

Введение Озонирование является эффективным и перспективным методом очистки нефтехимических сточных вод от загрязнителей. В нормальных условиях озон легко разлагается и разрушает в водных растворах многие органические вещества и примеси. Благодаря этому преимуществу, озон оказался исключительно хорошим средством для обеззараживания питьевой воды, очистки промышленных сточных вод и выбросов в атмосферу от вредных примесей, таких как тетраэтилсвинца, фенолов, цианидов и т.д. [1].

Эффективность очистки сточных вод методом озонирования во многом зависит от растворимости озона в воде. На растворимость озона влияют многие факторы, такие как pH, температура, давление, содержание в воде растворимых веществ, концентрация озона в озono-кислородной смеси (ОКС) и др. Полученные и опубликованные ранее нами результаты [2] 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 органических загрязнений в воде показатель ее кислотности сначала увеличивается до значения $\text{pH} = 14 \div 15$. После этого в условиях продолжающейся подачи ОКС, уменьшается до значения $2 \div 6$. Были опубликованы результаты исследования зависимости pH реакционной массы от концентрации подаваемого озона в реактор в процессе озонирования. Было показано, что при постоянном расходе кислорода pH реакционной смеси увеличивается с увеличением концентрации озона. Порядок реакции образования комплекса озона с водой по озону имеет сложный характер, изменяясь с первого до нулевого при повышении содержания O_3 в ОКС более $0,3$ ммоль/л [3]. В рамках настоящей работы было рассмотрено влияние объемной скорости подачи ОКС в реактор на величину pH дистиллированной воды в условиях постоянной концентрации озона. Экспериментальная часть Объектом исследования служила дистиллированная вода, pH которой соответствовало значению 7,2. Эксперименты по изучению влияния расхода ОКС на величину pH дистиллированной воды были проведены при температуре 20°C в барботажном реакторе окисления, оборудованном пористой стеклянной пластиной, для распыления подаваемой газовой смеси, термометром и пробоотборником. Верхняя часть реактора была выполнена в форме обеспечивающей надежного разрушение пены, образующейся при барботаже ОКС. Для каждого опыта использовали 50 мл дистиллированной воды. В течение первых пяти минут через слой воды пропускали только кислород. И затем пропускали ОКС при разных ее объемных расходах. pH реакционной смеси контролировали с помощью pH-метр-кондуктометра PP-20 Sartorius, электрод которого был погружен в жидкую фазу

реактора. Изучение влияние расхода ОКС в реактор на величину рН дистиллированной воды проводили при постоянной концентрации озона, равной 0,3 ммоль/л. После выключения озонатора каждый опыт проводили до постоянного значения рН жидкой фазы реактора. Для разрушения озона, выходящего из реактора использовали раствор KI концентрацией 0,1 моль/л, в качестве индикатора использовали крахмал. Озон в этом случае разрушался, вытесняя йод из йодида калия по следующей реакции: $O_3 + H_2O + 2KI \Rightarrow O_2 + 2KOH + I_2$ Обсуждение результатов Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1. Как видно из полученных нами результатов проведенного исследования, при барботировании через слой воды ОКС нейтральная среда исходной дистиллированной воды практически мгновенно превращается в сильно щелочную. Рис. 1 - Зависимость рН дистиллированной воды от скорости подачи озono-кислородной смеси по времени озонирования. Температура 20 ± 1 оС, концентрация озона 0,3 ммоль/л., расход озono-кислородной смеси, ч-1: 1 - 100; 2 - 200; 3 - 300; 4 - 400; 5 - 500 Изменение рН происходит для всех расходов ОКС в четыре стадии. Первая стадия, связана с продувкой через слой дистиллированной воды кислорода. На этом этапе показатель рН не изменялся. Вторая стадия, связана с продувкой через слой дистиллированной воды газообразной ОКС. На этой стадии озон растворяется, разлагается в воде и происходит отгонка значительной части растворенного в воде озона. Третья стадия, связана с разложением и отдувкой растворенного в воде ОКС, сопровождается постоянно уменьшением количества озона в связи с выключением озонатора. На этой стадии для случаев больших расходов подачи ОКС происходит скачкообразное увеличение кислотности среды. Четвертая стадия, характеризуется постоянным и одинаковым значением рН для всех опытов Из результатов исследования, представленных на рис.1 видно, что при продувке через слой дистиллированной воды кислорода показатель величины ее рН не изменялся. При барботировании газообразной ОКС рН первоначально резко увеличивается до $11,2 \pm 15,8$ и затем снижается до $6,6 \pm 4,9$ после 35 мин. В литературе приводится информация, что при продувке через слой дистиллированной воды могут наблюдаться различные процессы, в результатах которых образуются различные кислородосодержащие анионы, катионы, радикалы и анионы-радикалы, а также протоны [5-8]: $O_3 + H_2O \rightarrow 2 OH\cdot + O_2$ $O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow OH\cdot + O_2 + O_2^-$ $O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$ Возможно, также образование протонированной формы озона [5]: $O_3 + H_2O \rightleftharpoons [O_3\cdot\cdot\cdot H_2O] \rightleftharpoons HO_3^+ + OH^-$, где: k, k1, k2 - константы скорости реакции. Количественное соотношение образовавшихся соединений и определяет рН среды. Быстро увеличение рН среды на втором участке графика рис. 1 возможно в случаи протекания следующей реакции: $O_3 + H_2O \rightarrow 2 OH\cdot + O_2$ Возможен также унос протонированного озона из реактора с газовым потоком, что приводит к увеличению концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, к увеличению рН.

О возможном протекании указанного процесса свидетельствует понижение pH воды во втором реакторе, поставленном последовательно за первым ($\Delta pH = 4,7$). Об образовании комплексов воды с озоном указывается в [4], посвященной квантово-химическому исследованию электронной и геометрической структуры молекулярного комплекса $O_3 - H_2O$ в рамках неэмпирического метода расчета. Показано, что при растворении озон в воде образуются комплексы типа a, b, c: Рис. 2 - Три типа комплексов озона с водой По данным результатов [4]., комплекс a характеризуется наибольшей энтропией в ряду $S_a > S_b > S_c$. Поэтому, предположительно, в газовой фазе с наибольшей вероятностью должен образовываться молекулярный комплекс $O_3 - H_2O$ со структурой типа a (рис. 2). Постепенное снижение значения pH объясняется образованием перекиси водорода, водный раствор которой имеет слабо кислую среду [5]: $O_3 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$ Этот вывод подтверждается результатами экспериментов, представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, после выключения озонатора pH дистиллированной воды постепенно снижался до 4,9. С целью подтверждения вывода об образовании перекиси водорода в реакционной массе была подвергнута анализу на содержание активного кислорода методом титрования тиосульфатом натрия $Na_2S_2O_3$. В результате анализа было установлено наличие в растворе перекиси водорода в количестве 0,5% масс. Дополнительно наличие перекиси водорода было подтверждено записью дифференциального Уф-спектра в области $\lambda = 230 \div 250$ нм. Кроме того, наличие в воде подвергнутой обработке озоном перекиси водорода указывается в [9]. Возможен также изменение pH за счет капельного уноса озона, его протонированной формы, пероксида водорода, воды и др. На рис. 3 представлен характер изменения величин pH воды от продолжительности эксперимента. Видно, что первоначальное изменение величины pH наблюдалось в пределах ΔpH от 3,4 до 8,6. Т.е. произошло изменение характера среды воды от нейтральной ($pH=7,2$) до сильно щелочной ($pH=11,2 - 15,8$). После достижения Рис. 3 - Зависимость изменения pH дистиллированной воды от скорости подачи озono-кислородной смеси по времени озонирования. Температура 20 ± 1 °C, концентрация озона 0,3 ммоль/л., расход озono-кислородной смеси, ч-1: 1 - 100; 2 - 200; 3 - 300; 4 - 400; 5 - 500 ния величины максимальной щелочности среды наблюдается постепенное ее уменьшение. pH среды на этом этапе изменяется со значений 11,2 - 15,8 до 8,3 - 11,7. Выключение озонатора (см. рис.2, точка A) и сопровождающееся при этом резкое уменьшение содержания озона в ОКС также приводит к резкому уменьшению показателя pH воды в реакторе. В случаях значительной объемной скорости подачи ОКС наблюдается резкое повышение кислотности среды до величины порядка 5,6 - 4,9, характерное для водных растворов пероксида водорода. Для выяснения влияния объемной скорости подачи ОКС на pH воды построили график зависимости изменения pH от времени. Из результатов, представленных на рис. 3, видно, что изменение pH воды увеличивается при

увеличении объемной скорости подачи ОКС. Обработка результатов, представленных на рис. 3 в координат $W_0 = f(V_{об})$ (рис. 4) позволило выделить 2 области режима объемной скорости подачи ОКС - диффузионную и кинетическую. Рис. 4 - Зависимость начальной скорости W_0 изменения рН дистиллированной воды от скорости подачи озono-кислородной смеси по времени озонирования. Температура $20 \pm 1\text{оС}$, концентрация озона 0,3 ммоль/л., расход озono-кислородной смеси, ч-1: 1 - 100; 2 - 200; 3 - 300; 4 - 400; 5 - 500

Диффузионная область характеризуется диффузионными ограничениями перехода озона в водный раствор ($[O_3 \bullet \bullet \bullet H_2O]$) и соответствует меньшему перепаду ΔpH на участке 2 рис.1. Участок за пределами (см. рис. 4) соответствует кинетической области, на которой переход озона в водный раствор ограничивается константы k . На этом участке рис. 4 наблюдается максимум изменения показателя рН воды при увеличении объемной скорости подачи ОКС. Именно этим объясняется незначительная разница в этой области изменения величины рН.[5]. Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлено, что при пропускании ОКС через дистиллированную воду наблюдается три стадии взаимодействия O_3 с водой, каждая из которых характеризуется определенными значениями изменения рН. Величина ΔpH зависит от интенсивности объемной подачи ОКС при постоянной концентрации озона в газовом потоке. Максимальная величина ΔpH наблюдается при кинетическом режиме растворения озона в воде. В независимости от объемной скорости подачи ОКС после выключения озонатора рН среды достигает значений 5,5 - 4,9, что характерно для водных растворов пероксида водорода.