

УДК 532.73-1:532.739.2:531.756.4

РАСТВОРИМОСТЬ ОЗОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ, НИТРАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОН-СПЕЦИФИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА ДЛЯ ОКСАЛАТ-ИОНА В МОДЕЛИ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2019 г. А. В. Гордеев^{а, *}, А. Ф. Селиверстов^а, Б. Г. Ершов^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: Gordeev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 30.10.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 11.02.2019 г.

Изучена растворимость озона при 25°C в растворах щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ и нитрата калия KNO_3 до концентраций 1 и 2 М соответственно. Найдены значения констант Сеченова для этих растворов электролитов: 0.081 ± 0.010 и $0.082 \pm 0.004 M^{-1}$ соответственно. Определено значение анион-специфического параметра в модели растворимости газов Weisenberger–Schumpe для оксалат-иона $h_{C_2O_4^{2-}} = 0.1266 M^{-1}$. На основании экспериментальных данных из различных источников определен набор коэффициентов для расчета плотности растворов $H_2C_2O_4$ в зависимости от температуры в диапазоне от 5 до 100°C и концентрации раствора вплоть до насыщенных при заданной температуре.

Ключевые слова: растворимость озона, константа Сеченова, модель Weisenberger–Schumpe, оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$, щавелевая кислота, $H_2C_2O_4$, нитраты, KNO_3 , $NaNO_3$, плотность растворов

DOI: 10.1134/S0040357119050038

ВВЕДЕНИЕ

Оксалат-ионы и другие комплексоны широко используются в радиохимической промышленности и в атомной энергетике в технологиях переработки ядерного топлива и утилизации радиоактивных отходов [1]. В результате возникают значительные по объему жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Наличие комплексонов в растворе в присутствии высокого содержания солей, преимущественно нитратов (вплоть до 300–400 г/л), существенно осложняет очистку ЖРО от радионуклидов. Окислительное разложение оксалат-иона озоном является наиболее эффективным и безотходным способом переработки ЖРО [2, 3]. Технологически процесс разложения оксалатов основан на процессах массопереноса озона из газовой фазы в жидкую в результате реализации различных способов барботажа озono-кислородной смеси через растворы. Поэтому эффективность разложения оксалатов в значительной степени зависит от растворимости озона в растворах. На растворимость же, в свою очередь, заметно влияют солевой состав системы и температура, которые могут значительно изменяться при реализации технологического процесса. В связи с этим необходимость

расчета равновесного содержания озона, на границе газ–жидкость, является весьма актуальной задачей для оптимизации технологического процесса переработки ЖРО. Отметим, что поставленная задача выходит далеко за рамки радиохимических технологий и важна также для практики переработки многих водных стоков с высоким солевым содержанием, включая жидкие промышленные и бытовые отходы.

Ранее рядом исследователей [4–6] была предложена модель расчета растворимости газов в концентрированных растворах. В окончательной редакции [6] разработанная модель позволяла с учетом температурного фактора рассчитывать содержание порядка 20 видов газов в растворах индивидуальных электролитов и их смесей. Эта модель получила название модели Weisenberger–Schumpe. Расчет растворимости газов в ней основывается на использовании хорошо известной эмпирической зависимости Сеченова, связывающей растворимость неэлектролита (в нашем случае газа) с концентрацией электролита в растворе:

$$\lg \left(\frac{k_H}{k_H^0} \right) = K_S c_{sol}. \quad (1)$$

Модель Weisenberger–Schumpe предлагает простое и удобное уравнение для расчета константы Сеченова (K_S), основанное на использовании индивидуальных параметров ионов h_i ($i = +, -$) и газа h_G [7]:

$$K_S = \sum_i (h_i + h_G)n_i, \quad h_G = h_{G,0} + h_t(t - 25). \quad (2)$$

Значения h_i для 50 неорганических катионов и анионов, $h_{G,0}$ и h_t для 22 газов были определены в работе [6] на основе обработки более 900 различных констант Сеченова. Отметим, что в рамках модели Weisenberger–Schumpe были найдены значения параметров неорганических ионов, входящих как в состав сильных электролитов (K^+ , Na^+ , Cl^- и т.д.), так и ионов, склонных к гидролизу или к неполной диссоциации (Al^{3+} , Th^{4+} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$). Вне зависимости от этого, модель Weisenberger–Schumpe позволяет достаточно хорошо ($\pm 20\%$), учитывая значительный разброс в экспериментальных данных, предсказывать значение констант Генри для различных газов в растворах электролитов [6]. Это дает основание предполагать, что модель может быть использована и для описания влияния на растворимость газов не только в растворах неорганических, но и органических кислот и солей, которые склонны к неполной диссоциации. Для распространения действия модели на растворы органических кислот и их солей достаточно на основе экспериментальных данных определить для них значения анион-специфических параметров модели $-h_-$. В частности, для щавелевой кислоты это будет параметр $h_{C_2O_4^{2-}}$ для аниона $C_2O_4^{2-}$.

Отметим, что изначально озон не входил в список газов, для которых был определен газоспецифический параметр $h_{G,0}$ [6]. Наиболее вероятная причина этого связана с отсутствием надежных данных из-за неустойчивости озона в водных растворах и взаимодействия его с растворенным веществом [8]. Это затрудняло использование обычных статических методов определения растворимости. Позднее значение $h_{G,0}$ для озона было определено отдельно в работе [9] и вошло в обобщенные данные для параметров модели [7]. В работе [10] мы уточнили значение $h_{G,0}$. Найденное нами значение $h_{G,0} = -0.0152 \text{ M}^{-1}$ было использовано в настоящем исследовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. При приготовлении растворов $H_2C_2O_4$ использовался дважды перекристаллизованный реагент марки “х. ч.”, что позволило в несколько раз снизить наблюдаемую скорость гибели озона в концентрированных растворах. Рас-

творы готовились на тридистиллированной воде с сопротивлением не менее чем 18 Мом. Концентрации приготовленных растворов уточнялись по плотности, определяемой весовым способом, в соответствии с уравнением (4), представляющим собой зависимость плотности раствора от концентрации и температуры, взятой из [11]. Так как для щавелевой кислоты значения коэффициентов в уравнении (4) в работе [11] отсутствовали, их значения были получены нами в результате обработки экспериментальных данных различных источников (см. раздел “Плотность растворов щавелевой кислоты”). При определении плотности растворов в качестве раствора сравнения использовалась вода. Выражение для определения плотности воды от температуры было взято из работы [11]. При получении озона использовался кислород из баллона марки “о.с.ч.” (99.99%) без предварительной очистки. Однако при определении параметров спектра поглощения озона в чистой воде применялись дополнительные методы очистки кислорода и озono-кислородной смеси, описанные в разделе “Спектр озона в воде”.

Установка. Схема установки и ее модификация для проведения озонирования, а также методика проведения экспериментов по определению растворимости озона в растворах солей были детально описаны в наших предыдущих работах [10, 12]. Особенностью данной установки является возможность определения истинной растворимости озона в условиях, когда его растворение сопровождается заметным разложением ($t_{1/2} > 10 \text{ с}$). Методика основывается на корректировке наблюдаемой концентрации озона в жидкой фазе с учетом соотношения скорости массопереноса озона через поверхность раздела фаз и скоростью его гибели в растворе [13]. Значительная интенсификация процесса насыщения за счет сокращения объема ячейки, а также возможность измерения скорости массопереноса и скорости гибели непосредственно в каждом эксперименте существенно расширяет диапазон исследуемых растворов.

Для уменьшения экспериментальной ошибки и улучшения воспроизводимости измерений в установку, которая была описана в работе [12], был внесен ряд конструктивных изменений [10]. Перед измерением концентрации озона в газовой фазе прибором “Медозон-254/5” озono-кислородная смесь пропусклась через 3 ловушки Дрекслея. Две первые ловушки были заполнены дистиллированной водой и служили для очистки озона. Третья заполнялась раствором того же состава, как и исследуемый раствор. После прохождения этой ловушки давление паров воды в газовой фазе и над раствором ячейки выравнивалось, что позволяло избегать изменения состава раствора при барботировании. Для улучшения воспроизводимости результатов регистрационный

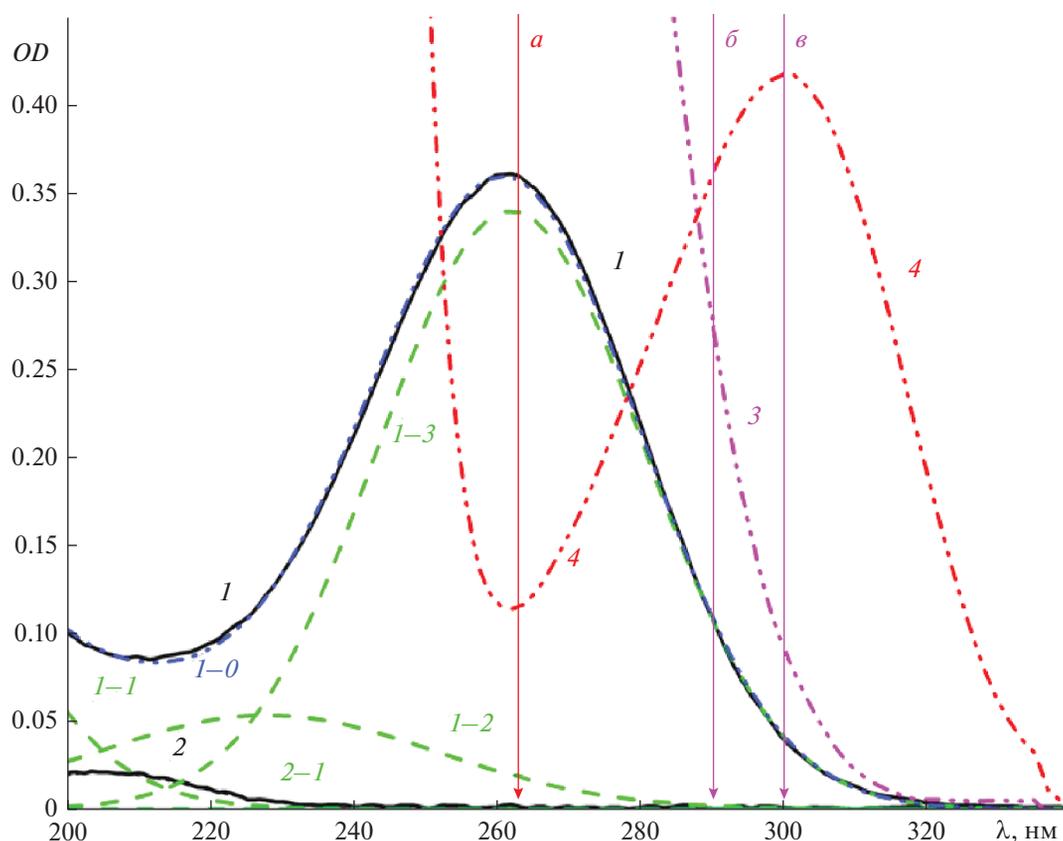


Рис. 1. Зависимость поглощения от длины волны. Спектры поглощения воды: (1) – после барботирования озонной смеси в течение 20 с; (2) – после барботирования Ag в течение 5 мин; (1–0) – общий спектр поглощения озона в растворе; (1–1), (1–2), (1–3), (2–1) – полосы поглощения, входящие в общий спектр, рассчитанные в соответствии с уравнением (3) и с параметрами из табл. 1, (1–0) = (1–1) + (1–2) + (1–3) + (2–1). Амплитуды полос поглощения: (1–1) – $a_1 = 0.416$; (1–2) – $a_2 = 0.053$; (1–3) – $a_3 = 0.339$; (2–1) – $a_4 = 0.020$. Спектры поглощения растворов: (3) – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.143 М); (4) – KNO_3 (0.1 М). Длины волн, при которых определялось содержание озона в растворах: (а) – $\lambda = 263.2$ нм, $\epsilon = 2948$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$; (б) – $\lambda = 290.0$ нм, $\epsilon = 907$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$; (в) – $\lambda = 300.0$ нм, $\epsilon = 345$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

блок установки, часть газовых коммуникаций, включая ловушки Дрекслера и газоанализатор озона “Медозон-254/5”, были помещены в воздушный термостат. Температура в воздушном термостате устанавливалась на уровне температуры ячейки и регулировалась с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Для получения высоких концентраций озона, необходимых при изучении растворов щавелевой кислоты, использовался капиллярный озонатор “БИКОЗ-10” с водяным охлаждением и диапазоном изменения концентрации озона на выходе от 100 до 180 мг/л при расходе до 2–5 мл/с. При изучении растворимости озона в растворах KNO_3 , обладающих значительным поглощением на длине волны регистрации озона (263.2 нм), использовался пластинчатый озонатор “УОТА-60-01” производства ООО “Фирма Медозон”, генерирующий концентрацию озона на выходе в диапазоне от 10 до 80 мг/л и позволяющий устанавливать и поддерживать ее с точностью до 1 мг/л.

Методика эксперимента. Методика проведения эксперимента и обработки результатов были описаны ранее [12, 10]. Из-за сильного поглощения оксалат-иона в УФ-области (рис. 1, кривая 3) регистрация поглощения озона осуществлялась на одной из длин волн – 290 или 300 нм, в зависимости от концентрации исследуемого раствора. Поглощение озона в растворах KNO_3 регистрировалось на длине волны 263.2 нм, где раствор был наиболее прозрачен (рис. 1, кривая 4). Все измерения растворимости проводились при 25°C . Коэффициенты молярного поглощения при выбранных длинах волн были вычислены из уравнения (3), полученного при изучении поглощения озона в чистой воде.

Спектр озона в воде. Спектр поглощения озона представляет собой несимметричный пик с максимумом при 260 нм [14, 15]. Для определения зависимости коэффициента молярного поглощения (ϵ) растворенного озона от длины волны (λ)

была проведена серия экспериментов, в которых определялось влияние концентрации газа и pH среды на форму спектра. Характерные спектры поглощения, получаемые в ходе исследования, приведены на рис. 1 (спектры 1 и 2). Во всех спектрах было учтено исходное поглощение системы с помощью вычитания из регистрируемого спектра исходного спектра ячейки, заполненной водой или раствором кислоты. В соответствии с использованной методикой эксперимента спектры поглощения озона получали путем насыщения свежеприготовленной тридистиллированной воды или водного раствора хлорной кислоты (1.5 М) в кварцевой ячейке в течение 20 с (см. раздел “Установка”). Уровень концентрации озона в растворе регулировался путем задания в генераторе озона “УОТА-60-01” его содержания в озono-кислородной смеси. После окончания насыщения и регистрации спектра, приблизительно через 4 мин с начала эксперимента, раствор продувался аргоном в течение 5 минуты и затем фиксировался остаточный спектр поглощения (рис. 1, спектр 2). Учитывая, что продуктом разложения озона в воде является кислород и крайне незначительное количество пероксида водорода ($\approx 10^{-7}$ М), наблюдаемое остаточное поглощение в чистой воде после продувки аргоном свидетельствует о присутствии посторонних примесей в озono-кислородной смеси. Для их удаления был предпринят ряд мер по очистке газа, как на входе в озонатор, так и после него. До озонатора кислород из баллона пропускаться через поглотитель Зайцева с пористой пластиной, заполненный натровой известью VentiSorb, с целью удаления остаточного CO_2 . После озонатора озono-кислородная смесь пропускаться через азотную ловушку, заполненную сухим льдом, а затем через ловушку Дрекслея, заполненную водой. Для очистки аргона использовалась только ловушка с натровой известью VentiSorb и газ подавался в ячейку напрямую, минуя озонатор. В отсутствие описанной системы очистки газа наблюдалось значительное нарастание поглощения при 200 нм, увеличивающееся с увеличением времени озонирования. Более того, pH воды значительно снижался (до 3.5 за 30 мин озонирования) и появлялось заметное количество пероксида водорода ($\approx 10^{-4}$ М), который уверенно определялся специфической реакцией с $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Возникновение значительного количества пероксида водорода и подкисление раствора можно объяснить гидролизом органических перекисных соединений. Последние возникают в результате окисления присутствующих органических примесей при пропускании через озонатор неочищенного кислорода. В результате в растворе накапливался пероксид водорода и органическая кислота.

В отличие от поглощения озона в газовой фазе, где полосу поглощения Хартли (Hartlay) (200–300 нм) можно описать одной гауссовой кривой [16–18], в воде и водных растворах форма полосы поглощения значительно отличается от кривой Гаусса [14, 15]. Три полосы поглощения с формой нормального распределения Гаусса было использовано нами при описании суммарного спектра поглощения озона в воде (рис. 1, полосы 1–1, 1–2, 1–3). Суммарный коэффициент поглощения рассчитывался по уравнению

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max} \sum_{i=1}^3 \left[a_i \exp \left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max,i})^2}{2\omega_i^2} \right) \right], \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}. \quad (3)$$

К сожалению, однозначно установить положение и ширину всех трех полос на имеющемся экспериментальном материале не представлялось возможным. Полосы поглощения 1–1 и 1–2 на рис. 1 не имели четко выраженных отдельных максимумов и перегибов, а их амплитуды линейно коррелированы между собой, что видно на рис. 2а. Для определения характеристик полосы поглощения 1–3 на рис. 1 имелся лишь небольшой участок его крыла, к тому же, как показал дальнейший анализ, поглощение в этой области имеет составляющую, не связанную с поглощением озона (рис. 2б). Для устранения перечисленных выше неопределенностей мы предположили, что наблюдаемое поглощение озона формируется из поглощения трех частиц: O_3 , H_2O_4 и HO_2 . Схему превращения между этими тремя частицами формально можно представить в виде следующих равновесий:



По спектрам, представленным в работах [19, 20], были определены характеристики полосы поглощения HO_2 – ее положение ($\lambda_{\max} = 228$ нм) и полуширина ($\omega = 23.8$ нм). На основании данных по оценке ультрафиолетовых спектров поглощения полиоксидов водорода (HO_2 , H_2O_2 , H_2O_4), представленных в работе [21], мы зафиксировали положение максимума для H_2O_4 при 158.7 нм. Остаточное поглощение в системе после продувки ее аргоном описывалось одной полосой гауссовой формы (рис. 1, спектр 2–1) и учитывалось как дополнительный пик в уравнении (3) с фиксированными параметрами. При этом найденные для этой полосы значения $\lambda_{\max} = 204.8$ нм и $\omega = 12.9$ нм были постоянными для всех спектров, а значение амплитуды (a) фиксировалось только для текущего спектра. Остальные параметры в уравнении (3), такие как положение максимума полосы Хартли и полуширины полос, определялись при обработке экспериментальных спектров. Значения найденных параметров пиков, моделирующих погло-

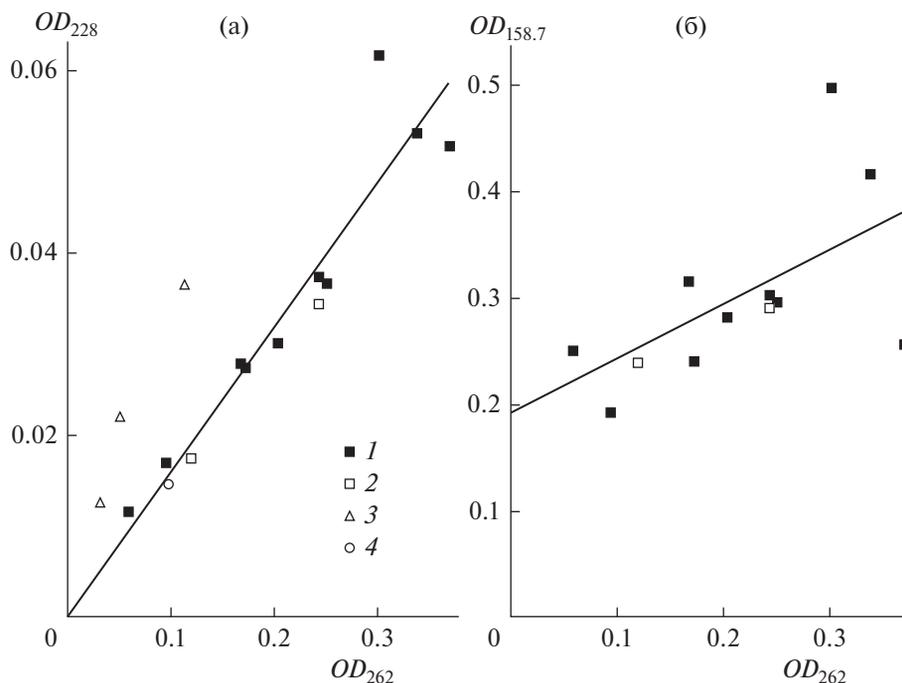


Рис. 2. Соотношения между амплитудами полос поглощения (табл. 1), составляющие спектр поглощения озона. (а) – корреляция между амплитудами пиков при 262 и 228 нм. (б) – корреляция между амплитудами пиков при 262 и 158.7 нм. Отношения амплитуд: (1) – в чистой воде; (2) – в растворе 1.5 М HClO_4 ; (3) – в растворах HClO_4 [14]; (4) – в растворах 0.01 М HClO_4 [15]. Сплошные линии – линейные регрессии, описывающие данные (1) и (2).

щение озона в воде и кислых растворах, представлены в табл. 1. На рис. 1 для одного из спектров поглощения озона приведен пример такого описания. На рис. 2 показаны соотношения между амплитудами всех трех пиков, полученные при описании спектров. На рис. 2а видно, что как для чистой воды, так и для 1.5 М раствора хлорной кислоты между амплитудами пиков с положениями 262 и 228 нм наблюдается линейная корреляция с коэффициентом 0.159, проходящая через начало координат. Это свидетельствует о том, что поглощение при 228 нм и его интенсивность прямо зависит от содержания озона в растворе и принадлежит либо самому озону, либо частице, находящейся с ним в равновесии, например HO_2 . Соотношение амплитуд пиков с положением 262 и 158.7 нм также описывается прямой линией с наклоном 0.511. Однако в этом случае она не проходит через начало координат. Это можно объяснить дополнительным поглощением в этой области, которое не связано с присутствием озона в растворе, но которое исчезает при продувке его аргоном. Это дополнительное поглощение в окончательном варианте не учитывалось в суммарном спектре озона, определяемом уравнением (3). Отметим, что влияние полосы поглощения с максимумом при 158.7 нм при $\lambda \geq 225$ нм не превышает 1%.

Для предварительной нормировки рассчитываемого спектра озона в соответствии с уравнением (3) значение амплитуды пика 3 на рис. 1 при 262 нм принималось за 1.0, а амплитуды двух других пиков принимались равными углам наклона корреляционных кривых на рис. 2: $a_1 = 0.511$ и $a_2 = 0.159$. В результате расчета поглощения по уравнению (3) в интервале от 200 до 350 нм с использованием найденных значений амплитуд и значения $\epsilon_{\max} = 1.0$ было найдено максимальное значение 1.059, которое соответствовало длине волны $\lambda = 260.8$ нм. Именно это значение использовалось для окончательной нормировки. В табл. 1 приведены значения амплитуд пиков для нормированного спектра. Исходя из ранее использованного нами значения коэффициента молярного поглощения озона в воде $\epsilon = 2810 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при $\lambda = 254.2$ нм [10, 12], величина ϵ_{\max} в уравнении (3) в положении максимума поглощения озона при 260.8 нм составила $2972 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Используя уравнение (3) и величины параметров ($i = 1-3$) из табл. 1, мы определили значения коэффициентов молярного поглощения озона для длин волн, на которых в экспериментах регистрировалось его поглощение в растворах щавелевой кислоты и нитратах: $\epsilon_{263.2} = 2948 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{290} = 907 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{300} = 345 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Таблица 1. Значения параметров $\lambda_{\max,i}$, ω_i и a_i в уравнении (3). $\epsilon_{\max} = 2972 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Параметр	Номер пика в уравнении (3) (i)			
	1	2	3	4
$\lambda_{\max,i}$, нм	158.7	228	262	204.8
ω_i , нм	21	23.8	18.5	12.9
a_i после нормировки при $\lambda = 260.8$ нм	0.482	0.15	0.944	Определялась отдельно для каждого спектра

Плотность растворов. Как было отмечено в разделе “Материалы”, для приготовления растворов и уточнения концентраций использовалась зависимость их плотности от концентрации и температуры растворов, предложенная в [11]:

$$\rho = \rho_w + (Ac + Bct + Cct^2 + Dc^{3/2} + Ec^{3/2}t + Fc^{3/2}t^2)/1000, \text{ г см}^{-3}. \quad (4)$$

Значения коэффициентов A, B, C, D, E, F были табулированы в [11] для более чем 300 неорганических растворов. Поскольку для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ данные в работе отсутствовали, мы определили значения коэффициентов в уравнении (4), используя данные оригинальных работ.

При нахождении коэффициентов в уравнении (4) для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ использовались данные работ [22–39]. Наиболее полные зависимости изменения плотности от концентрации щавелевой кислоты (0–30%) и изменения температуры (15–100°C) приведены в [31]. Данные других работ были менее систематическими и относились, как правило, к температурам 20 или 25°C. Поскольку значения плотности концентрированных растворов щавелевой кислоты не сильно отличались от плотности воды, при отборе и дальнейшей обработке данных мы использовали концентрационные зависимости $\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_w(t)$. Определение коэффициентов в уравнении (4) для растворов щавелевой кислоты проводилось в два этапа. В начале, на основании предварительного расчета, были исключены данные, отклонение которых от расчетной величины составляло более чем 10%. Следует отметить, что подход при реализации этого этапа не был полностью формальным. Так, были отклонены данные работы [38] для всех четырех температур (20, 30, 40 и 50°C). Причиной стала ярко выраженная нелинейность, представленной в работе, зависимости плотности от концентрации при $t = 20^\circ\text{C}$ (рис. 3а, точки 7), которая сильно отличалась от аналогичных зависимостей других восьми авторов (рис. 3а). И хотя при других температурах зависимости из работы [38] явно доминировали по числу точек над другими малочисленными данными из работ [27, 31], мы сочли

правильным исключить все данные этой работы из рассмотрения с целью избежать возможного искажения результата.

Аналогично, из-за участков зависимостей плотность–концентрация раствора, на которых плотность растворов была ниже плотности воды, из рассмотрения были исключены данные работы [39], для температур 35 и 45°C. Окончательно при нахождении коэффициентов в уравнении (4) нами были использованы только данные работ [22–31], как в наибольшей степени согласованных и не имеющих внутренних противоречий

Ввиду значительного различия, более чем в 60 раз, между экспериментальными значениями $\rho(t) - \rho_w(t)$, поиск коэффициентов для уравнения (4) мы проводили с использованием разновидности обобщенного метода наименьших квадратов (МНК) весового МНК. Этот метод, за счет использования весов для каждой точки эксперимента, позволял минимизировать не сумму квадратов ошибки отклонений, а сумму квадратов относительных отклонений. В результате достигалось более равномерное приближение для всех экспериментальных данных. Детали использованного подхода были описаны в работе [10] на примере нахождения параметров $h_{\text{ClO}_4^-}$ и $h_{\text{G},0}$ для модели Weisenberger–Schumpe. Найденные коэффициенты для расчета плотности растворов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приведены в табл. 2. Отклонение рассчитываемых значений плотности растворов $\rho(t)$ в диапазоне температур от 5 до 100°C и концентраций вплоть до насыщенных при данной температуре составило не более 0.2%. Отклонение между рассчитанными и экспериментальными значениями величин $\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_w(t)$ не превышало 6.5%.

Определение растворимости озона в растворах щавелевой кислоты. Для определения значения параметра $h_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ для $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в модели Weisenberger–Schumpe мы использовали уравнение (2). В соответствии с ним константа Сеченова для озона в растворах щавелевой кислоты может быть записана следующим образом:

$$K_S = (h_{\text{H}^+} + h_{\text{G}})2 + (h_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} + h_{\text{G}}). \quad (5)$$

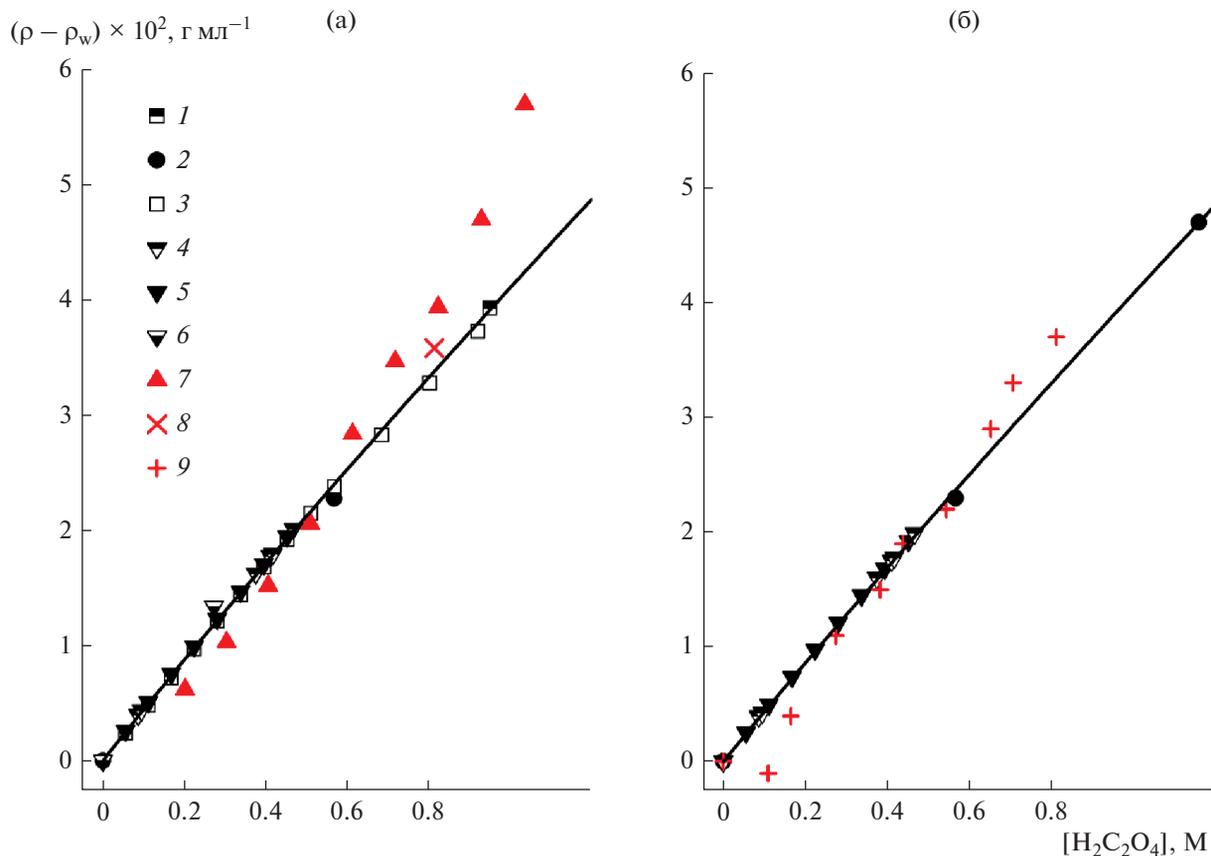


Рис. 3. Зависимости прироста плотности раствора $(\rho - \rho_w)$ от молярной концентрации $H_2C_2O_4$ по данным различных работ: (а) – температура 20°C; (б) – температура 25°C. Точки: (1) – [27]; (2) – [31]; (3) – [28]; (4) – [23]; (5) – [22]; (6) – [33]; (7) – [39]; (8) – [32]; (9) – [30].

С учетом того, что в модели Weisenberger–Schumpe для иона H^+ параметр h_{H^+} принимается равным 0, из уравнения (5) получаем уравнение для расчета значения $h_{C_2O_4^{2-}}$:

$$h_{C_2O_4^{2-}} = K_S - 3h_G. \quad (6)$$

Значение константы Сеченова K_S озона для растворов щавелевой кислоты было определено по углу наклона линейной зависимости константы Генри k_H от молярной концентрации в полулогарифмических координатах, показанной на рис. 4. Подставив в уравнение (6) найденное значение константы Сеченова $K_S = 0.081 \pm 0.010 \text{ M}^{-1}$ и значение специфической газовой постоянной для озона, определенное нами в работе [10]: $h_{G,0} = -0.0152 \text{ M}^{-1}$, которое при температуре эксперимента 25°C совпадает с h_G (уравнение (2)), находим $h_{C_2O_4^{2-}} = 0.1266 \text{ M}^{-1}$. Данное значение приведено до четвертого знака, аналогично тому, как это сделано в работах [6, 7]. С учетом точности полученных экспериментальных данных значение определенного нами параметра следует записать как $h_{C_2O_4^{2-}} = 0.13 \pm 0.01 \text{ M}^{-1}$.

В нашей работе в качестве вспомогательного параметра при определении растворимости озона использовалась константа гибели озона в растворах щавелевой кислоты (k_d). Данные кинетики

Таблица 2. Коэффициенты, использованные для расчета плотности растворов по уравнению (4), кг м^{-3}

Вещество	$A \times 10^{-2}$	$-B \times 10$	$C \times 10^3$	$-D$	$E \times 10^2$	$-F \times 10^4$	t	c_{max}	Ссылка
KNO_3	0.6553	1.4770	0.9596	2.3230	2.3640	1.5	0–100	Насыщенный	[11]
$NaNO_3$	0.6298	2.382	1.52	4.138	6.626	4.208	0–100	Насыщенный	[11]
$C_2H_2O_4$	0.5209	3.5842	2.5422	9.1575	25.205	18.074	5–100	0–1 М	Эта работа

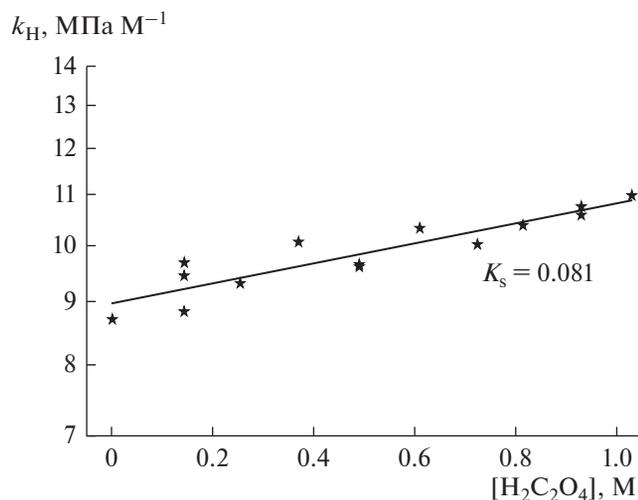


Рис. 4. Зависимость константы Генри k_H Па М⁻¹ для озона от молярной концентрации растворов щавелевой кислоты. Температура 25°C. Точки – экспериментальные значения; линия – линейная аппроксимация экспериментальных точек.

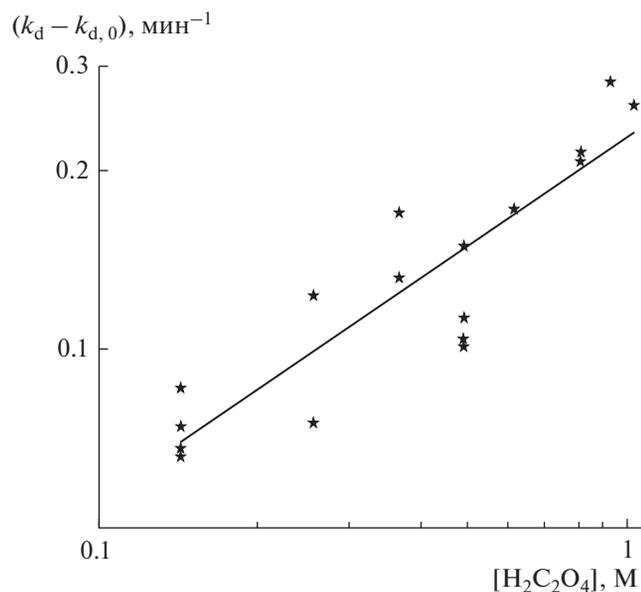


Рис. 5. Определение порядка реакции гибели озона по концентрации $H_2C_2O_4$.

гибели озона, как и кинетики насыщения, фиксировались в каждом эксперименте и использовались для корректировки регистрируемой концентрации озона в растворе. Эта скорректированная концентрация соответствовала концентрации озона на поверхности раздела газ–раствор и принималась за истинную, равновесную концентрацию. Кинетика гибели озона в растворах щавеле-

вой кислоты хорошо описывается реакцией первого порядка от концентрации озона:

$$\frac{d[O_3]}{d\tau} = -k_d[O_3], \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}. \quad (7)$$

Константа скорости гибели k_d при этом оказывается зависимой от концентрации щавелевой кислоты в растворе, что следует из наклона зависимости $k_d - [H_2C_2O_4]$ на рис. 5. Представив эту зависимость в виде уравнения

$$k_d = k_{d,0} + k[H_2C_2O_4]^r, \quad (8)$$

по углу наклона зависимости $\lg(k_d - k_{d,0}) - \lg([H_2C_2O_4])$ находим порядок реакции по щавелевой кислоте $-r = 0.6$. Значение $\lg(k) = -0.642$ и соответственно $k = 0.228 \text{ мин}^{-1}$ также определяется из этой зависимости как значение $\lg(k_d - k_{d,0})$ при концентрации $[H_2C_2O_4] = 1 \text{ М}$, для которой $\lg([H_2C_2O_4]) = 0$. Учитывая, что в наших исследованиях наблюдаемая константа гибели озона в чистой воде $k_{d,0} = 0.036 \text{ мин}^{-1}$, уравнение (7) можно записать следующим образом:

$$\frac{d[O_3]}{d\tau} = -0.036 \cdot [O_3] - 0.228 \cdot [O_3][H_2C_2O_4]^{0.6}, \text{ М}^{-1}\text{мин}^{-1}. \quad (9)$$

Отметим, что дробный порядок скорости гибели озона по концентрации щавелевой кислоты, скорее всего, указывает на сложный, многоступенчатый механизм взаимодействия озона с ней.

Определение растворимости озона в растворах KNO_3 и $NaNO_3$. Значительные количества солей нитратов щелочных металлов, в основном натрия, присутствующих в составе ЖРО, существенно снижают растворимость озона. Это негативно сказывается на эффективности использования озона при окислении щавелевой кислоты. Модель Weisenberger–Schumpe позволяет рассчитать константы Сеченова, а следовательно, и концентрации озона на поверхности раздела фаз в таких растворах. Оценку точности, с которой модель предсказывает значения констант Сеченова для растворов солей нитратов при растворении в них озона, мы провели на примере растворов $NaNO_3$ и KNO_3 . Используя ион-специфические параметры модели для ионов Na^+ , K^+ и NO_3^- , определенные ранее при исследовании растворимости других газов в растворах различных солей [6, 7], а также уточненное нами значение параметра $h_{G,0}$ для озона [10], мы провели проверку соответствия рассчитанных констант Сеченова для озона по модели Weisenberger–Schumpe с экспериментальными данными. Ранее экспериментальное определение растворимости и константы Сеченова для озона в растворах $NaNO_3$ было выполнено в работе [10] при температуре 25°C. Растворимость озона в растворах $NaNO_3$ также была

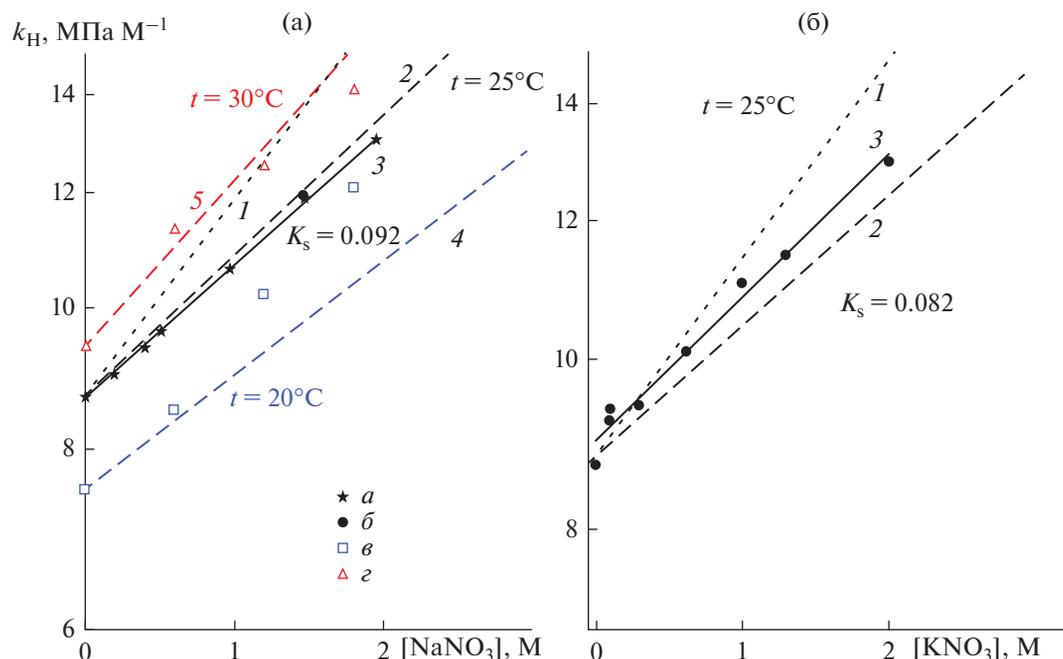


Рис. 6. Зависимость константы Генри для O_3 от концентрации электролита в растворе в полулогарифмических координатах: (а) – для NaNO_3 ; (б) – для KNO_3 . Точки: (а) – $t = 25^\circ\text{C}$, из [10]; (б) – $t = 25^\circ\text{C}$, настоящая работа; (θ) – $t = 20^\circ\text{C}$, из [40]; (z) – $t = 30^\circ\text{C}$, из [40]. Линии (точечные) (1) – $t = 25^\circ\text{C}$, расчет по модели Weisenberger–Schumpe с использованием оригинальных параметров модели [7]. Линии (пунктирные) – расчет по модели Weisenberger–Schumpe с использованием нового параметра модели $h_{\text{G},0} = -0.0152 \text{ M}^{-1}$ [10]: (2) – $t = 25^\circ\text{C}$; (4) – $t = 20^\circ\text{C}$; (5) – $t = 30^\circ\text{C}$. Линии (3) – $t = 25^\circ\text{C}$, линейные аппроксимации экспериментальных данных (а) и (б).

изучена при трех температурах (20, 30 и 40°C) в [40]. Экспериментальные данные вместе с расчетными зависимостями, полученными в соответствии с моделью Weisenberger–Schumpe, представлены на рис. 6а. Расчет константы Генри для температур 20, 25 и 30°C был выполнен по уравнению (1). В нем константы Сеченова для каждой из температур определялись в соответствии с уравнением

$$K_S = (h_{\text{Na}^+} + h_{\text{G}}) + (h_{\text{NO}_3^-} + h_{\text{G}}) = 0.1271 + 2h_{\text{G},0}. \quad (10)$$

Для расчета газоспецифического параметра h_{G} использовалось уравнение

$$h_{\text{G}} = h_{\text{G},0} + 1.79 \times 10^{-3} (t - 25). \quad (11)$$

На рис. 6 линия 1 соответствует использованию оригинального значения параметра $h_{\text{G},0} = 0.00396 \text{ M}^{-1}$, взятого из работы [7], а линии 2, 4, 5 соответствуют использованию значения $h_{\text{G},0} = -0.0152 \text{ M}^{-1}$, полученного нами в работе [10].

Для расчета константы Сеченова озона для KNO_3 при 25°C использовалось уравнение

$$K_S = (h_{\text{K}^+} + h_{\text{G}}) + (h_{\text{NO}_3^-} + h_{\text{G}}) = 0.105 + 2h_{\text{G},0}. \quad (12)$$

Результаты расчетов показаны на рис. 6б. На нем линии 1 и 2, как и на рис. 6а, соответствовали использованию различных значений $h_{\text{G},0}$ для озона. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 6 для NaNO_3 и KNO_3 , значения констант Сеченова, соответствующие углам наклона зависимостей $\lg(k_H) - c$, были найдены равными 0.092 ± 0.001 и $0.082 \pm 0.004 \text{ M}^{-1}$ соответственно. При определении K_S как для растворов нитратов, так и для щавелевой кислоты использовалось значение константы Генри для озона в воде $k_{\text{H},0} = 8.71 \times 10^6 \text{ Па M}^{-1}$. Оно рассчитывалось как среднее значение $k_{\text{H},0}$, измеренных для воды с использованием как озонатора “БИКОЗ-10”, так и “УОТА-60-10” [10].

Как для растворов NaNO_3 , так и для KNO_3 более хорошее совпадение рассчитанных и измеренных значений достигается при использовании значения газоспецифического параметра $h_{\text{G},0} = -0.0152 \text{ M}^{-1}$, полученного нами в работе [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования определено значение анион-специфического парамет-

ра для $C_2O_4^{2-}$ ($h_{C_2O_4^{2-}} = 0.1266 M^{-1}$) в модели растворимости газов Weisenberger–Schumpe. Таким образом, модель Weisenberger–Schumpe может быть использована для расчета растворимости газов в растворах, содержащих оксалат-ион.

Продемонстрировано хорошее согласие между рассчитанными и измеренными истинными (на поверхности раздела фаз) значениями констант Генри для озона в растворах $NaNO_3$ и KNO_3 в широком диапазоне концентраций (до 160 г/л для $NaNO_3$ и до 200 г/л для KNO_3). Отметим, что из-за ограничений при постановке эксперимента применимость модели была подтверждена до концентраций нитратов существенно более низких, чем встречаются на практике (до 400 г/л). Тем не менее мы считаем, что модель Weisenberger–Schumpe можно использовать для расчета констант Генри озона в растворах с более высокой концентрацией $NaNO_3$ и KNO_3 . Такое предположение основано, во-первых, на отсутствии отклонений от закона Сеченова в исследованном концентрационном диапазоне, во-вторых, на хорошем описании моделью констант Генри CO_2 в растворах с концентрацией до 5 М [41] и, в третьих, на схожести поведения растворенного озона с поведением других атмосферных газов.

Отмечено, что использование в модели Weisenberger–Schumpe значения газоспецифического параметра $-0.0152 M^{-1}$ для озона, определенного нами в предыдущей работе [10], дает значительно более хорошее совпадение между расчетными и измеренными значениями, что становится особенно заметно в концентрированных растворах.

В ходе выполнения работы были найдены коэффициенты для эмпирической зависимости плотности щавелевой кислоты от ее молярной концентрации и температуры в соответствии с уравнением (4), предложенным в работе [11]. Анализ спектра озона в воде и кислых растворах показал, что спектр озона в области длин волн выше 225 нм практически не изменяется от его концентрации в растворе и может быть описан двумя кривыми Гаусса с положением максимумов при 228 и 262 нм в соответствии с уравнением (3) и данными табл. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00336) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер исследовательской работы АААА-А16-116121410087-6).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A, B, C, D, E	коэффициенты в уравнении (4)
F	
a	амплитуда пиков поглощения в уравнении (3)
c	молярная концентрация электролита, моль (л раствора) $^{-1}$
h	параметр модели Weisenberger–Schumpe для ионов и газа, M^{-1}
K_S	константа Сеченова, M^{-1}
k	константа гибели озона с щавелевой кислотой, $мин^{-1}$
k_d	константа гибели озона в растворе, $мин^{-1}$
$k_{d,0}$	константа гибели озона в воде, $мин^{-1}$
k_H	константа Генри в растворе, Па M^{-1}
k_H^0	константа Генри в чистом растворителе, Па M^{-1}
m	молярная концентрация электролита, моль (кг H_2O) $^{-1}$
n	стехиометрический номер
OD	оптическая плотность
p	процентная концентрация, %
r	порядок реакции
t	температура, °C
$[X]$	молярная концентрация вещества X, M
ϵ	молярный коэффициент поглощения, $M^{-1} см^{-1}$
λ	длина волны, нм
ρ	плотность раствора, г $см^{-3}$
τ	время, мин
ω	полуширина пика, нм

ИНДЕКСЫ

0	чистый растворитель
G	газовая фаза
i	номер иона, пика
j	номер солевого компонента в растворе
max	максимальное значение
w	относится к значению для воды

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seliverstov A.F., Lagunova Y.O., Ershov B.G., Gelis V.M., Basiev A.G. Recovery of radioactive cobalt from aqueous EDTA solutions using concentrated ozone // Radiochemistry. 2009. V. 51. № 3. P. 326. [Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Ершов Б.Г., Гелис В.М., Басиев А.Г. Выделение радиоактивного кобальта из водных рас-

- творов ЭДТА с использованием концентрированного озона // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 3. С. 286.]
2. *Lagunova Y.O., Seliverstov A.F., Ershov B.G., Basiev A.G.* Oxidative decomposition of oxalate ions in water solutions of concentrated ozone // *At. Energy (N. Y., NY, U. S.)*. 2012. V. 113. № 2. P. 112. [*Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Ершов Б.Г., Басиев А.Г.* Окислительное разложение оксалат-ионов в водных растворах концентрированным озоном // *Ат. энерг.* 2012. Т. 113. № 2. С. 93.]
 3. *Seliverstov A.F., Lagunova Y.O., Ershov B.G., Shashkovskii S.G.* Oxidative decomposition of oxalate ion with ozone in aqueous solution // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. № 11. P. 2533. [*Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Ершов Б.Г., Шашковский С.Г.* Окислительное разложение оксалат-иона озоном в водных растворах // *Журн. общ. хим.* 2017. Т. 87. № 11. С. 1789.]
 4. *van Krevelen D.W., Hofstijzer P.J.* On the Solubility of Gases in Aqueous Solutions // *Chimie et Industrie: Numero Speciale du XXI Congres Internationale de Chimie Industrielle. Bruxelles, 1948.* P. 168.
 5. *Onda K., Sada E., Kobayashi T., Kito S., Ito K.* Salting-out Parameters of Gas Solubility in Aqueous Salt Solutions // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1970. V. 3. P. 18.
 6. *Weisenberger S., Schumpe A.* Estimation of Gas Solubilities in Salt Solutions at Temperatures from 273 to 363 K // *AICHe J.* 1996. V. 42. P. 298.
 7. *Sander S.P., Abbott J., Barker J.R., Burkholder J.B., Friedl R.R., Golden D.M., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., Moortgat G.K., Orkin V.L., Wine P.H.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation 17; JPL Publication 10–6. Pasadena: Jet Propulsion Laboratory, 2011.
 8. *Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals // *Water Res.* 1985. V. 19. № 8. P. 993.
 9. *Rischbieter E., Stein H., Schumpe A.* Ozone Solubilities in Water and Aqueous Salt Solutions // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. V. 45. № 2. P. 338.
 10. *Ershov B.G., Gordeev A.V., Seliverstov A.F.* Ozone solubility in aqueous solutions of perchlorates and other electrolytes: Correction of the Weisenberger–Schumpe model parameters for the ClO_4^- and O_3 // *Ozone: Sci. Eng.* 2018. V. 41. № 3. P. 207. <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1525278>
 11. *Novotny P., Söhnel O.* Densities of Binary Aqueous Solutions of 306 Inorganic Substances // *J. Chem. Eng. Data.* 1988. V. 33. № 1. P. 49.
 12. *Ershov B.G., Gordeev A.V., Seliverstov A.F.* Ozone solubility in aqueous solutions of NaCl , Na_2SO_4 , and K_2SO_4 : application of the Weisenberger–Schumpe model for description of regularities and calculation of the ozone absorption coefficient // *Ozone: Sci. Eng.* 2017. V. 39. № 2. P. 69.
 13. *Roth J.A., Sullivan D.E.* Solubility of ozone in water // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1981. V. 20. № 2. P. 137.
 14. *Alder M.G., Hill G.R.* The Kinetics and Mechanism of Hydroxide Ion Catalyzed Ozone Decomposition in Aqueous Solution I // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 5. P. 1884.
 15. *Kilpatrick M.L., Herrick C.C., Kilpatrick M.* The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution 1, 2 // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. № 9. P. 1784.
 16. *Molina L.T., Molina M.J.* Absolute absorption cross sections of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 1986. V. 91. № 13. P. 14501.
 17. *Joens J.A.* An assignment of the structured features in the Hartley band absorption spectrum of ozone // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 5. P. 3407.
 18. *O’Keeffe P., Ridley T., Lawley K.P., Donovan R.J.* Reanalysis of the ultraviolet absorption spectrum of ozone // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 20. P. 9311.
 19. *Hug G.L.* Optical spectra of nonmetallic inorganic transient species in aqueous solution. NSRDSNBS Report 69. Washington, DC: National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, 1981.
 20. *Bielski B.H.J.* Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO_2 and O_2^- free radicals // *Photochem. Photobiol.* 1978. V. 28. № 4–5. P. 645.
 21. *Sprague M.K., Irikura K.K.* Thermochemistry of $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_4$: Does HO_2 Dimerization Affect Laboratory Studies? // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. № 27. P. 7052.
 22. *Hull C. et al.* International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. National Academies, 1933. V. 3.
 23. *Roth W.* Über die Absorption des Stickoxyduls in wässrigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe // *Z. Phys. Chem.* 1897. V. 24. № 1. P. 114.
 24. *Masson J.I.O.* XI.—The solubility of electrolytes in aqueous solutions. Part II. Solubility of oxalic acid in other acids // *J. Chem. Soc., Trans.* 1912. V. 101. P. 103.
 25. *Livingston J., Morgan R., McKirahan W.W.* The Weight of a Falling Drop and the Laws of Tate; XIV. The Drop Weights of Aqueous Solutions of the Salts of Organic Acids // *J. Am. Chem. Soc.* 1913. V. 35. № 11. P. 1759.
 26. *Kohlrausch F.* Das elektrische Leitungsvermögen der Chlor, Brom und Jodwasserstoffsäure, der Schwefel, Phosphor, Oxal, Weinund Essigsäure in wässrigen Lösungen // *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)*. 1876. V. 235. № 10. P. 233.
 27. *Herz W., Martin E.* Zur Kenntnis der inneren Reibung flüssiger Systeme // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1923. V. 132. № 1. P. 41.
 28. *Haynes W.M.* Concentrative properties of aqueous solutions: density, refractive index, freezing point depression, and viscosity // *CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Haynes W.M.* Boca Raton, Fla.: CRC, 2012. Section 5. P. 5–123.
 29. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / Под ред. Никольского Б.П. М.: Химия, 1965.
 30. *Hyyvärinen A.P. et al.* Surface tensions and densities of oxalic, malonic, succinic, maleic, malic, and cis-pinonic acids // *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. № 1. P. 255.
 31. *Голубев И.Ф., Вагина Э.Н., Церковская К.Н.* Плотность и вязкость водных и азотнокислых растворов дикарбоновых кислот // *Сборник. Химия и технология продуктов органического синтеза (полупродукты для синтеза полиамидов)*. М.: Госхимиздат, 1963. С. 57.

32. *Le Blanc M.* Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociationstheorie // *Z. Phys. Chem.* 1889. V. 4. № 1. P. 553.
33. *Nicol W.W.J.* XXIV. The molecular volumes of salt-solutions.—Part II. Water of crystallization // London, Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1884. V. 18. № 112. P. 179.
34. *Loomis E.H.* Ueber das specifische Gewicht und das electrische Leitungsvermögen der Normallösungen von Natrium und Kaliumhydroxyd, von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure // *Ann. Phys. Chem.* 1897. V. 60. № 2. P. 547.
35. *Franz B.* Die specifischen Gewichte einiger wässrigen Lösungen // *Adv. Synth. Catal.* 1872. V. 5. № 1. P. 274.
36. *Schulze A.* Ueber die Ausdehnung der wichtigsten Titrirflüssigkeiten durch die Wärme // *Z. Anal. Chem.* 1882. V. 21. № 1. P. 167.
37. *von Traube J.* Ueber die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1891. V. 265. № 1. P. 27.
38. *Gupta R.R., Singh M.* Apparent molar volumes of oxalic acid in water and in aqueous solutions of fructose at 293.15, 303.15, 313.15 and 323.15 K // *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* 2007. V. 46. P. 455.
39. *Amutha P.S., Rajkumar X.R.* Apparent Molal Volumes and Partial Molar Volumes of Aqueous Solutions of Some Biologically Important Compounds at 308 and 318 K // *Asian J. Chem.* 2011. V. 23. № 3. P. 1360.
40. *Panich N.M., Ershov B.G.* The solubility and kinetics of decomposition of ozone in aqueous solutions of nitrates // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 82. № 8. P. 1262. [*Панич Н.М., Ершов Б.Г.* Растворимость и кинетика разложения озона в водных растворах нитратов // *Ж. физ. хим.* 2008. Т. 82. № 8. С. 1423.]
41. *Yasunishi A., Yoshida F.* Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions // *J. Chem. Eng. Data.* 1979. V. 24. № 1. P. 11.