

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ РАСТВОРОВ
ХЛОРИДОВ В БАРБОТАЖНОМ РЕАКТОРЕ

© 2020 г. А. В. Леванов^{а,*}, О. Я. Исайкина^а, В. В. Лунин^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 19.02.2019 г.

Определены кинетические закономерности выделения молекулярного хлора Cl_2 при озонировании растворов хлорида натрия с различной кислотностью. Предложен механизм и построена математическая модель кинетики взаимодействия озона с хлорид-ионом в водном растворе в проточном барботажном реакторе в стационарном режиме. Модель справедлива для обычных условий озонирования, при отсутствии факторов инициирования радикальных реакций ($\text{pH} \lesssim 8$). Правильность механизма и модели подтверждена совпадением экспериментальных и расчетных зависимостей скорости выделения хлора от pH реакционного раствора.

Ключевые слова: озон, хлорид-ион, молекулярный хлор, барботажный реактор, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453719120161

Реакция озона с хлорид-ионами в водном растворе — это сложный химический процесс, основными продуктами которого, в зависимости от условий осуществления, являются молекулярный хлор Cl_2 и хлорат-ион ClO_3^- [1–6]. Направление его протекания определяется рядом факторов, важнейший из которых — показатель pH (кислотность или основность) реакционного раствора. Настоящая работа посвящена построению математической модели кинетики образования продуктов реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq.})$ в проточном барботажном реакторе, выяснению влияния pH на этот процесс, и, в частности, определению условий, при которых возможно выделение в газовую фазу молекулярного хлора. Для проверки правильности модели, результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными по скорости выделения хлора при озонировании растворов 1 М NaCl или $\text{NaCl} + \text{HCl}$ с различной кислотностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на установке, аналогичной описанной в работах [1, 7]. Взаимодействие между озоном и хлорид-ионами осуществляли в барботажном реакторе при комнатной температуре (см. схему на рис. 1). В него помещали 170–200 мл раствора NaCl или $\text{NaCl} + \text{HCl}$,

причем во всех экспериментах ионная сила (I) и концентрация хлорид-иона равны 1 М. Исходные газы подавались в раствор со скоростью $v = 21$ л/ч (ст. у.) через фильтр из пористого стекла, впаянный в дно реактора. Благодаря этому, газовый поток распадался на большое количество мелких пузырьков, и эффективно контактировал с жидкостью. Раствор располагался над фильтром, высота столба жидкости составляла около 35 см. Озон получали в озонаторе барьерного разряда из особо чистого газообразного кислорода. Концентрацию O_3 в газовой смеси ($C^\circ(\text{O}_3)$) измеряли на входе в реактор с помощью фотометрического озонометра “Медозон 254/5”.

Для приготовления реакционных растворов использовали однократно дистиллированную воду, хлорид натрия “х.ч.”, хлористоводородную кислоту “х.ч.” или “ос.ч.”, натрий фосфорнокислый 2-замещенный 12-водный $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ “х.ч.”, натрий фосфорнокислый 1-замещенный 2-водный $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “ч.д.а.”. pH растворов NaCl регулировали с помощью фосфатных буферных растворов; общая концентрация фосфатов в реакционном растворе составляла 1/15 М. pH измеряли с помощью pH -метра-иономера “Эксперт-001” со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7 непосредственно в

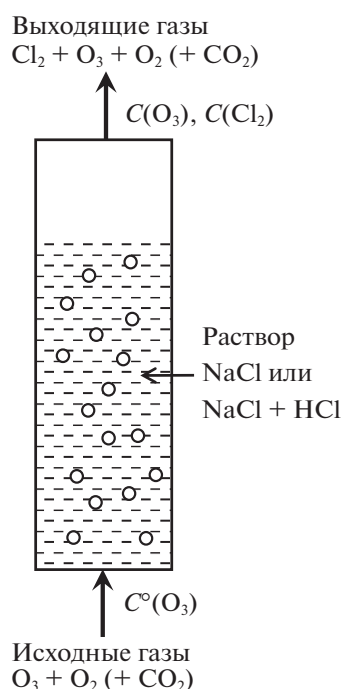


Рис. 1. Схема барботажного реактора.

ходе озонирования. В растворах, содержащих HCl с исходной концентрацией $C(\text{HCl}) \geq 0.01 \text{ M}$, pH не измеряли, а оценивали по формуле $\text{pH} = -\lg C(\text{HCl})$.

Единственным газообразным продуктом реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ при различных условиях ее проведения является молекулярный хлор Cl_2 [1, 3–6]. Его определяли в выходящих из реактора газах методом фотометрической иодометрии с предварительной термической деструкцией озона [8]. Важным преимуществом метода является высокая чувствительность. Газы пропускали через кварцевую трубку, помещенную в печь. Ее температура в большинстве экспериментов ($\sim 600^\circ\text{C}$) подобрана таким образом, что O_3 практически полностью разлагался, а концентрация Cl_2 оставалась неизменной. Затем газовую смесь направляли в ловушку, заполненную 100 мл водного раствора 50 г/л KI. В ловушке хлор количественно переходил в трийодид-ион по реакции $\text{Cl}_2 + 3\text{I}^- = \text{I}_3^- + 2\text{Cl}^-$. Из нее периодически отбирали пробы раствора, в которых на фотометре КФК-3 регистрировали оптическую плотность I_3^- при длинах волн 350 или 450 нм; после измерений пробы возвращали обратно в ловушку. Количество трийодид-иона, $n(\text{I}_3^-)$, находили с помощью предварительно построенных градуировочных графиков. Скорость выделения хлора, $r(\text{Cl}_2)$, определяли по

тангенсу угла наклона конечного линейного участка зависимости $n(\text{I}_3^-)$ от времени,

$$r(\text{Cl}_2) \equiv \frac{1}{V_L} \frac{dn(\text{Cl}_2)}{dt} = \frac{1}{V_L} \frac{\Delta n(\text{I}_3^-)}{\Delta t}.$$

где V_L – объем раствора в реакторе.

Неизменность концентрации Cl_2 после прохождения через печь контролировали путем измерений в газовых смесях с известным содержанием хлора. В зависимости от конструкции печи, в ряде экспериментов, для удаления O_3 из газового потока требовались достаточно высокие температуры ($740\text{--}860^\circ\text{C}$), при которых концентрация Cl_2 уменьшалась. В этих случаях, измеренные значения скорости выделения хлора умножали на специально определенный поправочный коэффициент, учитывающий частичное исчезновение Cl_2 в печи. Подробное обсуждение особенностей описанного метода см. в работе [8].

Предел обнаружения Cl_2 установлен при проведении “холостых” экспериментов с пустым реактором, в условиях, аналогичных реальным опытам. Он имеет значения менее $0.02 \text{ мкмоль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. В настоящей работе обсуждаются также результаты экспериментов [4], выполненных по аналогичной методике, где для подкисления раствора NaCl в исходную газовую смесь прибавляли диоксид углерода; общая скорость потока газов составляла 22 л/ч (ст. у.). При определении скорости выделения хлора, в поглотительный раствор иодида калия добавляли NaHCO_3 в концентрации 0.01 M, предел измерения $r(\text{Cl}_2)$ хлора составлял менее 0.1.

Температура равна 24°C в экспериментах с растворами NaCl + HCl, и $20\text{--}22^\circ\text{C}$ в остальных экспериментах.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Интересно, что выделение хлора удается детектировать даже из растворов с pH 7. При изменении pH в сторону кислых растворов, скорость выделения хлора существенно возрастает. Кинетические закономерности табл. 1 могут быть полностью и на количественном уровне объяснены на основе механизма сложной реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$, как показано ниже.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

Механизм взаимодействия озона с хлорид-ионом и значения констант скорости и равновесия. В системе “озон – хлорид-ион в водном растворе”, при отсутствии факторов инициирования радикальных реакций (в частности, если реакционный раствор не слишком щелочной, $\text{pH} < 8.5$), окисление хлорид-иона происходит по механиз-

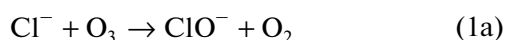
Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по определению скорости выделения хлора

Состав раствора	V_L , мл	$C^{\circ}(\text{O}_3)$, г/м ³	рН нач.	рН кон.	$r(\text{Cl}_2)$, мкмоль л ⁻¹ мин ⁻¹
1М NaCl (50 об.% CO ₂)	170	37	3.9	5.1	7.59 (*)
1М NaCl (50 об.% CO ₂)	170	33	3.9	5.0	7.55 (*)
1М NaCl (50 об.% CO ₂)	170	4	3.9	4.3	1.38 (*)
1М NaCl (50 об.% CO ₂)	170	24	3.9	4.9	5.18 (*)
1М NaCl (50 об.% CO ₂)	170	13	4.2	4.9	4.59 (*)
1М NaCl (50 об.% CO ₂)	170	18	3.9	4.8	4.27 (*)
1М NaCl (18 об.% CO ₂)	170	18	4.1	5.1	3.04 (*)
1М NaCl (8 об.% CO ₂)	170	18	4.3	5.5	1.79 (*)
1М NaCl + 0.067М NaH ₂ PO ₄	170	66.5	4.0	4.8	12.09
1М NaCl + 0.04М NaH ₂ PO ₄ + 0.03М Na ₂ HPO ₄	170	66	6.3	6.3	0.11
1М NaCl + 0.026М NaH ₂ PO ₄ + 0.041М Na ₂ HPO ₄	170	66	7.0	7.0	0.01 (**)
1М NaCl + 0.026М NaH ₂ PO ₄ + 0.041М Na ₂ HPO ₄	170	67	6.4	6.5	0.04 (**)
1М NaCl + 0.05М NaH ₂ PO ₄ + 0.017М Na ₂ HPO ₄	170	67	5.9	5.9	0.43
1М NaCl + 0.046М NaH ₂ PO ₄ + 0.021М Na ₂ HPO ₄	170	67	5.9	5.9	0.43
1М NaCl + 0.059М NaH ₂ PO ₄ + 0.008М Na ₂ HPO ₄	170	67	5.5	5.6	2.57
1М NaCl + 0.066М NaH ₂ PO ₄ + 0.001М Na ₂ HPO ₄	170	67	4.8	5.1	10.29
0.99М NaCl + 0.001М HCl	172	10.2	2.94	3.87	5.67
0.99М NaCl + 0.01М HCl	180	10	2		6.03
0.99М NaCl + 0.01М HCl	200	10.4	2		5.03
0.9М NaCl + 0.1М HCl	183	10	1		10.41
0.9М NaCl + 0.1М HCl	184	10.2	1		10.21
0.7М NaCl + 0.3М HCl	177	10.2	0.5		20.62
0.6М NaCl + 0.4М HCl	181	10.2	0.4		24.60
0.5М NaCl + 0.5М HCl	179	10	0.3		27.74
0.3М NaCl + 0.7М HCl	180	10.2	0.15		37.55
0.2М NaCl + 0.8М HCl	177	10.2	0.1		38.36
1М HCl	178	9.9	0		40.55
1М HCl	181	10	0		38.82

(*) данные получены при выполнении работы [4]. В первом столбце в скобках указана концентрация CO₂ в исходной смеси газов.

(**) Приведенные величины являются разностью между наблюдаемым значением скорости выделения хлора и пределом обнаружения.

му переноса атома кислорода от молекулы O₃ к иону Cl⁻; окислением Cl⁻ за счет реакций свободных радикалов можно пренебречь. Первичная стадия является сложной реакцией и описывается уравнениями

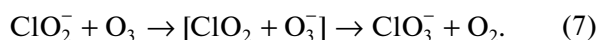
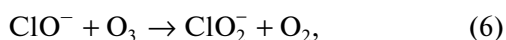
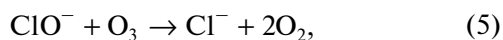
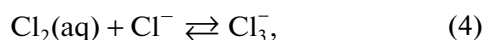


в щелочной и нейтральной среде,



в кислой среде [6]. Вторичные реакции представляют собой быстрые обратимые процессы протонирования – депротонирования продуктов первичной стадии, ClO⁻ и HOCl, а также взаимодействие гипохлорит-иона с озоном,





Конечными продуктами взаимодействия O_3 с Cl^- (aq.) являются молекулярный хлор Cl_2 или хлорат-ион ClO_3^- , при этом некоторая часть молекулярного хлора существует в форме трихлорид-иона Cl_3^- , вследствие равновесия (4).

Первичная стадия (1) катализируется ионами H^+ , и ее константа скорости определяется выражением [7]

$$k_1(\text{моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}) = \frac{5.10 \times 10^{10} \exp(-9020/T) + 13.5 \exp(-1120/T) \times 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [\text{H}^+]}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}, \quad (8)$$

при ионной силе реакционного раствора $I = 1 \text{ М}$ (T – температура, К). Константы равновесия (2–3) имеют значения

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]} = 6.121 \times 10^{-6} \times \exp(-1486/T) \text{ М} \quad (I = 1 \text{ М}) \quad [9], \quad (9)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 8 \times 10^{-4} \text{ М}^2 \quad (I = 1 \text{ М}, 25^\circ\text{C}) \quad [10]. \quad (10)$$

Сумма констант скоростей стадий (5), (6) представляется формулой

$$k_5 + 2k_6 = 1.7 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{57000}{8.31T}\right) \quad [11], \quad (11)$$

отношение констант $k_5/k_6 = 3.4$ [11]. Хлорит-ион ClO_2^- образуется в качестве промежуточного вещества при окислении гипохлорита ClO^- озоном, и чрезвычайно активно реагирует с O_3 по реакциям (7) [12, 13] с образованием хлората ClO_3^- , так что скорость образования хлората определяется равенством

$$r(\text{ClO}_3^-) \equiv \frac{d[\text{ClO}_3^-]}{dt} = k_6[\text{ClO}^-][\text{O}_3]. \quad (12)$$

Хлорноватистая кислота HOCl и молекулярный хлор с озоном не взаимодействуют [11, 14].

Для веществ, которые могут переходить в газовую фазу (O_3 , Cl_2 , HOCl), равновесие в процессах растворения – выделения из раствора характеризуется константой Генри. В настоящей работе используется запись закона Генри в виде

$$[X] = H_X C(X),$$

где H_X – истинная константа Генри (безразмерная), $[X]$ и $C(X)$ – концентрации вещества X в реакционном растворе и контактирующем с ним газе, моль/л, в условиях равновесия (которое наблюдались бы при отсутствии химических

реакций с участием X). Значения констант Генри в чистой воде [15]

$$H_{\text{Cl}_2} = (RT/100) \times 8.561 \times 10^{-5} \exp(2081/T), \quad (13)$$

$$H_{\text{HOCl}} = (RT/100) \times 1.680 \times 10^{-6} \exp(5900/T),$$

где $R = 8.3145 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Следует отметить, что константа Генри хлорноватистой кислоты очень велика ($H_{\text{HOCl}} = 2 \times 10^5$ при $20\text{--}25^\circ\text{C}$), так что выделением HOCl в газовую фазу можно полностью пренебречь при всех экспериментальных условиях, реализуемых в настоящей работе. На растворимость озона в значительной степени влияют кинетические факторы, и этот вопрос рассмотрен ниже.

Кинетические уравнения для стационарного режима. Равновесие в обратимых стадиях (2)–(4) устанавливается быстро, и в результате, участники этих равновесий практически свободно переходят друг в друга. Поэтому в нашей реакционной системе вещества ClO^- , HOCl , Cl_2 , Cl_3^- можно рассматривать как различные формы одной субстанции, так называемого *активного хлора*. Образование активного хлора происходит по реакции (1), расхождение – согласно реакциям (5)–(7), а также за счет выделения молекулярного хлора из реакционного раствора в газовую фазу.

Выпишем уравнение материального баланса активного хлора и озона для стационарного режима функционирования реактора. При этом будем считать, что концентрации ионов Cl^- , H^+ , а также рН, в ходе озонирования не изменяются, то есть, являются постоянными параметрами модели. Скорость растворения представим слагаемым $k_L a (H_X C(X) - [X])$, где $k_L a$ – объемный коэффициент массопереноса, одинаковый для всех веществ; скорость выделения из раствора соответственно равна $(-1)k_L a (H_X C(X) - [X])$. Барботажный реактор рассматриваем как реактор идеального перемешивания, содержащий две фа-

зы – жидкую и газообразную. Система уравнений материального баланса имеет вид

$$k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3] = (k_5 + k_6)[\text{ClO}^-][\text{O}_3] + \frac{v}{V_L} C(\text{Cl}_2), \quad (14)$$

$$\frac{v}{V_L} (C^\circ(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)) = k_L a (H_{\text{O}_3} C(\text{O}_3) - [\text{O}_3]), \quad (15)$$

$$k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] = k_L a (H_{\text{O}_3} C(\text{O}_3) - [\text{O}_3]), \quad (16)$$

где $C^\circ(\text{O}_3)$ – концентрация озона в газовой смеси на входе в реактор, $C(\text{O}_3)$ и $C(\text{Cl}_2)$ – озона и хлора в пузырьках газа внутри реактора и в газовом потоке на выходе из реактора, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{ClO}^-]$, $[\text{O}_3]$ и $[\text{Cl}_2]$ – концентрации в реакционном растворе. Величина

$$k_{\text{O}_3} \equiv k_1[\text{Cl}^-] + (k_5 + k_6)[\text{ClO}^-] + k_{\text{dec}}$$

представляет собой эффективную константу скорости гибели озона в реакционном растворе, k_{dec} – константа скорости реакции саморазложения озона первого порядка. Параметр v – объемная скорость потока газовой смеси через реактор, V_L – объем реакционного раствора. При расчетах по модели, все величины выражены через единицы измерения л, моль, с.

Выразим с помощью условий равновесия (9–10) и выражения закона Генри $[\text{Cl}_2] = H_{\text{Cl}_2} C(\text{Cl}_2)$ концентрацию гипохлорита в растворе $[\text{ClO}^-]$ через концентрацию хлора в газовой фазе $C(\text{Cl}_2)$,

$$[\text{ClO}^-] = \frac{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]} C(\text{Cl}_2),$$

и подставим в уравнение (14). Оно преобразуется в соотношение

$$k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3] = (k_5 + k_6)[\text{O}_3] \times \frac{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]} C(\text{Cl}_2) + \frac{v}{V_L} C(\text{Cl}_2),$$

из которого получим выражение концентрации хлора в газовой фазе на выходе из реактора,

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3]}{\frac{v}{V_L} + (k_5 + k_6)[\text{O}_3] \frac{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]}}. \quad (17)$$

Скорость выделения хлора из реактора, $r(\text{Cl}_2)$ связана с его концентрацией $C(\text{Cl}_2)$ соотношением

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{v}{V_L} C(\text{Cl}_2),$$

где v – объемная скорость потока газовой смеси через реактор, V_L – объем раствора в реакторе. С учетом (17), теоретическое выражение скорости выделения хлора в нашей модели барботажного реактора в стационарном режиме, в котором

происходят химические реакции (1)–(7), имеет вид

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3]}{1 + (k_5 + k_6)[\text{O}_3] \frac{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2} V_L}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]} v}. \quad (18)$$

Если выразить $C(\text{Cl}_2)$ через $[\text{ClO}^-]$:

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]}{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2}} [\text{ClO}^-],$$

и подставить в (14), то получим

$$k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3] = (k_5 + k_6)[\text{ClO}^-][\text{O}_3] + \frac{v}{V_L} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]}{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2}} [\text{ClO}^-],$$

откуда

$$[\text{ClO}^-] = \frac{k_1[\text{Cl}^-]}{k_5 + k_6 + \frac{v}{V_L} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]}{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2} [\text{O}_3]}}.$$

Тогда скорость образования хлората (12) согласно нашей модели представляется следующим образом,

$$r(\text{ClO}_3^-) = \frac{k_1[\text{Cl}^-][\text{O}_3]}{1 + \frac{k_5}{k_6} + \frac{1}{k_6} \frac{v}{V_L} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]}{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2} [\text{O}_3]}}. \quad (19)$$

Для того, чтобы теоретические выражения скоростей выделения хлора (18) и образования хлората (19) можно было использовать для расчетов при условиях реальных экспериментов, необходимы значения концентрации озона в реакционном растворе, $[\text{O}_3]$. С помощью уравнений (15), (16), можно выразить $[\text{O}_3]$ через измеряемую в экспериментах величину $C^\circ(\text{O}_3)$ – концентрацию озона в газовом потоке на входе в реактор:

$$[\text{O}_3] = \frac{H_{\text{O}_3} C^\circ(\text{O}_3)}{1 + \frac{k_{\text{O}_3}}{k_L a} + k_{\text{O}_3} \frac{V_L}{v} H_{\text{O}_3}} L_{\text{O}_3} C^\circ(\text{O}_3). \quad (20)$$

Множитель

$$L_{\text{O}_3} \equiv \frac{H_{\text{O}_3}}{1 + \frac{k_{\text{O}_3}}{k_L a} + k_{\text{O}_3} \frac{V_L}{v} H_{\text{O}_3}}$$

перед $C^\circ(\text{O}_3)$ – это коэффициент растворимости, или кажущаяся константа Генри озона. Значения L_{O_3} надежно определены в наших работах [2, 7] для реакторов и экспериментальных условий, аналогичных данному исследованию. В частности, для растворов с концентрацией хлорид-иона

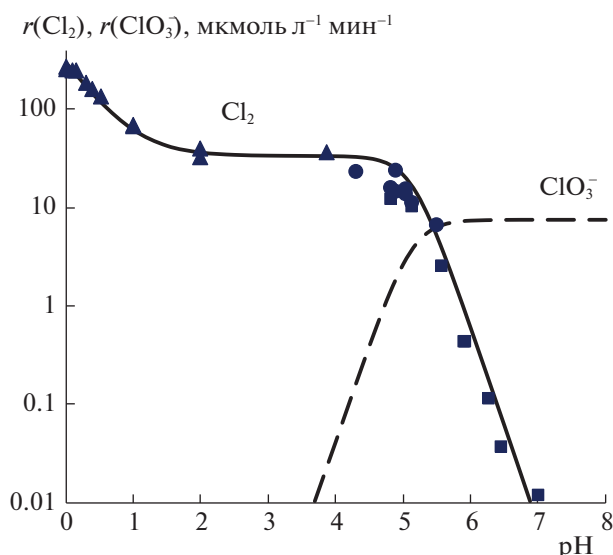


Рис. 2. Зависимости от рН скоростей выделения хлора и образования хлората при озонировании растворов с концентрацией Cl^- 1 М, $C^\circ(\text{O}_3) = 67 \text{ г/м}^3$. Точки – значения скорости выделения хлора, определенные в экспериментах с растворами $\text{NaCl} + \text{HCl}$ (\blacktriangle); NaCl с подкислением $\text{CO}_2(\text{газ})$ (\bullet); NaCl с прибавлением фосфатных буферных растворов (\blacksquare). Линии рассчитаны по формулам (22), (23).

и ионной силой 1М, выражение коэффициента растворимости озона имеет вид

$$L_{\text{O}_3} = 1.26 \times 10^{-5} \exp(2760/T) \quad [7]. \quad (21)$$

С учетом (20), теоретические выражения скоростей выделения хлора (18) и образования хлората (20) можно записать следующим образом:

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{k_1[\text{Cl}^-]L_{\text{O}_3}C^\circ(\text{O}_3)}{1 + (k_5 + k_6)L_{\text{O}_3}C^\circ(\text{O}_3) \frac{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2} V_L}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-] v}}, \quad (22)$$

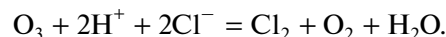
$$r(\text{ClO}_3^-) = \frac{k_1[\text{Cl}^-]L_{\text{O}_3}C^\circ(\text{O}_3)}{1 + \frac{k_5}{k_6} + \frac{1}{k_6} \frac{v}{V_L} \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]}{K_2 K_3 H_{\text{Cl}_2} L_{\text{O}_3} C^\circ(\text{O}_3)}}. \quad (23)$$

Формулы (22), (23) позволяют сравнить предсказания модели с экспериментальными результатами и, таким образом, проверить корректность модели и механизма (1)–(7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментах настоящей работы определены значения скорости выделения хлора в зависимости от рН реакционного раствора (табл. 1). В некоторых опытах, значения рН в ходе озонирования возрастали. Связано это с тем, что при

образовании Cl_2 происходит расходование ионов H^+ , согласно стехиометрическому уравнению



В таких случаях, при построении экспериментальной зависимости $r(\text{Cl}_2)$ от рН, использовали конечное значение рН реакционного раствора, поскольку оно отвечает соответствующей величине для стационарного режима.

При расчетах по уравнениям (22), (23), концентрацию ионов водорода находили по формуле $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, а значения параметров модели имели следующие значения: $v = 21 \text{ л/ч} = 5.83 \times 10^{-3} \text{ л/с}$, $V_L = 0.18 \text{ л}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ М}$, температура 22°C , $C^\circ(\text{O}_3) = 67 \text{ г/м}^3$. Константы скорости и равновесия, и коэффициент растворимости озона определяли по уравнениям (8)–(11), (13), (21).

Экспериментальные значения скорости выделения хлора (табл. 1) получены при различных концентрациях озона в исходной смеси газов. В ходе сравнения с результатами расчетов по модели, их при необходимости пересчитывали к величине $C^\circ(\text{O}_3) = 67 \text{ г/м}^3$, при допущении прямой пропорциональности между $r(\text{Cl}_2)$ и $C^\circ(\text{O}_3)$. Согласно (22), при $\text{pH} < 4.5$ такой пересчет строго обоснован, а в более щелочных средах приводит к незначительным ошибкам. Следует отметить, что значительная часть опытов выполнена при $C^\circ(\text{O}_3) \approx 67 \text{ г/м}^3$, и их результаты пересчета не требовали.

Согласно рис. 2, зависимость скорости выделения хлора от рН разделяется на три участка. В нейтральных и слабощелочных растворах, при $\text{pH} > 4.5$, имеет место конкуренция между выделением хлора и образованием хлората, причем при увеличении рН, хлорат становится преобладающим продуктом. Следует отметить, что в образовании хлората ClO_3^- при озонировании растворов хлоридов, заметную роль играют реакции окисления Cl^- свободными радикалами OH , и последующие радикальные реакции. Поэтому выражение (23), полученное с учетом окисления Cl^- только по молекулярному механизму, в общем случае не может правильно описать количественные закономерности образования хлората. При значениях $\text{pH} < 4.5$, основным продуктом является молекулярный хлор. Согласно [5], значения скорости выделения хлора в слабо- и сильно-кислых растворах в большинстве случаев превышают скорость образования хлората на один–два порядка.

Скорость выделения хлора при $\text{pH} < 4.5$ описывается уравнением

$$r(\text{Cl}_2) = k_1[\text{Cl}^-]L_{\text{O}_3}C^\circ(\text{O}_3), \quad (24)$$

которое следует из общего выражения (22), если $[\text{H}^+] > 10^{-4.5}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ М}$. В слабокислых раство-

рах ($4.5 > \text{pH} > 2$), катализ ионами водорода стадии (1) не проявляется, и константа скорости k_1 практически не зависит от $[\text{H}^+]$. В кислых растворах ($\text{pH} < 2$), имеет место специфический кислотный катализ реакции (1); скорость выделения хлора заметно растёт за счёт увеличения k_1 . Выражение (24) позволяет осуществить надежное определение значений константы скорости k_1 , на основе измерений величины скорости выделения хлора $r(\text{Cl}_2)$; эта задача выполнена в наших работах [1, 5, 16].

Как видно из рис. 2, экспериментальные и расчётные зависимости скорости выделения хлора от pH очень хорошо согласуются. Это свидетельствует об адекватности предложенной кинетической модели и подтверждает правильность механизма (1)–(7) образования молекулярного хлора в сложной реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq.})$. Согласно механизму (1)–(7), для объяснения закономерностей образования Cl_2 при обычных условиях озонирования, достаточно учитывать только окисление хлорид-иона молекулой O_3 по механизму переноса атома кислорода, и последующие реакции протонирования гипохлорита (2), (3) и его взаимодействия с озоном (5), (6). Кроме того, подтверждена корректность описания барботажного реактора озонирования как реактора идеального перемешивания с газовой и жидкой фазами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 810.
2. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2271.
3. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 849.
4. Лунин В.В., Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е. // Ж. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 657–662.
5. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 835.
6. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1328.
7. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355.
8. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.
9. Adam L.C., Fábíán I., Suzuki K., Gordon G. // Inorganic Chemistry. 1992. V. 31. № 17. P. 3534.
10. Wang T.X., Margerum D.W. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 6. P. 1050.
11. Haag W.R., Hoigné J. // Water Res. 1983. V. 17. № 10. P. 1397.
12. Kläning U.K., Sehested K., Holcman J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 5. P. 760.
13. Nicoson J.S., Wang L., Becker R.H. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 11. P. 2975.
14. Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Res. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
15. Sander R. // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. № 8. P. 4399.
16. Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 147.