

УДК 541.13

## О РАСТВОРИМОСТИ ОЗОНА В ВОДЕ

Г.В. Егорова, В.А. Вобликова, Л.В. Сабитова, И.С. Ткаченко, С.Н. Ткаченко,  
В.В. Лунин

(кафедра физической химии; e-mail: egorova@kge.msu.ru)

**Определены коэффициенты растворимости озона  $R_t$  при значениях pH от 0,1 до 11. Величина  $R_t$  в диапазоне pH от 2 до 6 составляет  $0,3 \pm 0,1$ . Уменьшение  $R_t$  вне указанного диапазона связано с распадом озона. Рассмотрены механизмы распада озона в щелочных и кислых средах. Наибольшей устойчивостью обладают растворы озона в кислых средах.**

**Ключевые слова:** озон, растворимость, коэффициент Генри, механизм, ион-радикалы.

Процесс растворения озона является предметом многочисленных исследований. Наиболее полные обзоры за последние годы представлены в [1, 2]. Озон относится к газам, плохо растворимым в воде, гораздо лучше озон растворяется в органических растворителях.

Обычно растворимость озона характеризуется коэффициентом Генри или коэффициентом растворимости ( $R_t$ ). В практических целях чаще используется коэффициент растворимости (эффективный коэффициент Генри) при заданной температуре:

$$R_t = C_{\text{ж}} / C_{\text{г}},$$

где  $C_{\text{ж}}$  и  $C_{\text{г}}$  – концентрация озона в жидкой и газовой фазе соответственно. На указанные характеристики в значительной степени влияют температура, pH среды и ее электропроводность, а также наличие примесей. Существующий разброс данных по растворимости связан в основном с различиями и неточностями как в проведении опытов, так и в методиках анализов. Так, иодометрический метод определения концентрации озона, который использовали в большинстве работ конца прошлого века, приводил к погрешностям, связанным с накоплением  $\text{OH}^-$ -ионов в ходе анализа, а следовательно, к занижению определяемых концентраций озона, [3]. В настоящее время для определения концентрации озона используют в основном спектральные методы и метод индиго [4].

Процесс растворения озона в воде помимо собственно растворения (абсорбции) всегда сопровождается его саморазложением. За счет саморазложения озона в воде даже после установления равновесия парциальное давление озона на входе в реактор всегда выше, чем на выходе. Большинство исследователей склонны считать, что при установившемся равновесии растворимость озона подчиняется закону Генри, коэффициент растворимости в нейтральных и слабокислых средах близок к 0,3,

при этом процессу разложения озона в воде приписывают 1-, 1½-, 2-й порядки [5]. На скорость разложения озона влияет также и pH растворов.

Если уменьшение растворимости озона в щелочных средах, связанное с каталитическим действием ионов  $\text{OH}^-$ , общеизвестно, то данные о растворимости озона в кислых средах немногочисленны, противоречивы и требуют уточнения. Заметим, что данные по растворимости озона и его устойчивости в кислых средах особенно важны для озонных технологий с использованием озона в сернокислых растворах с низким значением pH, например, в гидрометаллургии при извлечении металлов из руд [6].

Цель данной работы – определение коэффициентов растворения озона, а также изучение его устойчивости в кислых растворах на основании кинетических данных.

### Методика эксперимента

Коэффициенты растворимости озона при температуре  $20^\circ\text{C} (\pm 1^\circ\text{C})$  определяли в процессе пропускания озono-кислородной смеси в барботажный реактор. Концентрация озона, образующегося в барьерном разряде, в лабораторном цельнопаянном стеклянном озонаторе не превышала 3 об.%, ее контролировали в газовой фазе спектрофотометрически на входе и выходе из реактора в режиме реального времени. Растворенный озон фиксировали также спектрально на приборе «Медозон» или спектрофотометром «Cary 3E uv-visible» в области полосы Хартли, а его количество ( $C_{\text{ж}}$ ) рассчитывали по уравнению Бугера–Ламберта–Бера с использованием коэффициентов поглощения, взятых из монографии [7]. Измерения растворимости озона проводили в широком интервале значений pH ( $1 < \text{pH} < 9$ ). Растворы готовили с использованием концентрированной серной кислоты и щело-

чи (NaOH) марки «х.ч.» в дистиллированной воде. Из полученных данных рассчитывали коэффициент растворимости озона  $R_t$ .

Мы также изучали кинетику разложения озона в кислой среде при условиях, близких к используемым на практике в технологических процессах: низкие значения pH (концентрация серной кислоты не менее 50 мг/л), концентрация озона от 1 до 3 об.%, температура  $\sim 20^\circ\text{C}$ . В целях минимизации ошибок эксперимента закрытую кювету с растворенным озоном облучали лишь в моменты определения текущей концентрации из-за возможного УФ-фотолиза озона. Полученные кинетические данные позволили определить константы скорости, кинетический порядок реакции, период полураспада озона в исследуемых растворах.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера представлено в виде озонограммы изменение концентрации озона в газовой фазе ( $C_r$ ) в процессе пропускания озонкислородной смеси в реактор с раствором (pH 5,5). Точка А на рис. 1 соответствует моменту напуска озона в реактор, участок ВС характеризуется процессом установления равновесной концентрации озона в газовой фазе после насыщения раствора озоном. В наших условиях (объем раствора в реакторе 150 мл, скорость пропускания газовой смеси 10 л/ч) стационарное значение концентрации озона устанавливается за время  $< 10$  мин.

На рис. 1 возмущения в виде пиков соответствовали отборам проб (конструкция реактора позволяла это осуществлять) для анализа растворенного озона. На рис. 2 показано изменение во времени коэффициента  $R_t$  в процессе растворения озона для раствора с pH 5,5. На рис. 3, где приведе-

ны результаты измерений для всех исследуемых растворов, показано, что для растворов с pH от 2 до 6 коэффициент растворимости  $R_t$  с точностью до 10% является постоянной величиной, равной 0,3. В кислых растворах (при pH  $< 2$ ) и щелочных (pH  $> 8$ ) происходит уменьшение растворимости. Полученное нами уменьшение коэффициентов растворимости, а также наблюдаемые в работе [8] отрицательные отклонения от закона Генри связаны не с процессом абсорбции озона в растворах электролитов (закон Сеченова), а с его разложением в этих средах.

В щелочных растворах наблюдаемое уменьшение растворимости хорошо известно и связано с саморазложением озона (за счет каталитического действия  $\text{OH}^-$ ) и с последующим развитием цепных процессов. Стадией инициирования в этом случае является реакция

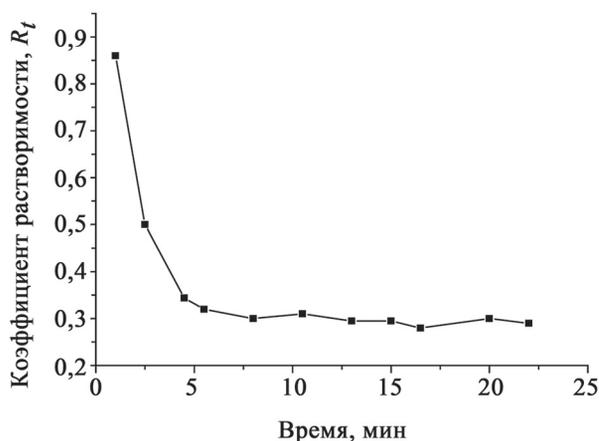
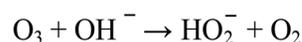


Рис. 2. Динамика процесса растворения озона в воде

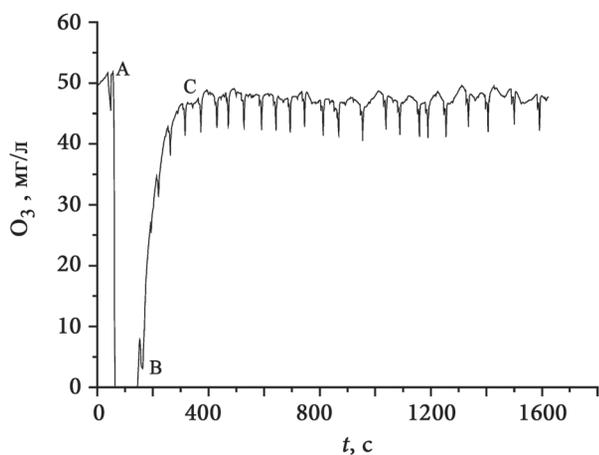


Рис. 1. Озонограмма процесса растворения озона в воде (pH 5,5)

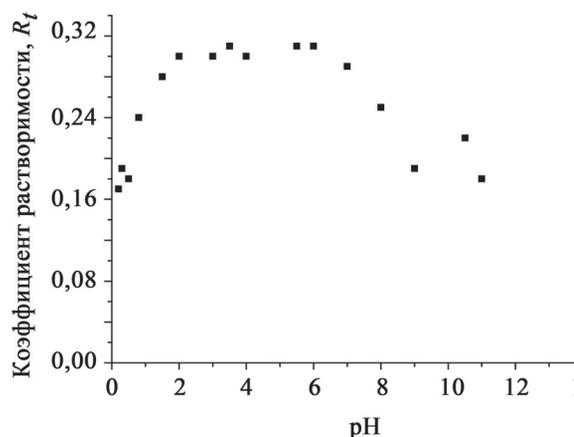
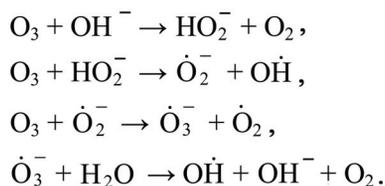


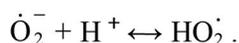
Рис. 3. Зависимость коэффициента растворимости от величины pH

Дальнейшее взаимодействие иона  $\text{HO}_2^-$  с озоном приводит к образованию в качестве интермедиатов ион-радикалов  $\dot{\text{O}}_2^-, \dot{\text{O}}_3^-$ , радикалов  $\text{OH}\cdot, \text{HO}_2\cdot$  с последующим развитием цепного процесса разложения озона. Схема разложения озона приведена во многих работах в следующем упрощенном виде [18]:



Константы скоростей озона с гидроксильным радикалом и супероксидным ион-радикалом составляют величины порядка  $10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ , с пероксидным радикалом  $\text{HO}_2\cdot \approx 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ . Детальные механизмы для нейтральных и щелочных сред приведены в работах [9, 10] и известны в литературе как механизмы SBH и TFG соответственно. Использование их при моделировании кинетики распада озона в воде позволило авторам работ [11, 12] получить хорошее совпадение с экспериментальными данными.

При переходе к нейтральным и слабокислым средам происходит уменьшение разложения озона («плато» на рис. 3 в области значений pH от 2 до 6), как за счет уменьшения концентрации гидроксильных ионов, так и за счет протонирования высокоактивных ион-радикалов и превращения последних в малоактивные радикалы  $\text{HO}_2\cdot$  по реакции



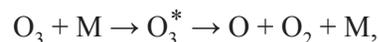
В кислых растворах снижение растворимости озона наблюдалось в работах [13–17]. Как видно из рис. 3, для  $\text{pH} < 1$  значения  $R_t$  не превышают 0,2, что согласуется с результатами работ [16, 17].

В работах [18, 19] исследовали кинетику разложения озона в растворах в широком диапазоне pH (от 1 до 8). Расчет констант скоростей, проведенный авторами, показал, что распад озона в кислых средах происходит значительно быстрее, чем это предсказывается механизмом иницирования разложения озона ионами  $\text{OH}^-$ .

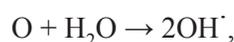
В литературе предлагались различные подходы к объяснению особенностей растворения озона в кислых средах. По мнению авторов [16, 20], изучавших кинетику растворения озона в сернокислых средах, уменьшение растворимости связано с образованием протонируемого озона  $\text{HO}_3^+$ . Согласно данным работы [21], протонирование озона ионом гидроксония невыгодно термодинамически, и

обратная реакция протекает с меньшей энергией активации. Сделаны также предположения об образовании гидроксильных радикалов в нейтральных и кислых растворах в результате прямого взаимодействия озона с водой [22].

В настоящее время рассматривается возможность участия атомов кислорода в процессе разложения озона в кислых растворах [23]. Атом кислорода, образующийся в результате термического разложения озона, в этом случае является инициатором процесса разложения озона. Термический распад озона по реакции



где  $\text{O}_3^*$  – колебательно-возбужденный озон, M – молекула, изучен детально в газовой фазе [24] и рассматривается как мономолекулярный процесс. Подтверждением протекания подобной реакции в воде является ингибирование процесса разложения озона в водных растворах при увеличении содержания кислорода в составе озонкислородных смесей [18]. Кроме того, показано, что при пропускании озона в растворы кислот при  $\text{pH} \leq 3,5$  образуется перекись водорода в количествах порядка микромоля, причем ее количество увеличивается симбатно с увеличением концентрации кислоты [8]. В этом случае либо атомы кислорода, либо молекулы возбужденного озона, являющиеся промежуточными в процессе мономолекулярного распада озона, образуют гидроксильные радикалы и перекись водорода



Образовавшаяся перекись водорода участвует в процессе разложения растворенного озона в нещелочных средах [25, 26]:



Таким образом, уменьшение растворимости озона в диапазоне  $2 < \text{pH} > 8$  связано с разложением озона, протекающим по разным механизмам, характеризующим распад озона в кислой и щелочной средах.

Полученные нами данные по кинетике разложения озона в кислой среде приведены на рис. 4 в анаморфозах кинетических уравнений 1-го и 2-го порядков. Из рис. 4 видно, что кинетика разложения озона лучше описывается кинетической реакцией 1-го порядка, что согласуется с результатами многих работ [16, 27]. Приведенные данные позволили рассчитать константы скорости распада озона ( $k$ ) и время полураспада

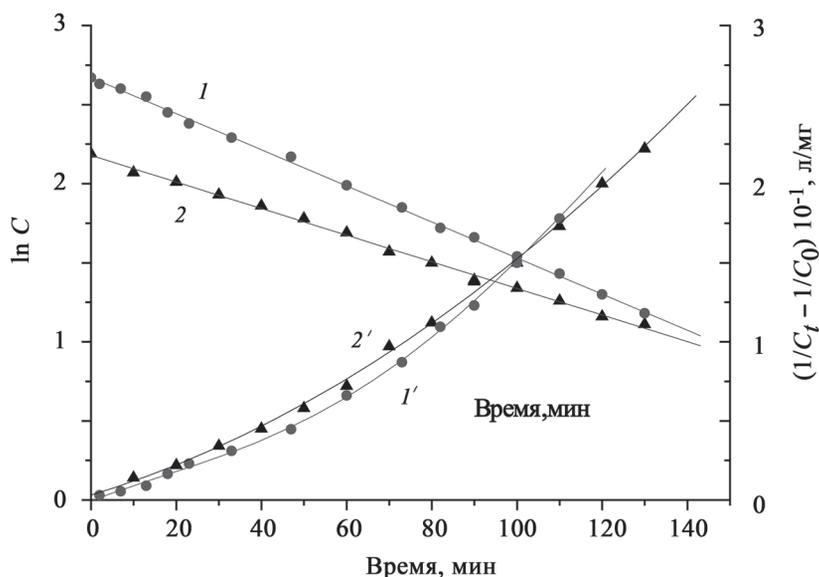


Рис. 4. Кинетика разложения озона в растворах серной кислоты в анаморфозах уравнений 1-го (1, 2) и 2-го (1', 2') порядков. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , М: 1 – 0,5, 2 – 1,0

( $\tau_{1/2}$ ) озона в исследуемых растворах по известному соотношению  $\tau_{1/2} = \ln 2/k$ . Периоды полураспада озона составили  $\sim 60$  мин ( $k = 0,012 \text{ мин}^{-1}$ ) для раствора с концентрацией  $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  и  $\sim 85$  мин ( $k = 0,009 \text{ мин}^{-1}$ ) для  $1,0 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ . В дистиллированной воде  $\tau_{1/2} = 20$  мин, в щелочном растворе при pH 10  $\tau_{1/2} < 10$  с. Близкие значения соответствующих величин приведены в указанном выше обзоре [2], где обобщены экспериментальные данные многочисленных авторов по времени полураспада озона в растворах с широким диапазоном pH. Отметим, что представленные в [2] значения времени полураспада для кислых растворов при pH от 1 до 4 отличаются на несколько порядков (от  $10^3$  до  $10^6$  с). Столь большие разбросы, наблюдаемые лишь

для кислых растворов, связаны с использованием разных кислот для регулирования pH, качеством используемой воды, а также различиями в методах анализа озона.

### Выводы

1. Определены коэффициенты растворимости озона ( $R_t$ ) при значениях pH от 0,1 до 11. Уменьшение  $R_t$  связано с распадом озона, механизм которого имеет цепной характер.

2. Показана наибольшая устойчивость растворов озона в сильноокислых средах, где значительно снижено каталитическое влияние гидроксильных ионов, происходит протонирование высокоактивных ион-радикалов и превращение последних в малоактивные.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bin A.K. // Ozone: Sci. Eng. 2006. Vol. 28. P. 67.
2. Gardini D., Vaitati A., Canziani R. // Ibid. 2013. Vol. 34. P. 233.
3. Матросов В.И., Каушанов С.А., Степанов А.М., Трегубов Б.А. // Журн. прикл. хим. 1975. Т. 48. № 8. С. 1838.
4. Bader H., Hoigne J. // Water. Res. 1981. Vol. 15. P. 449.
5. Мунтер Р.Р., Миккал В.Я., Сийде Э.К. // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 5. P. 409.
6. Лунин В.В., Карягин Н.В., Ткаченко С.Н., Самойлович В.Г. Применение и получение озона. М., 2006. С. 103.
7. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М., 1998. С. 32.
8. Морозов П.А. Автореф. канд. дис. М., 2009.
9. Staehelin R., Buhler R., Hoigne J. // J. Phys.Chem. 1984. Vol. 88. P. 5999.
10. Tomigasu H., Fukutomi H., Gordon G. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. P. 2962.
11. Lovato H., Martin C., Cassano A. // J. Chem. Engineer. 2009. Vol. 146. P. 486.
12. Игнатьев А.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2010.
13. Kuosa M., Laari A., Kallas J. // Ozone Sci. Eng. 2004. Vol. 26. P. 277.
14. Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Encinar J.M. // Ozone Sci. Eng. 2001. Vol. 21. P. 219.
15. Roth J.A., Sullivan D.E. // Ind. Eng. Fundam. 1981. Vol. 20. P. 137.
16. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. // Вестн. Моск.ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. P. 286.
17. Крылова Л.Н., Панин В.В., Селиверстов А.Р. // Мат-лы XXVIII Всерос. сем. «Озон и другие экологически чистые окислители». М., 2006. С. 47.

18. Ершов П.А., Морозов П.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 8. С. 1457.
19. Морозов П.А., Ершов П.А. // Журн. прикл. хим. 2008. Т. 81. № 11. С. 1777.
20. Меркулова В.П., Ловчиков В.С., Ивановский М.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1971. Т. 14. № 6. С. 818.
21. Lin J., Nakajima T. // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 62. P. 161.
22. Sotelo J., Benitez F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26. P. 29.
23. Sehested K., Corfitzen H., Holeman J. // Env. Sci. Tech. 1991. Vol. 25. P. 1589.
24. Попович М.П., Егорова Г.В., Филиппов Ю.В. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 2. С. 273.
25. Sehested K., Corfitzen H., Holeman J. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P. 2667.
26. Mizuno T., Tsuno H., Yamada H. // Ozone. Sci. Eng. 2007. Vol. 29. P. 55.
27. Bin A.K. // Ozone. Sci. Eng. 2013. Vol. 35. P. 3.

Поступила в редакцию 13.11.14

## OZONE SOLUBILITY IN WATER

G.V. Egorova, V.A. Voblikova, L.V. Sabitova, I.S. Tkachenko, S.N. Tkachenko, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

**Certain ratios of ozone solubility  $R_t$  at pH under values ranging from 0.1 to 11 were defined. The value of  $R_t$  in the range pH from 2 to 6 made  $0.3 \pm 0.1$ . Decrease of  $R_t$  outside the specified range is associated with the decay of ozone. The mechanisms of ozone decomposition in alkaline and acidic media were analyzed. Ozone solutions in acidic media are more resistant.**

**Key words:** ozone, solubility, Henry ratio, mechanism, ion-radicals.

**Сведения об авторах:** Егорова Галина Викторовна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, доцент, канд. хим. наук (egorova@kge.msu.ru); Вобликова Валентина Андреевна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, доцент, канд. хим. наук (vob@kge.msu.ru); Сабитова Людмила Вячелавовна – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (Lsab@kge.msu.ru); Ткаченко Илья Сергеевич – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук (timis@timis.ru); Ткаченко Сергей Николаевич – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (timis@timis.ru); Лунин Валерий Васильевич – декан химического факультета МГУ, академик РАН, профессор (vvlunin@kge.msu.ru).