорошо описывается уравнением реакции второго порядка. При повышении рН и температуры скорость разложения озона возрастает. Зависимость логарифма константы от рН при 19°C соответствует уравнению $\lg k_{(pH)} = -0,7 + (0,49 \pm 0,03)(pH - 4)$. Энергия активации разложения озона составляет $76,0 \pm 8,3$ кДж/моль. Присутствие в растворе фосфат-ионов и третбутилового спирта существенно повышает скорость цепного процесса разложения.

Введение. Озон находит широкое применение для обеззараживания питьевой воды и очистки сточных вод промышленных предприятий [1 – 3]. Скорость разложения озона в воде повышается при росте значения рН, что вызвано катализирующим влиянием гидроксильных ионов OH^- . Механизм взаимодействия с OH^- включает последовательную цепь реакций, в результате которых образуются H_2O_2 , O_3^- , радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ [4 – 8], инициирующие цепное разложение озона. Дезинфицирующая и окислительная эффективность озона в воде зависит от его концентрации, которая, в свою очередь, определяется скоростью саморазложения. Поэтому важно установить основные закономерности кинетики разложения озона в воде и влияние различных факторов на скорость этого процесса.

Цель данной работы – исследование закономерностей кинетики разложения озона в воде в зависимости от величины рН (в интервале от 4 до 8), температуры и присутствия некоторых добавок.

Методика эксперимента. Для приготовления растворов использовали трижды дистиллированную воду, которую предварительно обрабатывали озоном для разложения, возможно, присутствующих в ней органических примесей. Удельное сопротивление очищенной воды было равно 2 МОм/см. Для корректировки рН использовали HClO_4 и NaOH ("Merck"). Для получения озона применяли озонатор (разработан ООО "ЛОТ") с капиллярной разрядной камерой, обеспечивающий создание озono-кислородной смеси (ОКС) с высокой концентрацией озона (до 200 мг/дм³). Концентрацию озона определяли в ОКС с помощью оптического УФ-анализатора, которая составляла ~ 166 мг/дм³. Раствор с установленным значением рН озонировали в течение 1 – 3 мин до достижения концентрации озона примерно от 0,3 до 0,8 ммоль/дм³. После этого

раствор помещали в стеклянные герметически закрываемые ячейки цилиндрической формы, спаянные стеклянной трубкой ($d = 5$ мм, $l = 15$ см) с кварцевой кюветой (1x1x4 см). Концентрацию озона измеряли по его поглощению в $\lambda_{\text{макс}} = 258$ нм ($\varepsilon = 2950 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [9] на спектрофотометре СФ-2000.

Все опыты, за исключением таковых по определению энергии активации реакции, проводили при 19 ± 1 °С.

Результаты и их обсуждение. *Кинетика разложения озона.* Разложение озона существенно ускоряется при увеличении рН (рис. 1). После полного распада озона и достижения равновесия с воздушной средой фиксируется исходное значение рН раствора.

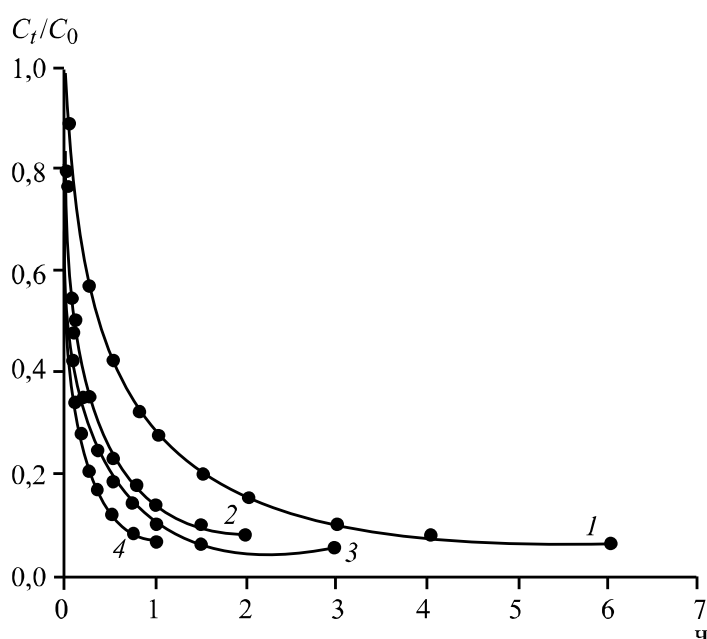


Рис.1. Разложение озона в воде при рН: 4,7 (1), 6 (2), 6,8 (3) и 7,9 (4)

Было отмечено, что $\tau_{0,5}$ (время снижения концентрации озона в воде в два раза при его разложении) зависит от исходной концентрации озона. Так, для воды (рН 6) величина $\tau_{0,5}$ составляет 190; 330 и 600 с при концентрации озона соответственно 0,76; 0,43 и 0,24 ммоль/дм³. Наблюдаемое изменение $\tau_{0,5}$ в точности соответствовало ожидаемому для разложения озона по второму порядку, для которого справедливо соотношение

$$\tau_{0,5} = 1/(C_0 k), \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация озона (моль/дм³); k – константа скорости реакции его разложения ($\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Действительно, как мы видим, хоро-

шо выполняется строгая обратно пропорциональная зависимость между $\tau_{0,5}$ и C_0 .

На рис. 2 показаны зависимости кинетики разложения озона от величины рН в диапазоне от 4 до 8. Процесс с высокой степенью точности описывается уравнением реакции второго порядка

$$C_t^{-1} - C_0^{-1} = k \cdot t, \quad (2)$$

где C_t – концентрации озона в воде в данный момент времени. Анализ кинетических зависимостей показывает, что во всех случаях порядок реакции разложения озона n , рассчитанный методом наименьших квадратов, находится в пределах $1,9 \pm 0,2$.

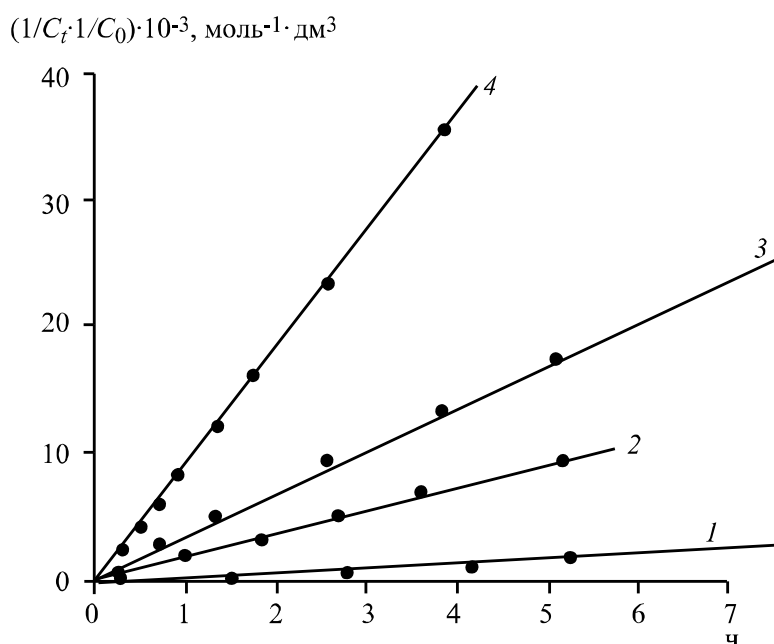


Рис.2. Кинетика разложения озона в координатах уравнения реакции второго порядка. Обозначения те же, что и на рис. 1

Необходимо отметить, что изучение кинетики разложения озона в воде проводится уже в течение нескольких последних десятилетий. Однако данные, полученные разными авторами, достаточно противоречивы. Так, в частности, были определены различные порядки реакции разложения озона, включая первый [10, 11], полуторный [12, 13] и второй [14], а также приведены заметно отличающиеся значения констант скорости. На рис. 3 полученные данные по разложению озона в воде при рН 4,7 представлены в координатах уравнений реакций, протекающих по

первому (кривая 1), полуторному (2) и второму (3) порядкам. Сравнение представленных данных свидетельствует в пользу того, что кинетика разложения озона в воде хорошо описывается только уравнением реакции второго порядка.

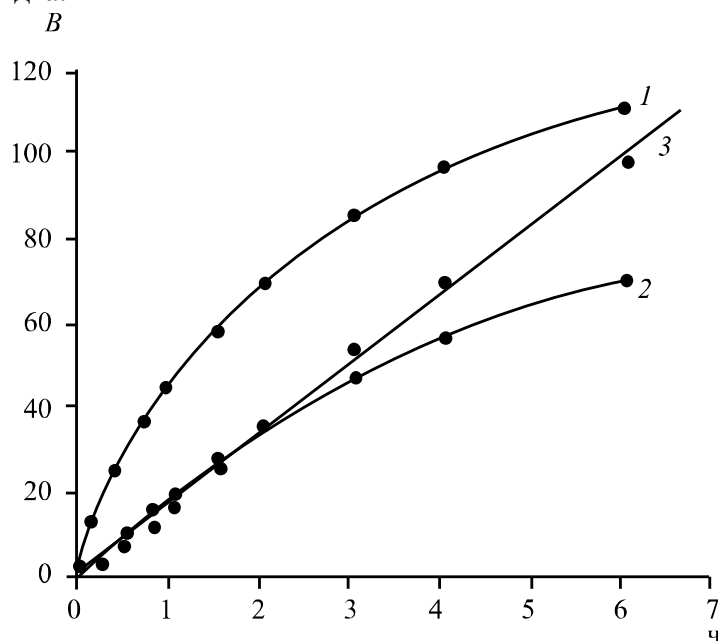


Рис. 3. Кинетика разложения озона в воде (рН 4,7) в координатах уравнения реакции первого (кривая 1) (здесь $\lg C_0/C_t = B \cdot 50, c^{-1}$), полуторного (кривая 2) (здесь $1/C_t^{0.5} - 1/C_0^{0.5} = B \cdot 1, M^{0.5} \cdot c^{-1}$) и второго (кривая 3) (здесь $1/C_t - 1/C_0 = B \cdot 10^{-2}, M^{-1} \cdot c^{-1}$) порядков. Исходная концентрация озона – 0,76 ммоль/дм³

Приведенные в [4–6, 10–14] сведения по изучению кинетики разложения озона в воде относятся к различным условиям постановки эксперимента, преимущественно с использованием буферных растворов. Необходимо отметить, что применяемые буферирующие добавки (фосфаты, борная кислота и др.) не индифферентны по отношению к озону и продуктам его распада. Они также могут взаимодействовать с гидроксильными радикалами, образующимися в процессе разложения озона в воде. В ряде работ [12–14] использовали барботажные реакторы со свободным объемом, наличие которого инициировало обмен озона между жидкой и газовой фазами и тем самым искажало кинетику изменения его концентрации в воде, связанную с процессом саморазложения. Условия проведения экспериментов в настоящей работе обеспечивали выполнение следующих условий: отсутствие буферирующих добавок; анализ содержания озона непосредственно в реакторе по его оптическому погло-

щению в ходе проведения реакции; конструкция реактора исключала наличие свободного объема, что предотвращало обмен озона между жидкой и газовой фазами. Реализация указанных условий, по нашему мнению, способствовала получению данных, отражающих истинный характер кинетики процесса.

Было установлено, что порядок реакции не изменяется до разложения озона на 90 – 95%. Это свидетельствует о том, что механизм остается общим для изученной области рН. Хорошее выполнение второго порядка позволяет определить константу скорости реакции по тангенсу угла наклона кривых на рис. 2. На рис. 4 показана графическая зависимость изменения $\lg k$ от величины рН при 19°C. В диапазоне рН от 4 до 8 она носит линейный характер и описывается следующим уравнением:

$$\lg k_{(\text{pH})} = \lg k_{(\text{pH} 4)} + (0,49 \pm 0,03), \quad (3)$$

где $k_{(\text{pH})}$ – искомая константа скорости при рН в интервале 4 – 8, а $k_{(\text{pH} 4)}$ – константа скорости при рН 4, равная $0,2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ (соответственно $\lg k_{(\text{pH} 4)} = -0,7$).

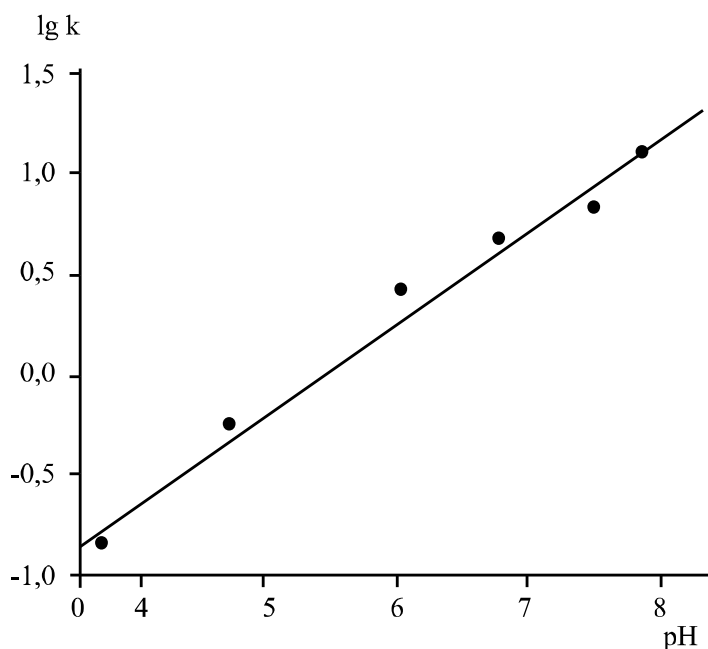
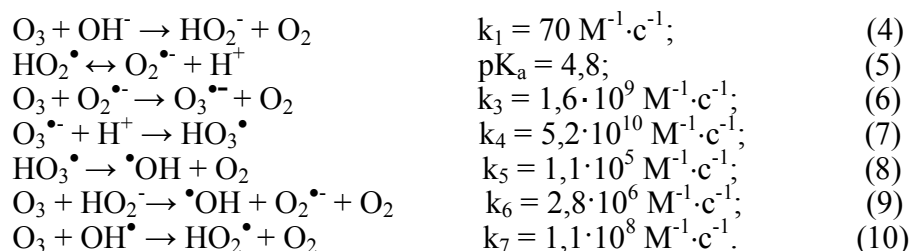


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости разложения озона (k) в воде от величины рН

Разложение озона катализируется присутствием OH^- и протекает по следующей схеме [4 – 8]:



Взаимодействие озона с OH^\bullet приводит к гибели еще двух молекул озона и регенерации OH^\bullet . Цепной процесс разложения озона реализуется в результате протекания реакций с участием радикалов $\bullet OH$ и HO_2^\bullet . Обрыв цепи происходит в результате их рекомбинации.

Влияние температуры. Разложение озона ускоряется с ростом температуры. На рис. 5 показана зависимость константы скорости реакции второго порядка разложения озона в воде (рН 4,7) от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

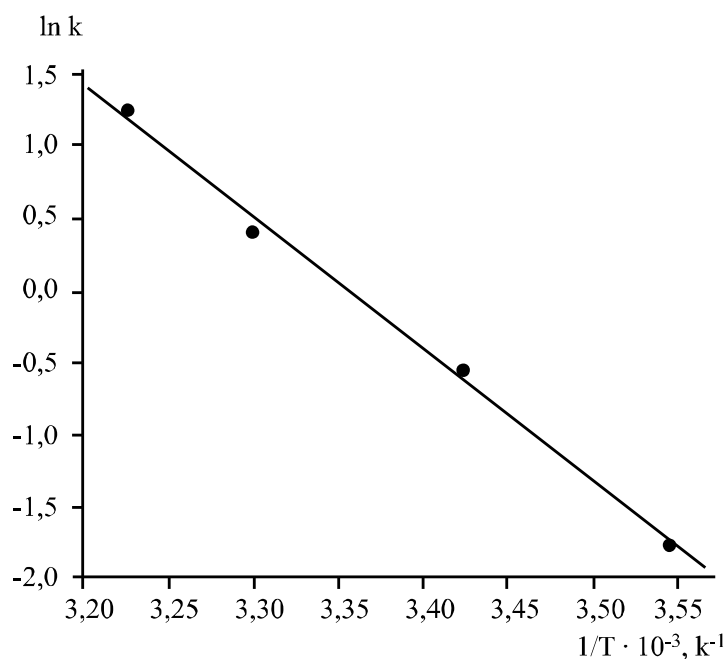


Рис. 5. Зависимость константы скорости разложения озона (k) в воде (рН 4,7) от температуры в координатах уравнения Аррениуса

В диапазоне температуры 9 – 37°C эта зависимость хорошо описывается уравнением

$$k(T) = k_{19} \cdot \exp \{76,0[(T - 292)/292RT]\},$$

где k_{19} – константа скорости при 19°C, а R – универсальная газовая константа (8,314 Дж/(моль·К)). Энергия активации разложения озона составляет $76,0 \pm 8,3$ кДж/моль, что в пределах экспериментальной ошибки совпадает с величиной 79,5 кДж/моль, измеренной в работе [8] для растворов озона с рН 0 – 4. Она также является промежуточной между значениями энергии активации 58,6 и 96,7 кДж/моль для щелочных растворов [11, 12]. Температурный коэффициент реакции (кратность ускорения реакции при повышении температуры на 10°C) равняется ~ 3 .

Таким образом, на основании полученных данных показано, что кинетика разложения озона в воде хорошо описывается уравнением реакции второго порядка по концентрации озона в диапазоне рН от 4 до 8. Линейная пропорциональная зависимость между $\lg k$ и рН (2) позволяет рассчитать константы скорости разложения озона при следующих значениях рН:

$k, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	рН
0,20	4
0,35	4,5
0,62	5
1,08	5,5
1,91	6
3,35	6,5
5,90	7
10,4	7,5
18,2	8

Следует отметить, что константа при 19°C возрастает примерно в три раза ($\pm 10\%$) с увеличением рН на единицу.

Влияние примесей и торможение цепного разложения озона. На рис. 6 показаны кинетические кривые разложения озона в воде в присутствии NaH_2PO_4 . При рН 4,4 фосфат-ион практически полностью находится в форме H_2PO_4^- . Видно, что повышение содержания соли приводит к замедлению разложения озона. Как показывают результаты данных исследований, при внесении NaH_2PO_4 наблюдается отчетливая тенденция снижения порядка реакции от второго, характерного для чистой воды, к полуторному в тем большей степени, чем выше концентрация введенной соли. Все это подтверждает наше мнение о том, что фосфат не является инертным компонентом и непосредственно оказывает влияние на процесс разложения озона в воде. Разложение озона происходит по цепному механизму и катализируется присутствием OH^- (4) – (10).

В работе [6] отмечается, что фосфат-ионы практически не взаимодействуют с озоном. В частности, для иона H_2PO_4^- приводится значение константы, ограниченной чувствительностью метода, использованного для её определения ($< 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$). В действительности, если мы обратимся к данным, представленным на рис. 6, то придем к заключению о том, что присутствие H_2PO_4^- , напротив, увеличивает устойчивость озона в воде.

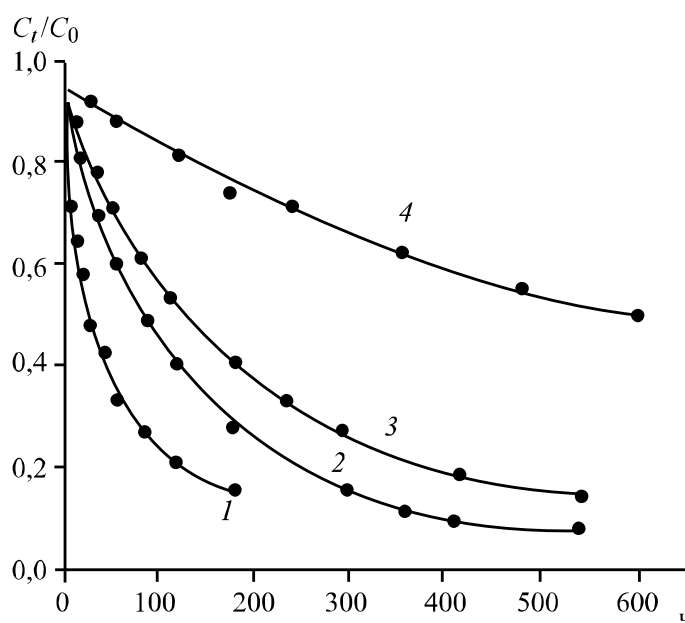
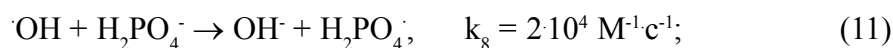
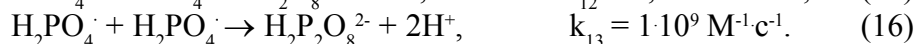


Рис. 6. Влияние концентрации NaH_2PO_4 на процесс разложения озона (ммоль/дм³): 50 (1); 100 (2); 250 (3). Кривая 4 – в присутствии NaH_2PO_4 (250 ммоль/дм³) и трет-бутанола (5 ммоль/дм³). pH 4,4, концентрация озона в растворе (C_0) – 0,4 ммоль/дм³

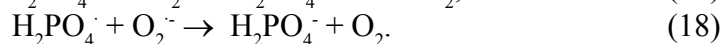
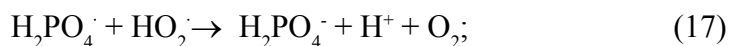
В то же время известно, что гидро- и дигидрофосфат-ионы реагируют с гидроксильными радикалами (значения констант заимствованы из [15, 16]):



В результате акцептирования радикалов $\cdot\text{OH}$ снижается скорость разложения озона в воде вследствие ингибирования цепного процесса. Основными реакциями образующихся фосфатных радикалов являются их взаимодействие с пероксидом водорода и рекомбинация:



Нельзя также исключить взаимодействия $\text{H}_2\text{PO}_4^\cdot$ с HO_2^\cdot и O_2^\cdot :



Таким образом, в процессе образования и гибели фосфатного радикала участвуют две частицы, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к озону, – OH^\cdot и HO_2^\cdot , а образуется одна – пероксильный радикал HO_2^\cdot . Это приводит к ингибированию цепного процесса разложения озона в воде в присутствии фосфат-ионов и снижению скорости его распада.

Добавка трет-бутанола, являющегося гораздо более активным акцептором радикалов OH^\cdot ($k = 6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) по сравнению с фосфатами и отличающегося одновременно относительно низкой скоростью взаимодействия с озоном ($k = 0,003 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) [17], приводит к еще большему снижению скорости разложения озона. При этом разложение озона в присутствии 5 ммоль/дм³ $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ не зависит от концентрации фосфата (табл. 6, рис. 4). Это вызвано тем, что спирт связывает практически все радикалы OH^\cdot и поэтому влияние фосфатов на этот процесс заметным образом не сказывается. При этом кинетика разложения озона в присутствии спирта достаточно хорошо описывается уравнением реакции первого порядка, и константа скорости изменяется пропорционально концентрации добавленного спирта. То есть данный процесс является реакцией псевдопервого порядка и связан с взаимодействием озона непосредственно со спиртом. Рассчитанная нами величина константы оказалась равной $(0,003 \pm 0,001) \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, что совпадает с приведенной в [17].

В [18–20] было изучено влияние высоких концентраций солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3) на растворимость озона и его разложение в водной среде при 20–40°C. Показано, что влияние электролита на растворимость газа описывается уравнением Сеченова. Коэффициент высаливания при 20°C для раствора NaCl в диапазоне концентраций от 0,5 до 2,6 моль/дм³ остается постоянным и равным $\sim 0,42$, а для растворов Na_2SO_4 (0,35–1,1 моль/дм³) – $\sim 0,48$ и NaNO_3 (0,6–3,5 моль/дм³) – $\sim 0,11$. Коэффициенты незначительно уменьшаются при повышении температуры. Кинетика разложения озона, растворенного в водных растворах солей Na_2SO_4 ,

NaCl и NaNO₃, описывается уравнением псевдопервого порядка по концентрации соли. Скорость возрастает при повышении концентрации растворенной соли. Константа скорости разложения озона в растворе NaNO₃ равна $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Константы скорости реакций изменяются в зависимости от вида соли в следующем порядке: $k(\text{NaNO}_3) < k(\text{Na}_2\text{SO}_4) < k(\text{NaCl})$. Механизм разложения озона в присутствии солей является достаточно сложным. Тот факт, что скорости зависят от вида электролита, указывает на то, что его влияние не вызвано изменением ионной силы растворов. Эффект соли, возможно, проявляется в том, что озон взаимодействует с молекулами воды в гидратной сфере иона. Концентрация гидратной воды, более энергично взаимодействующей с озоном, пропорциональна концентрации соли в растворе, что приводит к наблюдаемой линейной зависимости константы скорости разложения озона от неё.

Таким образом, кинетика разложения озона в воде хорошо описывается уравнением реакции второго порядка и катализируется гидроксильными ионами. Измеренные кинетические характеристики позволяют рассчитать динамику снижения концентрации во времени и оценить влияние pH и температуры. Например, для дезинфекции питьевой воды используют концентрацию озона порядка 1 мг/дм³ (или ~0,02 ммоль/дм³). Время снижения концентрации озона в чистой воде вдвое ($\tau_{0,5}$) может быть рассчитано по уравнению $\tau_{0,5} = 1/(C_0 \cdot k)$. Используя значение k для температуры 19°C, $\tau_{0,5}$ для pH 5; 6 и 7 соответственно равно примерно 22,2; 7,2 и 2,4 ч. Время снижения концентрации озона в десять раз можно рассчитать по уравнению $\tau_{0,1} = 9 \tau_{0,5}$. При снижении температуры на 10°C продолжительность разложения озона увеличивается примерно в три раза, а при повышении на 10°C – соответственно уменьшается во столько же раз.

Конечно, фактором, определяющим скорость разложения озона в воде и водных растворах, является присутствие в них легкоокисляющихся соединений. Реальные скорости разложения озона существенным образом зависят от качества исходной воды: величины pH, концентрации и соотношения легко- и трудноокисляемых органических соединений и других факторов. Тем не менее расчет скорости саморазложения озона в чистой воде позволяет оценить вклад прочих процессов в его расходе. Особенно это важно при обработке озоном сточных вод и технологических растворов. При этом необходимо предельно насытить их озоном, концентрация которого может достигать 20 – 40 мг/дм³. В результате интенсифицируется процесс саморазложения озона и $\tau_{0,5}$ снижается соответственно в 20 – 40 раз по сравнению с ранее приведенными значениями. Для эффективного разложения примесей (S) в водных растворах $k \ll C_S \cdot k_S$ (здесь C_S и k_S – кон-

центрация растворенного вещества и константа скорости взаимодействия его с озоном). Выполнение этого условия обеспечивает предпочтительное расходование озона на окислительное разложение примеси. Приведенное соотношение также позволяет оценить концентрацию примеси, при которой происходит уже преимущественное саморазложение озона. $C_s \leq C_0(k/k_s)$, из которого следует, что для более глубокого разложения примесей в процессе озонирования водных растворов необходимо постепенно снижать концентрацию растворенного газа, что также обеспечивает снижение его расхода. Однако это утверждение не является бесспорным при многостадийном окислении сложных органических примесей в воде. В этом случае специальное снижение концентрации растворенного озона при доокислении типичных продуктов озонлиза, возникающих на конечных стадиях процесса (например, карбоновых кислот, устойчивых к озону), не будет способствовать повышению степени их деструкции. Поэтому при описании реального процесса озонирования важно использовать полную схему химических реакций и известных их констант скоростей.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлены фундаментальные закономерности разложения озона в воде и определены значения кинетических параметров процесса, что позволяет использовать полученные данные для оптимизации технологии окислительной очистки сточных вод.

Резюме. Вивчено вплив рН і температури на кінетику розкладання озону у воді. Показано, що в діапазоні рН від 4 до 8 вона добре описується рівнянням реакції другого порядку. При підвищенні рН і температури швидкість розкладання озону зростає. Залежність логарифма константи від рН при 19°C відповідає рівнянню $\lg k_{(pH)} = -0,7 + (0,49 \pm 0,03)(pH - 4)$. Енергія активації розкладання озону складає 76,0±8,3 кДж/моль. Присутність у розчині фосфат-іонів і третбутилового спирту істотно підвищує швидкість ланцюгового процесу розкладання.

B. G. Ershov, P. A. Morozov, A. V. Gordeev, A. F. Seliverstov

KINETIC LAWS OF DECOMPOSITION OF OZONE IN WATER

Summary

Influence of pH and temperature on kinetic decomposition of ozone in water was investigated. It has been shown that in pH range 4 – 8 the process is well described by the equation of the second order law reaction. Both pH and temperature increase results in growth of ozone decomposition rate. Logarithmic

dependence of rate constant on pH value follows the equation $\lg k_{(pH)} = -0,7 + (0,49 \pm 0,03)(pH - 4)$ at 19°C. Activation energy of ozone decomposition is $76,0 \pm 8,3$ кJ/mol. In the presence of phosphate ions and tert-butanol decomposition rate decreases because of breaking of chain process.

1. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф. // Химия и технология воды. – 1995. – **17**, № 1. – С. 3 – 33.
2. Glaze W.H. // Environ. Sci. and Technol. – 1987. – **21**, N 3. – P. 224 – 230.
3. Bablon G.P., Bellami W.D., Billen G. et al. // Ozone in Water Treatment Application and Engineering.– Florida: Lewis Publishers, 1991.– P.133 – 316.
4. Bader H., Hoigne J. // Ozone: Sci. and Eng. – 1982. – **4**, N 4. – P. 169 – 176.
5. Staehelin J., Hoigne J. // Environ. Sci. and Technol. – 1982. – **16**, N 10. – P. 676 – 681.
6. Hoigne J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Res. – 1985. – **19**, N8. – P. 993 – 1004.
7. Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. // Inorg. Chem. – 1985. – **24**, N 19. – P. 2962 – 2966.
8. Sehested K., Corfitzen H., Holcman J., Fischer C. H., Hart E. J. // Environ. Sci. and Technol. – 1991. – **25**, N 9. – P. 1589 – 1596.
9. АРНА, АWWA, WEF // Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 1988. – P. 137 – 139
10. Morooka S., Ikemizu K., Kato Y. // Int. Chem. Eng. – 1979. – **19**, N 5. – P. 650 – 654.
11. Teramoto M., Imamura S., Yatagai N., Nishikawa Y., Teranishi, H. // J.Chem. Eng. Jap. – 1981. – **14**, N 5. – P. 383 – 388.
12. Sotelo J. L., Beltran F. J., Benitez F. J., Beltran-Heredia J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1987. – **26**, N 10. – P. 39 – 43.
13. Ku Y., Su W.-J., Shen Y.- S. // Ibid. – 1996. – **35**, N 10. – P. 3369 – 3374.
14. Gurol M. D., Singer P. C. // Environ. Sci. and Technol. – 1982. – **16**, N 7. – P. 377 – 383.
15. Maruthamuthu P., Neta P. // J. Phys. Chem. – 1982. – **82**, N 6. – P. 710 – 713.
16. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.Ph., Ross A.B. // Phys. Chem. Ref. Data. – 1988. – **17**, N 2. – P. 513 – 886.
17. Hoigne J., Bader H. // Water Res. – 1983. – **17**, N 2. – P. 173 – 183.
18. Панич Н.М., Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Басиев А.Г. // Журн. прикл. химии. – 2007. – **80**, №11. – С. 1787 – 1790.
19. Еришов Б.Г., Панич Н.М., Селиверстов А.Ф., Беляева М.П. // Там же. – 2008. – **81**, №4. – С. 687 – 689.
20. Панич Н.М., Еришов Б.Г. // Журн. физ. химии – 2008. – **82**, № 8. – С. 1423 – 1426.

Ин-т физ. химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина,
г. Москва, Россия

Поступила 23.01.2009