

Нго Куен Куи, Е. А. Кияненко, Л. Р. Зайнуллина,
А. А. Петухов, Е. И. Григорьев

ИЗМЕНЕНИЕ pH ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ОЗОНИРОВАНИЯ

Ключевые слова: озон, pH, дистиллированная вода.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния концентрации озона, подаваемого в реактор на показатель pH дистиллированной воды. Показано, что при постоянном расходе кислорода pH реакционной смеси увеличивается с увеличением концентрации озона. Скорость увеличения pH прямо пропорционально концентрации озона при его содержании не превышает 0,3 ммоль/л. Т.е. его взаимодействие с водой в интервале концентрации от 0 до 0,3 ммоль/л имеет первый частный порядок по озону. При повышении содержания озона в озono-кислородной смеси более 0,3 ммоль/л порядок реакции по нему изменяется на нулевой, pH воды при этом не изменяется с увеличением концентрации озона подаваемого в реактор и зависит только от содержания в растворе комплекса воды с озоном.

Keywords: ozone, pH, distilled water.

The paper presented the experimental results of the influence of ozone concentration that supplied the reactor on the pH of distilled water. It is shown that at a constant oxygen consumption pH of the reaction mixture increases with increasing ozone concentration. The rate of pH increase is directly proportional to the ozone concentration when ozone concentration doesn't exceed 0.3 mmol / l. This means that, its reaction with water in the concentration range from 0 to 0.3 mmol/l has the first order in particular ozone. With increasing ozone concentration in the ozone-oxygen mixture more than 0.3 mmol/l, the reaction order changes to zero and pH of water does not change with increasing ozone concentration that supplied the reactor and depends only on the content of the water-ozone complex in the solution.

Введение

На сегодняшний день в нефтехимической промышленности, а также в области охраны окружающей среды все шире используются электронно-ионные технологии, к которым относится и озонная технология – использование весьма активного окислителя озона [1].

Впервые озон обнаружил в 1785 году голландский физик М. Ван Марум, когда пропускал через воздух электрические искры. Озон (O₃) является аллотропной модификацией кислорода, которая может существовать во всех трех агрегатных состояниях, едва ли не единственный пример подобного рода [2,3].

При нормальных условиях озон представляет собой голубой газ с резким запахом. Озон является сильным окислителем. Он обладает способностью разрушать в водных растворах при нормальной температуре многие органические вещества и примеси. Посредством этого преимущества, озон играет важную роль в области очистки нефтехимических сточных вод. Многие опыты в практике показывали, что озонирование является эффективным и перспективным методом очистки нефтехимических сточных вод от загрязнителей. Использование озона позволяет значительно снизить нагрузку по органическим загрязнениям до уровня, соответствующего нормам выпуска в окружающую среду [4-8]. Показано, что после озонирования содержание загрязнителей снижается на 88,5%, pH реакционной смеси уменьшается от 12,8 до 2,2, за счет образования CO₂ и органических кислот таких как, например, муравьиная, бензойная и других в зависимости от природы исходного загрязнителя [4].

Полученные и опубликованные ранее нами результаты [4] по характеру изменения показателя pH среды в ходе озонирования были выполнены по методике предварительного отбора проб реакционной массы, т.е. после выдерживания ее в открытом сосуде, стаканчике для измерений с использованием электродов pH-метра, не менее 10 мин.

В процессе отработки методики изучения характера изменения величины pH среды в условиях непрерывного ее контроля с использованием электрода, помещенного непосредственно в реактор озонирования, нами было обнаружено, что при небольшом содержании органического загрязнителя в воде показатель ее кислотности сначала увеличивается до значения pH = 14 ÷ 15. После этого в условиях продолжающейся подачи озono-кислородной смеси, уменьшается до значения 2 ÷ 6.

Поэтому целью настоящего исследования стало изучение влияния количества подаваемого озона на величину pH дистиллированной воды в условиях постоянной скорости подачи озono-кислородной смеси в реактор.

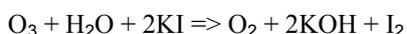
Экспериментальная часть

Объектом исследования служила дистиллированная вода, pH которой соответствовало значению 7.2. Эксперименты по изучению влияния количества подаваемого озона на pH воды были проведены при температуре 20°C в барботажном реакторе окисления, оборудованном пористой стеклянной пластиной, для распыления подаваемой озono-кислородной смеси, термометром и пробоотборником. Верхняя часть реактора была выполнена в форме обеспечивающей надежной разрушение пены образующейся при барботаже озono-кислородной смеси. Для каждого опыта

использовали 50 мл дистиллированной воды. pH реакционной смеси контролировали с помощью pH-метр-кондуктометра PP-20 Sartorius, электрод которого был погружен в жидкую фазу реактора.

Изучение влияния количества подаваемого озона на величину pH водной среды проводили при постоянной объемной скорости подачи озono-кислородной смеси, равной 200 ч^{-1} . Концентрацию озона в озono-кислородной смеси устанавливали с помощью лабораторного автотрансформатора, изменением напряжения электрического тока, подаваемого на озонатор.

Каждый опыт проводили до постоянного значения pH жидкой фазы реактора после выключения озонатора при условии подачи кислорода, не содержащего озона. Для разрушения озона, выходящего из реактора использовали 0.1 моль/л раствора KI с насыщенным раствором крахмала. Озон в этом случае разрушался, вытесняя йод из йодида калия по следующей реакции:



Обсуждение результатов

Результаты исследования влияния озона на pH дистиллированной воды представлены на рис. 1.

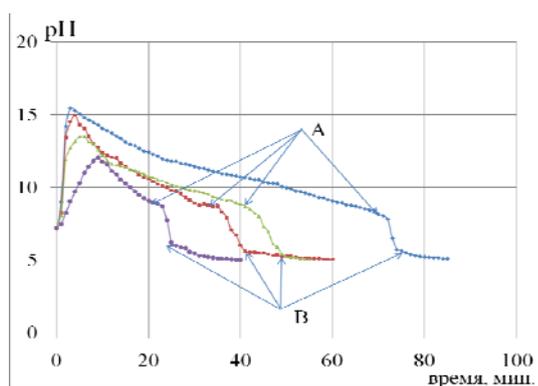


Рис. 1 - Зависимость pH дистиллированной воды от количества подаваемого озона по времени озонирования. Температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$, расход озono-кислородной смеси 200 ч^{-1} . Содержание озона в озono-кислородной смеси, ммоль/л: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3, 4 – 0.4; А – момент выключения озонатора; В – момент $[\text{O}_3] = 0$

Из результатов исследования, представленных на рис.1 видно, что при барботировании газообразной озono-кислородной смеси через слой дистиллированной воды показатель величины ее pH первоначально резко увеличивается и затем снижается. Как видно из рис. 2 первоначальное изменение величины pH в условиях проведенных экспериментов наблюдалось в пределах ΔpH от 4,8 до 8,3. Т.е. произошло изменение характера среды дистиллированной воды от нейтральной ($\text{pH}=7,2$) до сильно щелочной ($\text{pH}=12\div 15,3$) с формированием точки характеризующей максимальную щелочность среды. После достижения величины максимальной щелочности среды начинается постепенное ее

уменьшение. pH среды на этом этапе изменяется со значений $12\div 15,3$ до $9\div 8,5$. Т.е. показатель ее щелочности уменьшается до показателя в точке А (см. рис.1), которая по показателю значения pH была выбрана нами произвольно. Выключение озонатора (см. рис.1, точка А) и сопровождающееся при этом резкое уменьшение содержания озона в озono-кислородной смеси также приводит к резкому уменьшению показателя pH воды в реакторе. На этом этапе происходит резкое повышение кислотности среды до величины порядка $5 \div 3$. Этот период имеет практически одинаковую длительность для всех кривых и связан с изменением концентрации озона в озono-кислородном потоке от заданного значения до отсутствия озона. Для всех кривых изменения pH среды можно выделить три общие характерные зоны. I – зона, связанная с пропуском через дистиллированную воду газообразной озono-кислородной смеси. В этой зоне озон растворяется, разлагается в воде и происходит отгонка (отдувка) значительной части растворенного в воде озона. II – зона связана с разложением и отдувкой растворенного в воде озono-кислородной газовой смеси, содержащей постоянно уменьшающееся количество озона в связи с выключением из работы озонатора. В этой зоне происходит скачкообразное увеличение кислотности среды. III – зона характеризуется в газовом потоке озона. Именно в этой зоне стабилизируется окончательно кислый характер воды за счет окончательной отдувки из воды растворенного в ней озона.

Как видно из полученных нами результатов проведенного исследования, при барботировании через слой воды озono-кислородной газовой смеси нейтральная среда исходной дистиллированной воды практически мгновенно превращается в сильно щелочную. И пока в барботируемом потоке газа будет присутствовать озон характер водной среды будет сильно щелочным.

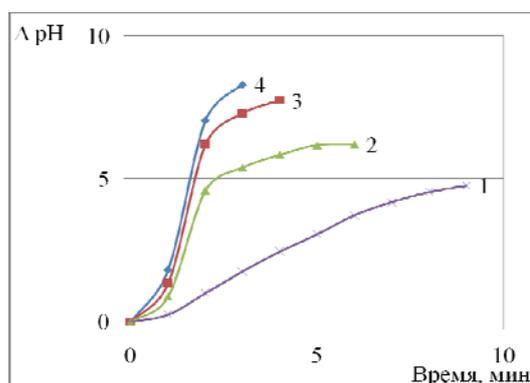
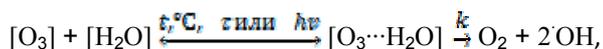


Рис. 2 - Зависимость изменения pH дистиллированной воды от количества подаваемого озона по времени озонирования. Температура $20\pm 1^\circ\text{C}$, расход озono-кислородной смеси 200 ч^{-1} . Содержание озона в озono-кислородной смеси, ммоль/л: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3, 4 – 0.4

В литературе приводится информация [9], что под действием на озон как теплового так и фото облучения могут наблюдаться процессы, в результатах которых образуется радикал $\cdot\text{OH}$



где: τ - время, k - скорость реакции.

Для выяснения влияния концентрации озона на pH воды построили график зависимости изменения pH по времени. На рис. 2 видно, что изменение pH воды увеличивается при увеличении концентрации озона. Это явление подчиняется законом Генри для слабо растворимых газов, что растворимость озона в воде возрастает с увеличением концентрации озона в газовой фазе, подмешиваемой в воду [1]. Таким образом, содержание образуемого радикала $\cdot\text{OH}$ возрастает и благодаря этому, pH реакционной смеси увеличивается [10].

Далее построили график зависимости скорости увеличения pH и концентрации подаваемого озона в реактор.

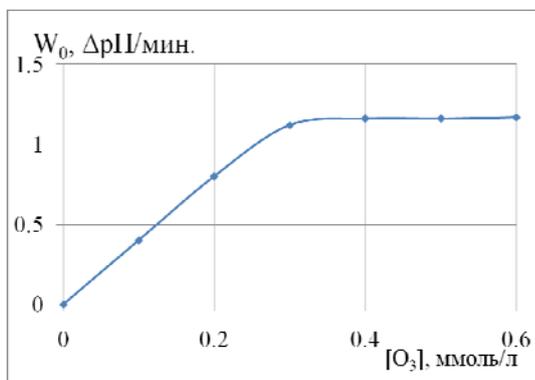


Рис. 3 - Зависимость начальной скорости W_0 изменения pH дистиллированной воды от количества подаваемого озона по времени озонирования. Температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$, расход озono-кислородной смеси 200 ч^{-1} . Содержание озона в озono-кислородной смеси, ммоль/л: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3 – 0.3, 4 – 0.4

Из результатов исследования представленных на рис. 3 видно, что при небольшой концентрации озона скорость изменения ΔpH воды прямо пропорциональна количеству подаваемого

озона. Т.е. его взаимодействие с водой в интервале концентрации от 0 до 0,3 ммоль/л имеет первый частный порядок по озону. Кроме того характер наблюдаемой зависимости в исследуемом интервале концентрации озона позволяет также сделать вывод, что растворимость комплексного соединения озона с водой подчиняется закону Генри.

При повышении содержания озона в озono-кислородной смеси более 0,3 ммоль/л порядок реакции по нему изменяется на нулевой. pH воды при этом не изменяется с увеличением концентрации озона подаваемого в реактор и зависит только от содержания в растворе комплекса воды с озонem, вероятно, имеющего в этих условиях ограниченную растворимость.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что растворение озона в воде обусловлено изменением pH раствора, которое можно объяснить образованием комплекса $[\text{O}_3\cdots\text{H}_2\text{O}]$. Образующийся комплекс имеет ограниченную растворимость в воде, имеющую значение при 20°C равное $-\ln C = \text{pH}_{\text{раствора}}$.

Литература

1. В.В. Луин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко, *Физическая химия озона*. Изд-во Московского университета, 1998, 481с.;
2. А.М. Ивлеева, С.В. Образцов, А.А. Орлов, *Современные методы очистки воды*. Томский политехнический университет, Томск, 2010, 78 с.;
3. Е.И. Григорьев, Н.Н. Шишкина, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 21, 99-101 (2012);
4. Нго Куен Куи, Е.И. Григорьев, Е.А. Кияненко, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 247-250 (2013);
5. Дао Линь Тхи Тху, Григорьева Т.В., Десятяров Р.М., Нго Куен Куи, Якушева О.И., Никонорова В.Н., Ильинская О.Н., *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 158-161 (2013);
6. Л.А. Петухова. дисс. канд. техн. наук, КНИТУ, Казань, 2011, 140 с.;
7. J.M. Susan, H.R. Simon, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 4 (1994);
8. F. Shaukat, M. Mohammed, *Environmental Technology*, **12**, 2, 147-159 (1991).
9. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, *Озон и его реакции с органическими соединениями*. Наука, Москва, 1974, 364 с.;
10. N.O. Nilvebrant, M.B. Jansson, *STFI-PACKFORSK* (Stockholm, Sweden, December 2005). Stockholm, 2005, № 197, 53 p.

© Нго Куен Куи – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, quyenkazan@gmail.com; Е. А. Кияненко – канд. техн. наук, научно-технологический центр ОАО «Нижнекамскнефтехим», kiyanenko.lena@yandex.ru; Л. Р. Зайнуллина - магистрант КНИТУ; А.А. Петухов – д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, Petukhov-AA@yandex.ru; Е. И. Григорьев – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, grigoriev@kstu.ru.