

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПРИ
ОЗОНИРОВАНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

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

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

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

Поступила в редакцию 05.03.2020 г.

После доработки 05.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Впервые исследована кинетика выделения диоксида углерода при взаимодействии озона с водным раствором муравьиной кислоты в барботажном реакторе. Разработан эффективный и простой метод определения диоксида углерода в газовом потоке. Показано, что образование 1 моля CO_2 соответствует расходованию ~ 2.4 моля O_3 . Найдено значение истинной константы скорости реакции молекулы O_3 с формиат-ионом HCOO^- (120 ± 15 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ при 20–21°C). Подтверждено, что O_3 не взаимодействует с недиссоциированной молекулой HCOOH .

Ключевые слова: озон, муравьиная кислота, диоксид углерода, кинетика, барботажный реактор

DOI: 10.31857/S0044453720110217

Исследование взаимодействия муравьиной кислоты и формиат-иона с озоном представляет интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Информация о кинетике реакции O_3 с $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ требуется при разработке процессов водоочистки, поскольку муравьиная кислота содержится в сточных водах некоторых производств [1–3] и является побочным продуктом озонирования [4–7]. При теоретических исследованиях взаимодействия озона с органическими соединениями, окисляющимися по фрагменту С–Н, муравьиная кислота и её анион служат удобными модельными субстратами, так как представляют собой простейшие соединения, имеющие связь углерод–водород, и не содержащие кратные связи между атомами углерода [8, 9].

Результаты экспериментальных исследований кинетики реакции озона с $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ в водных растворах представлены в работах [8, 10, 11]. Показано, что озон не взаимодействует с недиссоциированной молекулой HCOOH ($k_{\text{O}_3+\text{HCOOH}} = 0 \pm 0.035$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$) [11]. Это согласуется с тем фактом, что концентрированная муравьиная кислота – инертный растворитель по отношению к озону [12, 13]. Для константы скорости реакции озона с формиат-ионом при 20–21°C, в литературе даны значения (л моль $^{-1}$ с $^{-1}$): 100 ± 20 (определено в присутствии 0.001 М *n*-пропанола) [10], 140 [14], 46 ± 5 (в присутствии 0.2 М *трет*-бутанола) [8], 81 ± 9 [8], 280 ± 15 [11]. Значе-

ния константы из различных источников отличаются друг от друга, и зависят от присутствия алифатических спиртов – ингибиторов радикальных реакций. Это свидетельствует о том, что реакция O_3 с HCOO^- протекает по сложному механизму, а ее интермедиаты – свободные радикалы. При этом расходование озона может происходить не только в первичной реакции с формиат-ионом, но и на последующих стадиях с участием свободных радикалов. Однако во всех известных нам публикациях кинетические характеристики реакции озона с муравьиной кислотой определяли лишь на основе измерений концентрации O_3 . В то же время достоверную информацию о кинетике первичной реакции O_3 с HCOO^- можно получить путем определения скорости выделения диоксида углерода CO_2 – единственного стабильного продукта окисления муравьиной кислоты, но до сих пор подобные исследования не выполнены. Цели настоящей работы – разработка простой и надежной методики определения диоксида углерода в газах, выходящих из барботажного реактора при озонировании водных растворов органических соединений, а также определение кинетических характеристик реакции озона с $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ в водном растворе на основе скоростей выделения диоксида углерода и расходования озона.

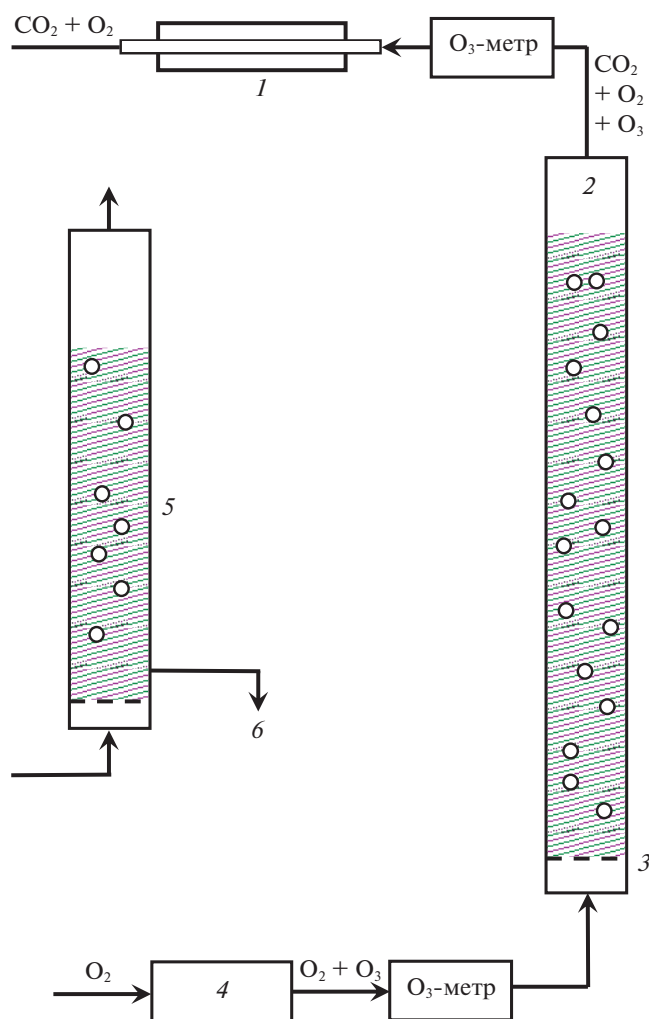


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – печь для разложения озона, 2 – барботажный реактор с раствором органического соединения, 3 – фильтр из пористого стекла, 4 – озонатор, 5 – ловушка с раствором NaOH и фенолфталеина, 6 – отбор проб для измерения оптической плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления рабочих растворов использовали дистиллированную воду, концентрированные муравьиную “reinst zur Analyse” и хлорную “х.ч.” кислоты, стандарт-титры гидроксида натрия (без примесей карбонатов), раствор 0.1 г фенолфталеина (ГОСТ 5850-72) в 100 мл этилового спирта [15].

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1 и в целом аналогична описанной в работах [11, 16–18], за исключением того, что выходящие из реактора газы после прохождения через печь для разложения озона поступают в ловушку, заполненную раствором гидроксида натрия с добавлением индикатора фенолфталеина. Озонированию подвергали водные растворы, содержа-

щие муравьиную и хлорную кислоты с концентрациями $C_{\text{HCOOH}} = 0.1\text{--}1$ М, $C_{\text{HClO}_4} = 0.1\text{--}0.53$ М. Процесс осуществляли в проточном барботажном реакторе при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), скорость потока исходной газовой смеси $\text{O}_3 + \text{O}_2$ $v = 21$ л/ч = 0.35 л/мин (ст.у.), объем реакционного раствора $V_{\text{реак}} = 200$ мл. Использовали тот же реактор, что и в работе [11]. Озонкислородную смесь получали в озонаторе барьерного разряда из чистого кислорода. Концентрацию озона измеряли на входе и выходе из реактора с помощью фотометрических озонметров Медозон-254/5; концентрация на входе $C(\text{O}_3)^{\text{in}} = 28\text{--}29$ г/м³.

Качественный анализ выходящих из реактора газов выполняли методом ИК-спектроскопии на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) при разрешении 0.5 см^{-1} и усреднении по 50 сканам. Оптическую кювету длиной 10 см с окнами из CaF_2 заполняли выходящими газами и помещали в кюветное отделение спектрометра. Для исключения влияния атмосферного CO_2 , прибор и кюветное отделение продували газообразным азотом.

Скорость поглощения (расходования) озона в реакторе (моль $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$) находили из соотношения

$$r(\text{O}_3) = \frac{v}{V_{\text{реак}}} (C^\circ(\text{O}_3) - C(\text{O}_3)), \quad (1)$$

где $v = 0.35$ л/мин, $V_{\text{реак}} = 0.2$ л, $C(\text{O}_3)$ и $C^\circ(\text{O}_3)$, моль/л – концентрация озона на выходе из реактора, измеренная в присутствии и в отсутствие муравьиной кислоты в реакционном растворе. Обоснование использования в формуле (1) величины $C^\circ(\text{O}_3)$ вместо $C(\text{O}_3)^{\text{in}}$ представлено в работе [11].

Количество диоксида углерода CO_2 в выходящих из реактора газах определяли по времени Δt (мин), требуемому для нейтрализации раствора NaOH в ловушке. Для этого газовый поток пропускали сначала через печь для разложения озона. Температура печи составляла $\sim 500^\circ\text{C}$ и была специально подобрана так, чтобы обеспечить практически полное удаление O_3 [19]. Затем газы направляли в ловушку, содержащую определенный объем раствора NaOH известной концентрации ($V_{\text{NaOH}} = 100$ мл, C_{NaOH} от 0.005 до 0.01 М) и $\sim 2 \times 10^{-4}$ мас. % индикатора фенолфталеина $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Для определения времени нейтрализации, отвечающего исчезновению малиново-розовой окраски фенолфталеина, из ловушки периодически отбирали пробы раствора и регистриро-

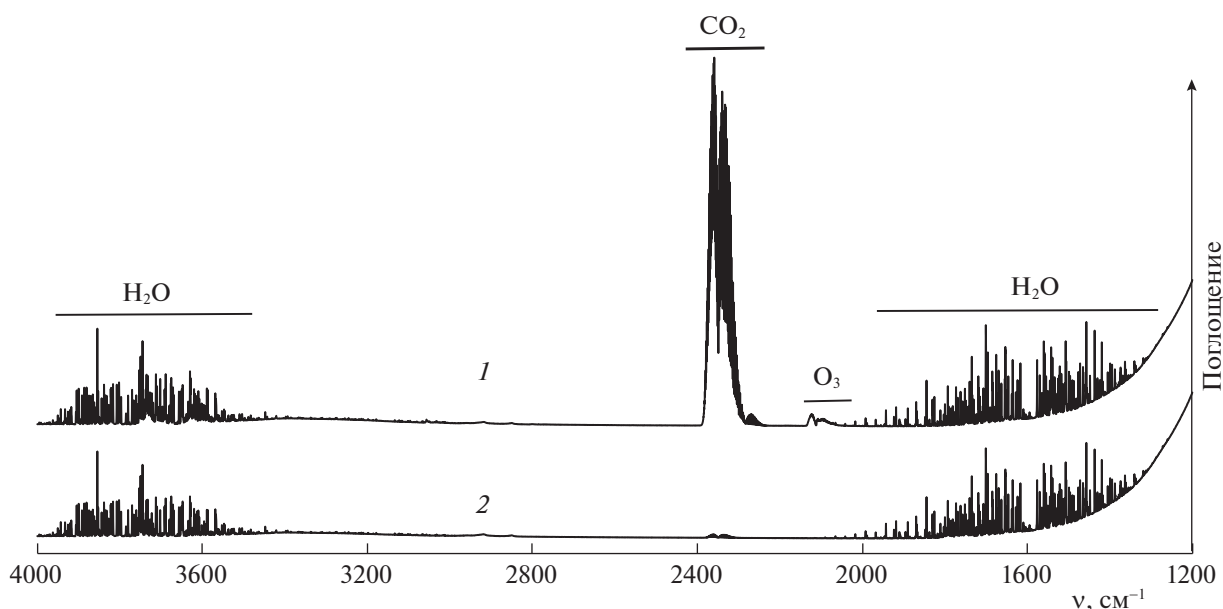


Рис. 2. Инфракрасный спектр газов, выходящих из реактора при озонировании раствора 1 М НСООН и 0.1 М НСlO₄, $C(O_3)^{in} = 27.5 \text{ г/м}^3$ (1); спектр кислорода-газа, пропущенного через реактор, содержащий только воду (2).

вали оптическую плотность на спектрофотометре Agilent-8453 или фотометре КФК-3; после измерений пробы возвращали обратно в ловушку. Скорость выделения CO_2 (моль $л^{-1} \text{ мин}^{-1}$), отнесенную к объему раствора в реакторе, рассчитывали по формуле

$$r(CO_2) = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{\Delta t V_{\text{реак}}} \quad (2)$$

Разработка методики определения CO_2 описана в следующем разделе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектр газов, выходящих из реактора при озонировании раствора муравьиной кислоты в присутствии $HClO_4$, показан на рис. 2 (спектр 1). Очень хорошо проявляется интенсивный сигнал симметричного валентного колебания CO_2 с центром 2349 см^{-1} с характерной колебательно-вращательной структурой, а также колебательно-вращательные полосы паров H_2O $1300\text{--}2000$ (деформационное колебание) и $3500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания) [20], кроме того, заметна полоса $(101)\text{--}(000)$ молекулы O_3 с центром при 2111 см^{-1} [21]. Полосы поглощения каких-либо других веществ в спектре не зарегистрированы. Спектр выходящих газов, прошедших через печь, отличается от спектра 1 (рис. 2) лишь отсутствием полосы озона. Для сравнения на рис. 2 приведен спектр 2 газообразного кислорода, пропущенного через реактор, заполненный только водой, и

таким образом насыщенного парами H_2O . Очень слабый сигнал CO_2 в спектре сравнения может быть обусловлен попаданием в кюветное отделение малых количеств диоксида углерода из окружающего воздуха. Из данных рис. 2 следует, что диоксид углерода — единственный газообразный продукт реакции муравьиной кислоты с озоном в водном растворе.

Для количественного определения диоксида углерода в газовом потоке, использовали метод, основанный на поглощении CO_2 раствором гидроксида натрия. Момент, когда весь $NaOH$ прореагировал, находят по исчезновению характерной малиново-розовой окраски фенолфталеина. Подобная идея высказана ранее (например, в [22, 23]), однако при практическом использовании метода в условиях конкретных экспериментов требуется разработка особых приспособлений и приемов. Следует отметить, что исследование кинетики окисления органических соединений озоном на основе измерения скорости выделения CO_2 — весьма перспективно, так как позволяет найти характеристики именно целевой реакции. В то же время нам неизвестны работы, в которых такой подход применяется; это прежде всего связано со сложностью определения диоксида углерода по сравнению с озоном.

Поскольку фенолфталеин окисляется озоном [24], в нашей установке выходящие из реактора газы проходили через печь для разложения O_3 (рис. 1). Далее газовый поток направлялся в ловушку, в которую помещено 100 мл раствора

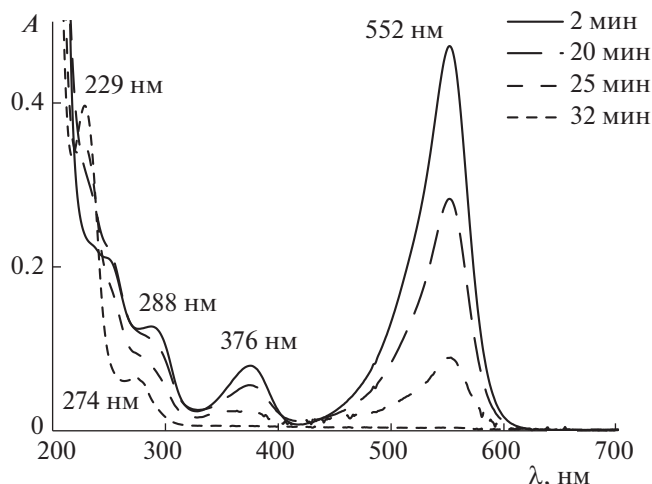


Рис. 3. Спектры раствора в ловушке в различные моменты времени при озонировании раствора 0.8 М НСООН + 0.5 М НСІО₄, $C(O_3)^{in} = 28 \text{ г/м}^3$. Длина оптического пути кюветы 1 см.

0.005–0.01 М NaOH (не содержащего карбонатов) с добавлением 0.2–0.3 мл 0.1% спиртового раствора фенолфталеина. Из нее периодически отбирали пробы раствора и регистрировали оптическую плотность.

Типичный УФ-видимый спектр раствора в ловушке показан на рис. 3 и обусловлен присутствием фенолфталеина. Интервал перехода окраски этого индикатора находится в диапазоне рН 8.2–9.8 [25], что соответствует превращению гидроксида натрия в гидрокарбонат [26]:



при этом окрашенный дианион фенолфталеина $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}$ переходит в бесцветную форму – нейтральную молекулу $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ [25]. Вначале (рис. 3, время 2 мин), практически весь индикатор существует в окрашенной форме $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}$ с главным максимумом поглощения при 552 нм (длины волн всех максимумов оптической плотности приведены на рис. 3). По мере поступления диоксида углерода в ловушку и уменьшения концентрации NaOH доля окрашенной формы уменьшается, а бесцветной – возрастает. Наконец, по прошествии достаточного времени, когда NaOH израсходован, и в растворе присутствует только гидрокарбонат, весь фенолфталеин переходит в форму $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, не обладающую окраской в видимом диапазоне, но имеющую характерные максимумы поглощения в УФ-области при 229 и 274 нм.

Образование в растворе в ловушке именно гидрокарбоната по реакции (3) подтверждается кислотным титрованием с индикатором метиловым оранжевым. Цвет индикатора изменяется от желтого при рН > 4.4 до красно-оранжевого при рН < 3.1 (переход окраски в интервале рН 3.1–4.4) [25]. В растворе гидрокарбоната, даже в присутствии CO_2 , метилоранж должен быть желтым. Мы действительно наблюдаем желтую окраску при прибавлении метилоранжа в раствор в ловушке после поглощения CO_2 и соответствующей нейтрализации NaOH с обесцвечиванием фенолфталеина. Титрование этого раствора с помощью HCl до перехода окраски из желтой в оранжево-красную позволяет определить концентрацию NaHCO_3 [26]. При этом всегда оказывалось, что величина C_{NaHCO_3} равна исходной концентрации гидроксида натрия C_{NaOH} . Это подтверждает, что обесцвечивание фенолфталеина в ловушке отвечает завершению именно реакции (3) с образованием гидрокарбоната, а также свидетельствует о том, что исходный раствор гидроксида натрия не содержит карбонатов.

Характерная зависимость оптической плотности окрашенной формы фенолфталеина $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}$ от длительности пропускания выходящих газов через ловушку показана на рис. 4. В наших экспериментах устанавливается практически стационарный режим [11]: диоксид углерода выходит из реактора и попадает в ловушку с постоянной скоростью. Интегральное количество выделившегося CO_2 пропорционально длительности озонирования, и поэтому процесс поглощения CO_2 в ловушке по реакции (3) аналогичен титрованию. В результате зависимость оптической плотности фенолфталеина от времени имеет вид кривой титрования с характерным изгибом около точки эквивалентности (см. рис. 4). С учетом того, что изменение окраски фенолфталеина происходит в интервале рН 8.2–9.8, момент полной нейтрализации NaOH (время Δt) отвечает завершению изгиба на зависимости A_{552} от t , когда значение A_{552} приближается к нулю. Весь выделившийся к этому моменту CO_2 связан в ловушке в виде NaHCO_3 , следовательно, скорость поступления CO_2 в ловушку, равную скорости его выделения из реактора, $r(\text{CO}_2)$, можно определить по формуле (1) как отношение начального количества NaOH, $n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}$ (C_{NaOH} – исходная концентрация гидроксида натрия, V_{NaOH} – объем раствора в ловушке), к времени Δt и объему раствора в реакторе $V_{\text{реак}}$. Таким образом, для определения скорости выделения диоксида углерода, мы реги-

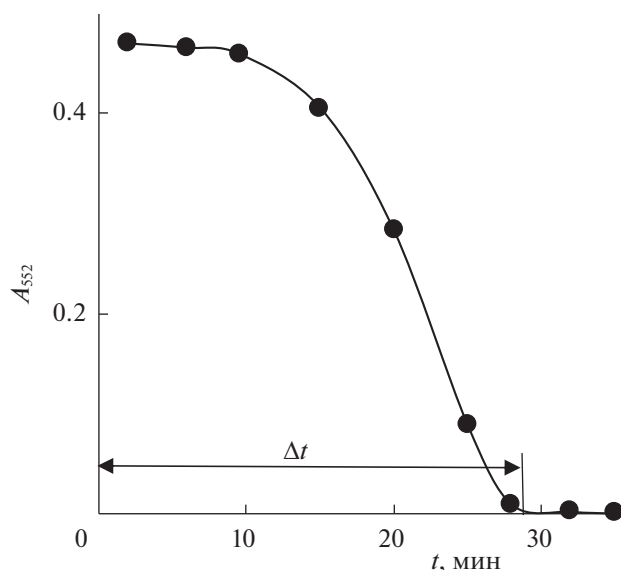


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора в ловушке (100 мл 0.01 М NaOH + фенолфталеин) от времени пропускания выходящих из реактора газов при озонировании раствора 0.8 М HCOOH + 0.5 М HClO₄, $C(O_3)^{in} = 28 \text{ г/м}^3$. Длина оптического пути кюветы 1 см.

стрировали зависимость оптической плотности фенолфталеина при 552 нм в растворе в ловушке, находили момент времени Δt , отвечающий исчезновению розово-малиновой окраски ($A_{552} \rightarrow 0$), и рассчитывали $r(CO_2)$ по формуле (1).

Применение описанного метода для исследования озонирования растворов различных веществ позволяло определить значения $r(CO_2)$ от 10^{-5} до 10^{-3} моль $\text{л}^{-1}\text{мин}^{-1}$, что соответствует концентрации CO_2 0.01 ~ 1 об. % (при скорости газового потока 0.35 л/мин (ст.у.) и объеме реакционного раствора 0.2 л). При этом исходная концентрация NaOH в ловушке составляла от 0.002 до 0.01 М, а время Δt принимало значения в диапазоне 5–100 мин. Потенциальным мешающим фактором при использовании метода является возможность обесцвечивания за счет окисления окрашенной формы фенолфталеина кислородом [25] и следами озона [24], однако в масштабе времени наших экспериментов этот процесс очень медленный. При окислении зависимость $A_{552}(t)$ — слабо убывающая прямая. Ее вид резко отличается от кривой с изгибом при поглощении CO_2 (см. рис. 4), что позволяет легко отличить эти два процесса.

В настоящей работе мы определили скорости поглощения озона и выделения диоксида углерода при озонировании растворов муравьиной кислоты концентрации 0.1–1 М с добавками 0.1–0.53 М хлорной кислоты. На рис. 5 представлена зависи-

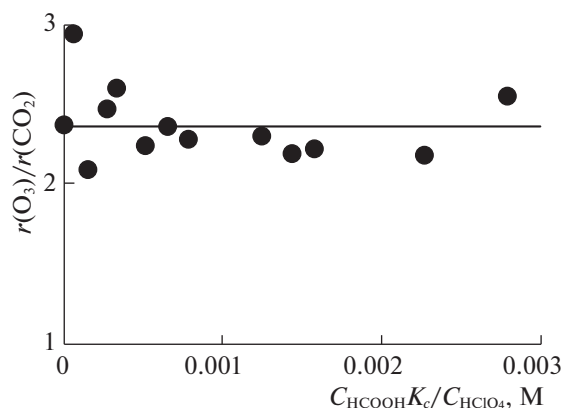


Рис. 5. Экспериментальные значения отношения скоростей поглощения озона и выделения диоксида углерода при озонировании растворов муравьиной кислоты.

мость отношения скоростей $r(O_3)/r(CO_2)$ от параметра $C_{HCOOH}K_C/C_{HClO_4}$, где C_{HCOOH} и C_{HClO_4} — ацидиметрические концентрации муравьиной и хлорной кислоты, М, K_C — концентрационная константа диссоциации муравьиной кислоты, М. Значения K_C в условиях наших экспериментов мы оценили на основе данных [27], причем считали, что ионная сила равна C_{HClO_4} .

Из рис. 5 следует, что значение отношения $r(O_3)/r(CO_2)$ в различных экспериментах с учетом погрешностей одинаково и составляет 2.36 ± 0.15 . Здесь и далее интервалы неопределенности соответствуют доверительной вероятности 95%. Таким образом, образование 1 моль CO_2 сопровождается расходом ~ 2.4 моль O_3 . Этот результат согласуется со следующей схемой взаимодействия муравьиной кислоты с озоном. Первичная стадия заключается во взаимодействии молекулы O_3 с формиат-ионом $HCOO^-$ (недиссоциированная молекула кислоты $HCOOH$ с O_3 не реагирует) с образованием CO_2 или какого-либо интермедиата, который в последующих реакциях быстро превращается в CO_2 . Кроме того, в ходе первичной и последующих стадий генерируются такие активные интермедиаты, которые реагируют с O_3 и приводят к его дополнительному расходу. В то же время значимое расходование формиата происходит только в первичной стадии. Данная схема соответствует результатам работ [8, 9], где на основе квантово-химических исследований выявлены наиболее вероятные пути сложной реакции O_3 с формиат-ионом $HCOO^-$ и предложены конкретные интермедиаты, которые могут вызывать дополнительное расходование озона.

Обозначим истинную константу скорости первичной стадии $O_3 + HCOO^-$ через $k_{O_3+HCOO^-}$. Тогда в соответствии со схемой, скорость выделения диоксида углерода представляется выражением

$$r(CO_2) = k_{O_3+HCOO^-}[O_3][HCOO^-],$$

где $[O_3]$ и $[HCOO^-]$ – концентрации в реакционном растворе, М. Примем, что скорость расходования озона пропорциональна концентрациям озона и формиат-иона:

$$r(O_3) = k_{O_3}[O_3][HCOO^-], \quad (4)$$

где k_{O_3} – эффективная константа скорости. На основе данных рис. 5 имеем

$$k_{O_3}/k_{O_3+HCOO^-} = r(O_3)/r(CO_2) = 2.36 \pm 0.15. \quad (5)$$

Кинетический анализ наших результатов выполним с помощью подхода, использованного в работе [11]. Взаимодействие озона с раствором муравьиной кислотой в барботажном реакторе – это газо-жидкостная реакция, причем в [11] показано, что процессы растворения и химических реакций озона в жидкости можно рассматривать независимо друг от друга. Поэтому можно записать условие равенства скоростей растворения и расходования озона в химической реакции в стационарном режиме функционирования реактора:

$$k_L a (H_{O_3} C(O_3) - [O_3]) = k_{O_3} [O_3] [HCOO^-], \quad (6)$$

где $k_L a, c^{-1}$ – объемный коэффициент массопереноса озона между газовой и жидкой фазами, H_{O_3} – безразмерная константа Генри озона, равная отношению его молярных объемных концентраций в растворе и в газовой фазе в условиях равновесия. Из соотношения (6) получим

$$[O_3] = \frac{k_L a H_{O_3} C(O_3)}{k_L a + k_{O_3} [HCOO^-]}. \quad (7)$$

С другой стороны, сопоставляя выражения скорости расходования озона (1) и (4), имеем

$$\frac{v}{V_{\text{реак}}} (C^{\circ}(O_3) - C(O_3)) = k_{O_3} [O_3] [HCOO^-]. \quad (8)$$

Подставив (7) в (8), получим соотношение между концентрациями O_3 в газовом потоке на выходе из реактора и $HCOO^-$ в растворе:

$$\begin{aligned} \frac{v}{V_{\text{реак}}} (C^{\circ}(O_3) - C(O_3)) &= \\ &= \frac{k_L a H_{O_3} C(O_3) k_{O_3} [HCOO^-]}{k_L a + k_{O_3} [HCOO^-]}. \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогично работе [11], определим на основе (9) удельную скорость F – отношение скорости расходования озона $r(O_3)$ к его максимально возможно концентрации в реакционном растворе $H_{O_3} C(O_3)$:

$$\begin{aligned} F &= \frac{v}{H_{O_3} V_{\text{реак}}} \frac{C^{\circ}(O_3) - C(O_3)}{C(O_3)} = \\ &= \frac{k_L a k_{O_3} [HCOO^-]}{k_L a + k_{O_3} [HCOO^-]}. \end{aligned}$$

Экспериментальные значения F рассчитываются по формуле

$$F = \frac{v}{H_{O_3} V_{\text{реак}}} \frac{C^{\circ}(O_3) - C(O_3)}{C(O_3)},$$

значения константы Генри H_{O_3} даны в [16, 28, 29]. С другой стороны, зависимость F от $[HCOO^-]$, определяемая выражением

$$F = \frac{k_L a k_{O_3} [HCOO^-]}{k_L a + k_{O_3} [HCOO^-]}, \quad (10)$$

позволяет определить значения параметров $k_L a$ и k_{O_3} .

Нетрудно показать, что в условиях наших экспериментов концентрация формиата в растворе может быть с хорошей точностью представлена формулой

$$[HCOO^-] = \frac{C_{HCOOH} K_C}{C_{HClO_4}}. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), можно получить соотношения

$$F = \frac{k_L a k_{O_3} C_{HCOOH} K_C / C_{HClO_4}}{k_L a + k_{O_3} C_{HCOOH} K_C / C_{HClO_4}}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_{O_3}} \frac{C_{HClO_4}}{C_{HCOOH} K_C}. \quad (13)$$

Справедливость формул (12)–(13) является следствием того, что с озоном взаимодействует формиат-ион, а недиссоциированная кислота не реагирует. При этом зависимость $1/F$ от $C_{HClO_4}/C_{HCOOH} K_C$ должна быть прямолинейной. Как показано на рис. 6, график этой зависимости, построенный на основе результатов настоящей работы, а также тех данных статьи [11], где реакционные растворы содержали только муравьиную и хлорную кислоты, действительно может

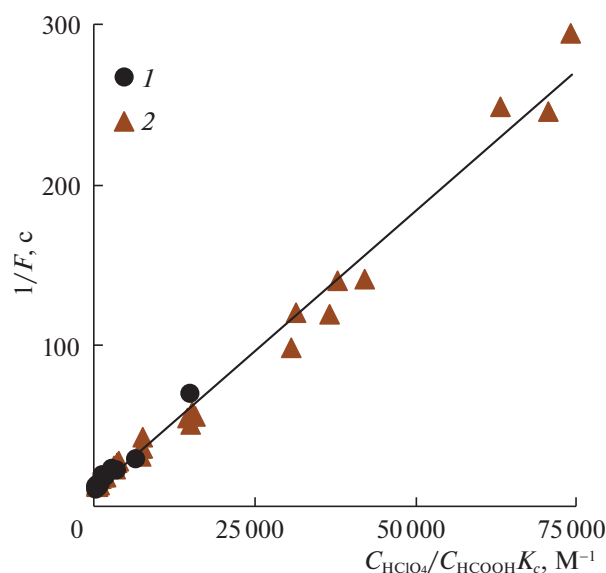


Рис. 6. Значения величины $1/F$ при различных концентрациях HCOOH и HClO_4 в реакционном растворе; 1 – наши данные, 2 – работы [11].

быть хорошо представлен прямой линией. Это подтверждает правильность исходного предположения об отсутствии реакции O_3 с недиссоциированной молекулой HCOOH .

Отметим, что коэффициенты уравнения линейной регрессии на рис. 6 позволяют определить константу скорости k_{O_3} , а также объемный коэффициент массопереноса озона: $1/k_{\text{O}_3} = (3.51 \pm 0.13) \times 10^{-3}$ моль с л^{-1} , $1/k_L a = 9 \pm 3$ с, откуда $k_{\text{O}_3} = 285 \pm 11$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, $k_L a = 0.11 \pm 0.04$ с $^{-1}$. С учетом погрешностей эти значения совпадают со значениями из работы [11]: $k_{\text{O}_3} = 280 \pm 15$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, $k_L a = 0.094 \pm 0.016$ с $^{-1}$, найденными с помощью иного метода обработки данных. Это свидетельствует о надежности результатов обоих исследований.

Выше (равенство (5)) определено отношение эффективной константы скорости расходования озона к истинной константе скорости реакции молекулы O_3 с формиат-ионом HCOO^- $k_{\text{O}_3}/k_{\text{O}_3+\text{HCOO}^-}$. Так как величина k_{O_3} , найденная в идентичных экспериментальных условиях, известна ($k_{\text{O}_3} = 285 \pm 11$ (эта работа), 280 ± 15 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [11]), можно вычислить значение истинной константы

$$k_{\text{O}_3+\text{HCOO}^-} = 120 \pm 15 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} \quad (\text{при } 20\text{--}21^\circ\text{C}).$$

Важно, что этот результат получен на основе измерений скорости выделения CO_2 – единственного продукта окисления формиата. В то же вре-

мя все другие оценки аналогичной величины в литературе [8, 10, 11] на самом деле соответствуют константе k_{O_3} , так как основаны на определении кинетики расходования O_3 , которое может происходить не только в целевой, но и побочных реакциях.

Таким образом, показано, что единственный конечный продукт окисления муравьиной кислоты в кислых водных растворах – диоксид углерода. Предложен метод количественного определения CO_2 в газовом потоке. Подтверждено, что с недиссоциированной молекулой HCOOH озон не реагирует. Определено значение истинной константы скорости реакции O_3 с формиат-ионом HCOO^- в водном растворе при $20\text{--}21^\circ\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Claudel B., Nueilat M., Andrieu J. // Appl. Catal. 1984. V. 11. № 2. P. 217.
2. Harmsen J.M.A., Jelemensky L., Van Andel-Scheffer P.J.M. et al. // Appl. Catal. A. 1997. V. 165. № 1–2. P. 499.
3. Lin J., Nakajima T., Jomoto T., Hiraiwa K. // Ozone Sci. Eng. 2000. V. 22. № 3. P. 241.
4. Kuo C.-Y. // J. Chromatography A. 1998. V. 804. № 1–2. P. 265.
5. Yapsakli K., Can Z.S. // Water Quality Res. J. Can. 2004. V. 39. № 2. P. 140.
6. El-Raady A.a.A., Nakajima T. // Ozone Sci. Eng. 2005. V. 27. № 1. P. 11.
7. Mayer B.K., Ryan D.R. // Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. Cham: Springer, 2019. P. 345–386.
8. Von Sonntag C., Von Gunten U. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications. London: IWA Publishing, 2012.
9. Reisz E., Fischbacher A., Naumov S. et al. // Ozone Sci. Eng. 2014. V. 36. № 6. P. 532.
10. Hoigné J., Bader H. // Water Res. 1983. V. 17. № 2. P. 185.
11. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Гасанова Р.Б., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1307.
12. Dorland R.M., Hibbert H. // Can. J. Res. 1940. V. 18b. № 1. P. 30.
13. Bernatek E., Grønning P., Ledaal T. // Acta Chem. Scan. 1964. V. 18. P. 1966.
14. Von Gunten U. // Water Res. 2003. V. 37. № 7. P. 1443.
15. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1973. С. 132.
16. Levantov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355.
17. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Азизова П.Ш. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 65.
18. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Там же. 2016. Т. 90. № 12. С. 1791.
19. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.

20. *Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Toronto – New York – London: D. Van Nostrand Company, 1956.
21. *Иванов С.В., Панченко В.Я.* // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 7. С. 725.
22. *Juránek J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1958. V. 23. № 1. P. 78.
23. *Grassmann H.* // Handbuch der Analytischen Chemie. Elemente der Vierten Hauptgruppe: I Kohlenstoff. Siliconium. Berlin–Heidelberg: Springer, 1967. P. 215.
24. *Matsui M., Koike T., Shibata K.* // J. Soc. Dyers Colourists. 1988. V. 104. № 12. P. 482.
25. *Bányai É.* // Indicators. Ch. 3. Acid–Base Indicators. Oxford: Pergamon Press, 1972. P. 65–176.
26. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М.: Химия, 1972. С. 278.
27. *Bell J.L.S., Wesolowski D.J., Palmer D.A.* // J. Sol. Chem. 1993. V. 22. № 2. P. 125.
28. *Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1275.
29. *Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 7. С. 986.