

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 532.739

ОКИСЛЕНИЕ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ  
ОЗОН–ХЛОРИД-ИОН В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. А. В. Леванов<sup>а,\*</sup>, О. Я. Исайкина<sup>а</sup>, П. Ш. Азизова<sup>б</sup>, А. Н. Харланов<sup>а</sup>, В. В. Лунин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>б</sup>Филиал МГУ имени М.В. Ломоносова в Баку, Баку, Азербайджан

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

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 01.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Показано, что скорость окисления щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  в ходе озонирования ее растворов заметно возрастает, если в раствор добавлен хлорид натрия. На основе данных о кинетике выделения молекулярного хлора при обработке озоном растворов  $H_2C_2O_4$  и NaCl, выяснен механизм реакции щавелевой кислоты с хлором, и определена константа скорости этой реакции.

*Ключевые слова:* озон, хлорид-ион, щавелевая кислота, молекулярный хлор, кинетика, барботажный реактор

DOI: 10.31857/S0044453720010173

Щавелевая кислота и ее соли, оксалаты, являются загрязнителями воды, и присутствуют в сточных водах различных производств [1]. Удаление оксалатов из растворов различного состава имеет большое значение в некоторых промышленных процессах переработки алюминиевых руд [2], и жидких радиоактивных отходов [3]. Озон широко используется в хозяйственной деятельности человека при обработке различных видов воды [4], при этом конечным продуктом озонирования многих органических примесей является щавелевая кислота или ее анионы [5]. Они с большим трудом подвергаются окислительной деструкции. По этим причинам, исследование окисления щавелевой кислоты и оксалатов в процессах озонирования является актуальной задачей. Целью настоящей работы является изучение кинетики окисления щавелевой кислоты при озонировании водных растворов, содержащих значительные концентрации хлорид-ионов, и определение механизма и константы скорости реакции щавелевой кислоты с хлором.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и методика эксперимента аналогичны описанным в работах [6–8]. Озонированию подвергали водные растворы щавелевой кислоты ацидиметрической концентрации 0.02–0.1 М, 0.02–0.1 М щавелевой кислоты и 1 М NaCl, 0.06 М щавелевой кислоты и 0.4–1 М NaCl. Для их приготовления использова-

ли однократно дистиллированную воду, хлорид натрия “х. ч.”, стандарт-титры щавелевой кислоты. рН контролировали с помощью рН-метра-иономера “Эксперт-001” со стеклянным электродом ЭСК-10601/7 и хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1М3.1 до и после озонирования. Процесс проводили в барботажном реакторе при комнатной температуре ( $21 \pm 1^\circ C$ ), скорость потока исходной газовой смеси (озонированного кислорода)  $v = 21$  л/ч (ст.у.), концентрация озона на входе в реактор  $C^\circ(O_3) = 20$  г/м<sup>3</sup>, объем реакционного раствора  $V_L = 220$  мл в большинстве экспериментов.

Выходящие из реактора газы пропускали через печь для разложения озона, а затем определяли в них диоксид углерода CO<sub>2</sub> и молекулярный хлор Cl<sub>2</sub> при стационарном режиме функционирования реактора. Содержание диоксида углерода определяли методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) при разрешении 0.5 см<sup>-1</sup> и усреднении по 50 сканам. Оптическую кювету длиной 10 см с окнами из CaF<sub>2</sub> заполняли выходящими газами и помещали в кюветное отделение спектрометра. Для исключения влияния атмосферного CO<sub>2</sub>, прибор и кюветное отделение продували газообразным азотом.

Молекулярный хлор определяли методом фотометрической иодометрии с предварительной термической деструкцией озона [9]. В настоящей работе температура печи составляла 500–550°C, что обеспечивало практически полное удаление

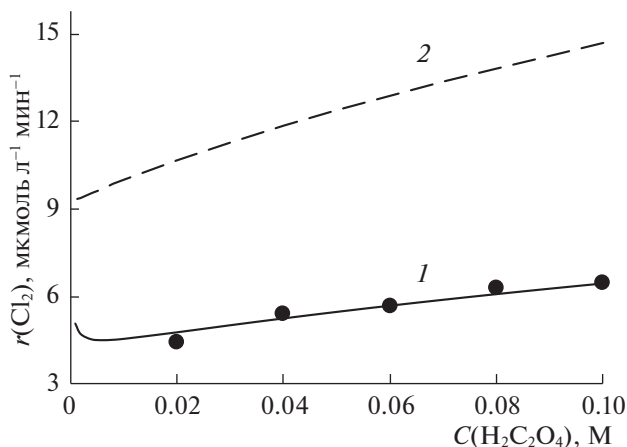
**Таблица 1.** Оптическая плотность в максимуме линии  $2360\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре выходящих из реактора газов. Объем реакционного раствора 200–220 мл

$C^\circ(\text{O}_3)$ , г/м <sup>3</sup>	Состав реакционного раствора	$D_{2360}$
57	0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.40
57	0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 М NaCl	0.78
10	0.02 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.06
10	0.02 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 М NaCl	0.14
20	0.02 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.03
20	0.02 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 М NaCl	0.19
20	0.06 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.12
20	0.06 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 1 М NaCl	0.32

озона и неизменность концентрации  $\text{Cl}_2$ . После прохождения через печь, газовую смесь направляли в ловушку, заполненную 100 мл водного раствора 50 г/л KI. В ней хлор количественно переходил в трийодид-ион  $\text{I}_3^-$ , концентрацию которого определяли с помощью фотометра КФК-3. Скорость выделения хлора,  $r(\text{Cl}_2)$ , находили по тангенсу угла наклона конечного линейного участка зависимости количества  $\text{I}_3^-$  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. Для учета возможного вклада различных побочных процессов в окисление иодида в ловушке, выполнен “холо-



**Рис. 1.** Зависимости скорости выделения хлора при озонировании раствора 1 М NaCl и щавелевой кислоты, от ацидиметрической концентрации кислоты;  $C^\circ(\text{O}_3) = 20\text{ г/м}^3$ . Точки – экспериментальные данные; 1 – расчет по модели с учетом окисления щавелевой кислоты хлором; 2 – расчет при допущении отсутствия взаимодействия хлора с щавелевой кислотой.

стой” эксперимент, в ходе которого озонировали 0.1 М раствор щавелевой кислоты без добавления хлорида натрия (остальные условия аналогичны реальным опытам). Скорость образования трийодида при этом составила пренебрежимо малое значение  $0.03\text{ мкмоль л}^{-1}\text{ мин}^{-1}$ , что не превышает 1% от измеренных величин скорости выделения хлора.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При озонировании ( $C^\circ(\text{O}_3) = 10\text{--}57\text{ г/м}^3$ ) водных растворов 0.02–0.1 М щавелевой кислоты (рН 1.3–1.9) в ИК-спектре выходящих газов наблюдается характерная колебательно-вращательная структура полосы поглощения  $\text{CO}_2$  с центром около  $2350\text{ см}^{-1}$ , а также интенсивные полосы поглощения паров воды; вклада в спектр полос поглощения других веществ не обнаружено. При постоянной скорости потока озонированного кислорода, интенсивность полос поглощения  $\text{CO}_2$  в выходящих газах пропорциональна скорости его выделения из реактора. Для оценки изменения концентрации  $\text{CO}_2$ , сравнивали интенсивность в максимуме линии колебательно-вращательной структуры при  $2360\text{ см}^{-1}$ . В табл. 1 представлены интенсивности этой линии при различных условиях эксперимента.

$\text{CO}_2$  образуется в результате окисления щавелевой кислоты или ее анионов озонем. Скорость этой реакции весьма мала; кажущаяся константа скорости, оцененная на основе величин интенсивности сигналов  $\text{CO}_2$  в ИК-спектре выходящих газов и концентраций озона и щавелевой кислоты в растворе, по порядку величины равна  $10^{-3}\text{--}10^{-2}\text{ л моль}^{-1}\text{ с}^{-1}$ .

При добавлении в реакционный раствор хлорида натрия в концентрации 1 М, скорость выделения диоксида углерода возрастает в 2–6 раз (см. табл. 1). С другой стороны, скорость выделения молекулярного хлора,  $r(\text{Cl}_2)$ , который образуется в результате реакции хлорид-ионов с озонем, в присутствии щавелевой кислоты становится заметно меньше (рис. 1). Эти явления обусловлены окислением щавелевой кислоты активным хлором в растворе.

Следует отметить, что первичными продуктами взаимодействия  $\text{O}_3$  с  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  являются хлорноватистая кислота  $\text{HOCl}$  и/или гипохлорит-ион  $\text{ClO}^-$ . Они вступают в обратимые реакции



равновесие в которых устанавливается быстро. В результате, в растворе присутствуют соединения хлора в степени окисления +1 и 0,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_3^-$ , количественные соотношения между которыми определяются значениями соответствующих констант равновесия и концентрациями  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в реакционном растворе. Частицы  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_3^-$  можно рассматривать как различные формы единой химической совокупности, так называемого *активного хлора*. Если хотя бы одна из форм участвует в какой-либо химической реакции, то пропорционально изменяются концентрации и остальных форм.

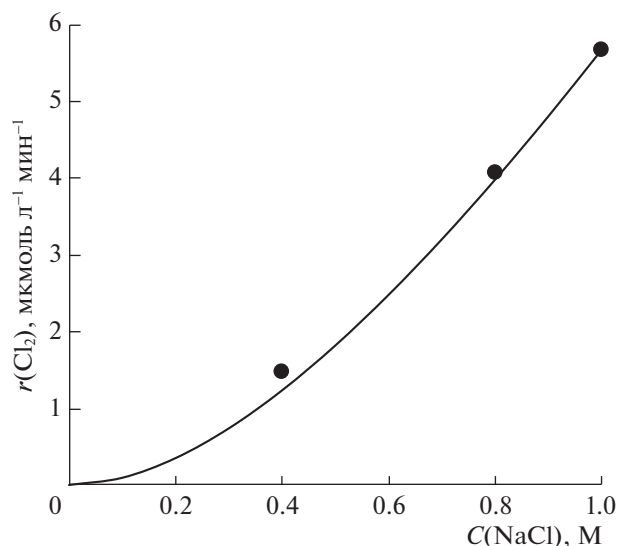
Известно, что щавелевая кислота и оксалаты быстро реагируют с активным хлором (но практически не взаимодействуют с соединениями хлора в более высоких степенях окисления,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ,

$\text{ClO}_3^-$ ) [10]. Последующие разделы работы посвящены определению механизма этой реакции, на основе экспериментальных данных о выделении  $\text{Cl}_2$  при озонировании растворов щавелевой кислоты и  $\text{NaCl}$  (рис. 1, 2). Для этого, построим математическую модель кинетики процесса, искомыми параметрами которой являются вид зависимости и константа скорости реакции хлора с щавелевой кислотой. Параметры найдем из условия минимального расхождения расчетных и экспериментальных зависимостей скорости выделения хлора,  $r(\text{Cl}_2)$ , от концентраций щавелевой кислоты и хлорид-иона.

Будем описывать барботажный реактор как реактор идеального перемешивания, содержащий две фазы – жидкую и газообразную, и рассмотрим стационарный режим его функционирования. Выпишем уравнение материального баланса (равенство скоростей образования и расходования) активного хлора,

$$k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-][\text{O}_3] = r_{\text{Ox}} + \frac{v}{V_L} C(\text{Cl}_2). \quad (4)$$

Здесь  $k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-}$  – константа скорости первичной реакции  $\text{O}_3$  с  $\text{Cl}^-$ (aq) с образованием  $\text{HOCl}$  или  $\text{ClO}^-$ ,  $r_{\text{Ox}}$  – скорость реакции одной из форм активного хлора ( $\text{HOCl}$ , или  $\text{ClO}^-$ , или  $\text{Cl}_2$ , или  $\text{Cl}_3^-$ ) с какой-либо из форм щавелевой кислоты (самой кислотой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , гидрооксалатом  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , или оксалатом  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Реакциями гипохлорит-иона с озоном можно пренебречь, поскольку щавелевая кислота обуславливает достаточно высокую кислотность реакционного раствора (pH 1.1–1.7 во всех экспериментах).  $C(\text{Cl}_2)$  – это концентрация молекулярного хлора в выходящих газах. Слагаемое  $vC(\text{Cl}_2)/V_L$  описывает убыль активного хлора



**Рис. 2.** Зависимость скорости выделения хлора от концентрации  $\text{NaCl}$ , при озонировании раствора  $0.06 \text{ M}$  щавелевой кислоты и хлорида натрия;  $C^\circ(\text{O}_3) = 20 \text{ г/м}^3$ . Точки – экспериментальные данные (для растворов  $0.06 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $0.4 \text{ M NaCl} + 0.6 \text{ M KNO}_3$ ,  $0.8 \text{ M NaCl}$ ,  $1 \text{ M NaCl}$ ); линия – расчет по модели (для растворов  $0.06 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , с ионной силой  $1 \text{ M}$  и концентрацией хлорид-иона  $0 - 1 \text{ M}$ ).

за счет выноса  $\text{Cl}_2$  из реактора с газовым потоком. Константа  $k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-}$  ( $\text{л моль}^{-1}\text{с}^{-1}$ ) представляется выражением

$$k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-} = \frac{2.44 \times 10^{-3} + 0.0212[\text{H}^+]}{1 + 0.0707[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}, \quad (5)$$

при ионной силе реакционного раствора  $I = 1 \text{ M}$  и температуре  $21^\circ\text{C}$ , согласно [6]. Присутствие в (5) концентрации  $\text{H}^+$  отражает катализ реакции  $\text{O}_3$  с  $\text{Cl}^-$ (aq) ионами водорода. Концентрация озона в растворе,  $[\text{O}_3]$ , определяется формулой

$$[\text{O}_3] = L_{\text{O}_3} C^\circ(\text{O}_3), \quad (6)$$

где  $C^\circ(\text{O}_3)$  – концентрацию озона в газовом потоке на входе в реактор. Значение коэффициента растворимости (кажущейся константы Генри)  $L_{\text{O}_3} = 0.151$  (при ионной силе  $1 \text{ M}$  и температуре  $21^\circ\text{C}$ ) определено в работе [6] для растворов хлорида натрия в том же реакторе и при аналогичных экспериментальных условиях.

Если считать, что имеет место химическое взаимодействие только одной из форм активного хлора с одной формой щавелевой кислоты, то

всего можно выписать двенадцать различных выражений скорости  $r_{\text{Ox}}$ :

$$\begin{aligned}
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_A} [\text{Cl}_2] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_B} [\text{Cl}_2] [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_C} [\text{Cl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_D} [\text{HOCl}] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_E} [\text{HOCl}] [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_F} [\text{HOCl}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_G} [\text{ClO}^-] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_H} [\text{ClO}^-] [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_I} [\text{ClO}^-] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_J} [\text{Cl}_3^-] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_K} [\text{Cl}_3^-] [\text{HC}_2\text{O}_4^-], \\
 r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_L} [\text{Cl}_3^-] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].
 \end{aligned} \tag{7}$$

Для того, чтобы из уравнения (4) получить формулы для расчета концентрации  $\text{Cl}_2$  в выходящих газах  $C(\text{Cl}_2)$ , и скорости выделения хлора из реактора  $r(\text{Cl}_2)$ , необходимо в равенствах (7) выразить концентрации  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ClO}^-$ , и  $\text{Cl}_3^-$  через  $C(\text{Cl}_2)$ , концентрации  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  — через ацидиметрическую концентрацию щавелевой кислоты,  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ . Используя квазиравновесное приближение для различных форм активного хлора, имеем

$$\begin{aligned}
 [\text{Cl}_2] &= H_{\text{Cl}_2} C(\text{Cl}_2), \\
 [\text{HOCl}] &= \frac{K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2}}{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} C(\text{Cl}_2), \\
 [\text{ClO}^-] &= \frac{K_{\text{HOCl}} K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]} C(\text{Cl}_2), \\
 [\text{Cl}_3^-] &= K_{\text{Cl}_3^-} [\text{Cl}^-] H_{\text{Cl}_2} C(\text{Cl}_2).
 \end{aligned} \tag{8}$$

Здесь  $H_{\text{Cl}_2}$  — константа Генри молекулярного хлора,  $K_{\text{HOCl}}$  — константа диссоциации хлорноватистой кислоты (реакция (1)),  $K_{\text{Cl}_2}$  — константа гидролиза  $\text{Cl}_2$  (реакция (2)),  $K_{\text{Cl}_3^-}$  — константа устойчивости иона  $\text{Cl}_3^-$  (реакция (3)).

Концентрации в реакционном растворе ионов  $\text{H}^+$ , недиссоциированной молекулы щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и анионов гидроксалата  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  и оксалата  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  рассчитывали путем решения системы алгебраических уравнений, включающей выражения констант равновесия диссоциации

кислоты в водном растворе, уравнения материального баланса и сохранения заряда:

$$\begin{aligned}
 K_{a1} &= \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}, \\
 C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \tag{9} \\
 [\text{H}^+] &= [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].
 \end{aligned}$$

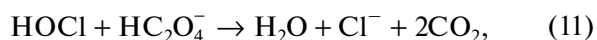
Расчеты по уравнениям (4)–(9) выполняли для температуры 21°C и ионной силы реакционного раствора 1 М, что соответствовало условиям экспериментов. Константы равновесия при этих условиях имеют значения

$$\begin{aligned}
 H_{\text{Cl}_2} &= 1.51 \text{ [11]}, \quad K_{\text{Cl}_2} = 7.50 \times 10^{-4} \text{ М}^2 \text{ [12]}, \\
 K_{\text{Cl}_3^-} &= 0.18 \text{ М}^{-1} \text{ [13]}, \quad K_{\text{HOCl}} = 3.92 \times 10^{-8} \text{ М [14]}, \tag{10} \\
 K_{a1} &= 0.151 \text{ М [15]}, \quad K_{a2} = 3.18 \times 10^{-4} \text{ М [15]}.
 \end{aligned}$$

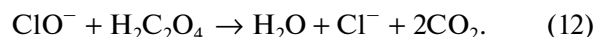
Считали, что ацидиметрическая концентрация щавелевой кислоты,  $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , и концентрация хлорид-иона в реакционном растворе,  $[\text{Cl}^-]$ , при озонировании не изменяются, поскольку реальное уменьшение этих концентраций за время наших экспериментов пренебрежимо мало.

В том интервале концентраций щавелевой кислоты, который использовался в экспериментах настоящей работы ( $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.02\text{--}0.1 \text{ М}$ ), отношение концентраций аниона гидроксалата и иона  $\text{H}^+$  является практически постоянным,  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{H}^+] = 0.97\text{--}0.99$ . Поэтому удобно скорости (7) выразить через это отношение и через концентрацию  $\text{H}^+$ , причем значения  $[\text{H}^+]$  определяются путем решения системы уравнений (9).

Оказывается, что вид теоретических выражений скорости выделения хлора, получаемых из уравнения (4), соответствует экспериментальным зависимостям рис. 1, 2 только тогда, когда скорость  $r_{\text{Ox}}$  не зависит от концентрации  $\text{H}^+$  (в выражение  $r_{\text{Ox}}$  входит только отношение  $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]/[\text{H}^+]$ ), и обратно пропорциональна концентрации  $\text{Cl}^-$ . Это может быть лишь в двух случаях, отвечающих тому, что реакция щавелевой кислоты с хлором заключается в химическом взаимодействии либо молекулы хлорноватистой кислоты с ионом гидроксалата,



либо иона гипохлорита с молекулой недиссоциированной щавелевой кислоты,



При этом скорость  $r_{\text{Ox}}$  определяется соответственно равенствами

$$\begin{aligned} r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_E} [\text{HOCl}] [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \\ &= k_{\text{Ox}_E} \frac{K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{Cl}^-] [\text{H}^+]} C(\text{Cl}_2), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} r_{\text{Ox}} &= k_{\text{Ox}_G} [\text{ClO}^-] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \\ &= k_{\text{Ox}_G} \frac{K_{\text{HOCl}} K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1} [\text{Cl}^-] [\text{H}^+]} C(\text{Cl}_2). \end{aligned} \quad (14)$$

С учетом (4), (6), (8), (13), (14), концентрация хлора в газовой фазе на выходе из реактора представляется уравнениями

$$\begin{aligned} C(\text{Cl}_2) &= \frac{k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] L_{\text{O}_3} C^{\circ}(\text{O}_3)}{\frac{v}{V_L} + k_{\text{Ox}_E} \frac{K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{Cl}^-] [\text{H}^+]}} \\ C(\text{Cl}_2) &= \frac{k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] L_{\text{O}_3} C^{\circ}(\text{O}_3)}{\frac{v}{V_L} + k_{\text{Ox}_G} \frac{K_{\text{HOCl}} K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_{a1} [\text{Cl}^-] [\text{H}^+]}}. \end{aligned}$$

Скорость выделения хлора из реактора,  $r(\text{Cl}_2)$  связана с 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,  $V_L$  – объем реакционного раствора. Таким образом, теоретические выражения скорости выделения хлора в нашей модели, в которой происходят химические реакции хлорид-иона с озоном и щавелевой кислоты с хлором, таковы:

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] L_{\text{O}_3} C^{\circ}(\text{O}_3)}{1 + k_{\text{Ox}_E} \frac{K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] V_L}{[\text{Cl}^-] [\text{H}^+] v}}, \quad (15)$$

или

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] L_{\text{O}_3} C^{\circ}(\text{O}_3)}{1 + k_{\text{Ox}_G} \frac{K_{\text{HOCl}} K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] V_L}{K_{a1} [\text{Cl}^-] [\text{H}^+] v}}. \quad (16)$$

Их можно переписать в виде одной формулы

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{k_{\text{O}_3+\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] L_{\text{O}_3} C^{\circ}(\text{O}_3)}{1 + \kappa \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-] V_L}{[\text{Cl}^-] [\text{H}^+] v}}, \quad (17)$$

где

$$\kappa = k_{\text{Ox}_E} K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2}, \quad (18)$$

если имеет место реакция (11), или

$$\kappa = k_{\text{Ox}_E} K_{\text{HOCl}} K_{\text{Cl}_2} H_{\text{Cl}_2} / K_{a1} \quad (19)$$

в случае реакции (12). Коэффициент  $\kappa$  является неизвестным параметром выражения (17), поскольку неизвестны константы скорости  $k_{\text{Ox}_E}$  или  $k_{\text{Ox}_G}$  реакций (11) или (12).

Величину параметра  $\kappa$  определили из условия минимального расхождения значений  $r(\text{Cl}_2)$ , полученных в эксперименте (рис. 1, 2), и рассчитанных по формуле (17):

$$\begin{aligned} \kappa &= 0.0342 \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1} \\ &\text{при температуре } 21^{\circ}\text{C}. \end{aligned}$$

Этой величине соответствуют значения констант  $k_{\text{Ox}_E} = 30.2 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , или  $k_{\text{Ox}_G} = 1.17 \times 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Они получены из формул (18), (19), с учетом значений констант равновесия  $H_{\text{Cl}_2}$ ,  $K_{\text{Cl}_2}$ ,  $K_{\text{HOCl}}$  и  $K_{a1}$  (10).

Следует отметить, что экспериментальные данные настоящей работы не позволяют выяснить, какая из реакций, (11) или (12), на самом деле имеет место при взаимодействии щавелевой кислоты с активным хлором в водном растворе. Однако известно (см. [16]), что величины констант скорости порядка  $10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  характерны только для реакций  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  с активными свободными радикалами (например, гидроксильным радикалом  $\text{OH}^{\cdot}$ ), а константы скорости взаимодействия различных форм щавелевой кислоты с менее активными реагентами намного меньше. Поэтому весьма большое значение константы скорости реакции (12) ( $k_{\text{Ox}_G} = 1.17 \times 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) является крайне маловероятным. Таким образом, можно заключить, что реакция щавелевой кислоты с активным хлором представляет собой взаимодействие иона гидроксалата с молекулой хлорноватистой кислоты согласно уравнению (11) и с константой скорости  $k_{\text{Ox}_E} = 30.2 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  ( $21^{\circ}\text{C}$ ).

Выясним погрешность полученного значения  $k_{\text{Ox}_E}$ . Относительная погрешность экспериментальных величин скорости выделения хлора,  $r(\text{Cl}_2)$ , составляет не более 5%. Это приводит к относительной погрешности коэффициента  $\kappa$ , равной 9%. Если принять, что константы равновесия  $H_{\text{Cl}_2}$  и  $K_{\text{Cl}_2}$  (10) известны с точностью  $\pm 5\%$ , то оценка относительной погрешности значения  $k_{\text{Ox}_E} = 30.2 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  составляет 20%, то есть,

$$k_{\text{Ox}_E} = 30 \pm 6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Взаимодействие щавелевой кислоты с активным хлором исследовано ранее только в одной работе [17] (1932 г.). Авторы [17] пришли к выводу, что имеет место реакция (11), в интервале  $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$ , ее константа скорости  $k = 3.659 \times 10^{12} \exp(-7787/T)$ , при  $21^{\circ}\text{C}$ ,  $k = 12 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Правильность значений константы скорости [17]

вызывает сомнения, поскольку для ее расчета использованы величины констант равновесия  $K_{\text{HOC}_2}$ ,  $K_{\text{Cl}_2}$  и  $K_{\text{Cl}^{3-}}$ , которые существенно отличаются от современных данных. Наше значение константы скорости реакции (11) представляется более надежным и достоверным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marci G., García-López E., Palmisano L.* // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. № 7. P. 1029.
2. *Bangun J., Adesina A.A.* // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 175. № 1. P. 221.
3. *Seliverstov A.F., Lagunova Y.O., Ershov B.G., Shashkovskii S.G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 11. P. 2533.
4. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
5. *Von Sonntag C., Von Gunten U.* Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
6. *Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355.
7. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Кинет. катал. 2003. Т. 44. № 6. С. 810. [*Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V.* // Kinet. Catal. 2003. V. 44. № 6. P. 740].
8. *Леванов А.В., Исaiкина О.Я., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. В печати. 2019. Т. 93. № 12.
9. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496. [*Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V.* // J. Anal. Chem. 2003. V. 58. № 5. P. 439].
10. *Gordon G., Sloopmaekers B., Tachiyashiki S., Wood Iii D.W.* // J. Am. Water Works Assoc. 1990. V. 82. № 4. P. 160.
11. *Aieta E.M., Roberts P.V.* // J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 1. P. 51.
12. *Wang T.X., Margerum D.W.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 6. P. 1050.
13. *Wang T.X., Kelley M.D., Cooper J.N., Beckwith R.C., Margerum D.W.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 25. P. 5872.
14. *Adam L.C., Fábíán I., Suzuki K., Gordon G.* // Inorganic Chemistry. 1992. V. 31. № 17. P. 3534.
15. *Kettler R.M., Palmer D.A., Wesolowski D.J.* // J. Solution Chem. 1991. V. 20. № 9. P. 905.
16. NDRL/NIST Solution Kinetics Database on the Web (NIST Standard Reference Database 40). Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, <https://kinetics.nist.gov/solution/> (accessed February 11, 2019)
17. *Griffith R.O., Mckeown A.* // Trans. Faraday Soc. 1932. V. 28. P. 518.