

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ pH ВОДЫ ПРИ ОЗОНИРОВАНИИ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке

ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение №14.В37.21.1196 от 14.09.2012).

Изучен характер падения pH при озонировании различных объектов (дистиллированная, ионизованная, водопроводная и речная вода, модельные растворы неорганических солей), исследованы изменение концентрации озона при проведении процесса озонирования, а также возможность влияния присутствия солей некоторых металлов на снижение pH обрабатываемой жидкости. Сделаны предположения относительно причин значительного увеличения кислотности озонируемой воды.

**Ключевые слова:** озонирование воды; стабильность озона; реакции озона в воде; изменение pH.

Озонирование является одним из самых эффективных методов очистки и обеззараживания воды [1]. Озон – сильный окислитель, способен реагировать с множеством органических и неорганических веществ в воде и разлагается с образованием кислорода. Реакции озона в воде достаточно подробно изучены [2].

Однако появление и интенсивное развитие нового направления – гетерогенного каталитического озонирования – привело к более углубленным исследованиям вопроса взаимодействия озона с гетерогенной поверхностью и растворенными в обрабатываемой воде веществами [3].

Механизм разложения в присутствии катализатора органических загрязнителей, устойчивых к прямому озонированию, несмотря на множество работ в данной области, все еще не ясен, и существует предположение, что для каждого катализатора в зависимости от природы загрязнителя имеет место определенный механизм [4]. Знание механизма разложения органических загрязнителей озоном позволит создать системы, обладающие максимальной эффективностью очистки, а также управлять процессом, варьируя параметры для достижения наилучшего экономического эффекта.

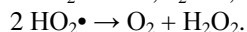
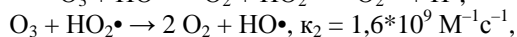
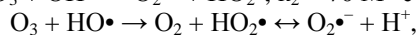
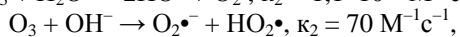
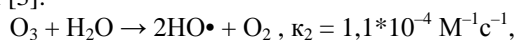
В процессе работы над созданием высокоэффективного катализатора озонирования воды [5] нами было отмечено изменение pH обрабатываемого раствора или воды во время озонирования без дополнительных воздействий.

Озон обладает большим запасом энергии и сравнительно легко отдает атом кислорода [6]. В результате своей высокой реакционной способности озон нестабилен в воде. В водных растворах он разлагается значительно быстрее, чем в газовой фазе. Период полураспада молекулярного озона варьируется от нескольких секунд до нескольких минут [7, 8].

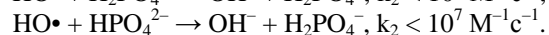
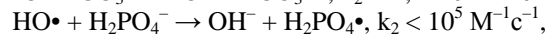
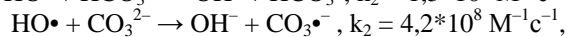
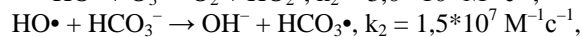
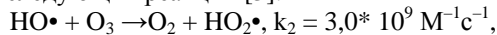
Разложение озона описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка

$$- (d[O_3] / dt)_{pH} = k' [O_3].$$

Данный процесс происходит по следующим реакциям [3]:



В щелочной среде скорость разложения озона увеличивается. При pH от 7 до 10 типичное время полураспада озона составляет от 15 до 25 мин. Разложение озона значительно замедляется в присутствии веществ-поглотителей гидроксил-радикалов в результате протекания следующих реакций [3]:



Вещества, присутствующие в озонируемой воде, способны инициировать, промотировать или ингибировать радикальные цепные реакции с участием озона [3]. Инициаторы ( $OH^-$ ,  $H_2O_2/HO_2^-$ ,  $Fe^{2+}$ , формиаты, гуминовые вещества (ГВ)) способны индуцировать формирование иона супероксида ( $O_2^{\cdot-}$ ) из молекулы озона. Промоторы ( $R_2-SH-OH$ , арил-радикалы, формиаты, ГВ,  $O_3$ ) важны для регенерации супероксид-ионов из гидроксил-радикалов. Ингибиторы (анион уксусной кислоты, алкил-R, карбонат- и гидрокарбонат-анионы, ГВ) способны связывать гидроксил-радикалы без регенерации супероксид-аниона.

Таким образом, устойчивость озона зависит от pH среды, в которой проводится озонирование, а также от состава обрабатываемой жидкости. Устойчивость озона в воде и водных растворах играет важную роль для его эффективного использования. Авторы [9] занимались изучением кинетики распада и стабилизации озона в воде и водных растворах. Также в качестве фактора влияния на устойчивость озона в работе [9] рассматривалась чистота воды, которая оценивалась качественно как вода разного способа очистки: деионизованная, дистиллированная и водопроводная. Авторы выявили, что константа скорости распада озона падает в ряду: водопроводная вода > дистиллированная вода > деионизованная вода суммарно в 9 раз. Обнаруженное ими отклонение от линейной формы кинетических кривых снижения концентрации озона говорит об участии примесей в процессе разложения  $O_3$  в случае вод слабой очистки. По мнению авторов, в этом случае происходит накопление продуктов разложения озона по цепному механизму.

Изучение устойчивости озона в присутствии солей жесткости вызывает большой интерес в связи с тем, что озонирование применяется в производстве

питьевой воды, в которой данные соли присутствуют по установленному нормативу в количествах от 7 до 10 мМ. По данным авторов [9], карбонаты кальция, магния и бария имеют на порядок более высокую эффективность каталитического разложения озона в воде, чем сульфаты данных металлов. Это может быть обусловлено взаимодействием карбонат- и гидрокарбонат-анионов с озоном и их включением в цепочку радикальных реакций, как было указано выше.

Таким образом, можно отметить, что озонирование, несмотря на относительную простоту в приборном оформлении, является достаточно сложным химическим процессом. Озон способен интенсивно разлагаться в присутствии в воде большого числа веществ, вступающих с ним в радикальные реакции. Однако ранее не было указано, имеют ли данные особенности метода влияние на изменение таких параметров озонируемой воды, как рН.

В качестве объектов озонирования выступали модельные растворы солей металлов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ), а также деионизованная вода (полученная на аппарате «Водолей», с содержанием микропримесей порядка  $10^{-6}$  М), дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72), водопроводная вода (очистка и поставка ООО «Томскводоканал») и речная вода (р. Томь). Для изучения стабильности озона в растворах с различным рН использовались растворы карбоната кальция и соляной кислоты со значениями рН 11,5 и 1,1 соответственно.

Озонирование проводилось в 250-миллилитровом стеклянном реакторе. Объем обрабатываемой жидкости составлял 100 мл, подача газа осуществлялась через стеклянный фильтр пористостью 40 меш, помещенный в дно реактора. В качестве озонсодержащего газа использовалась озono-воздушная смесь с концентрацией озона 2,5 мг/л, полученная из осушенного воздуха в озонаторе Поликор-В. Эксперименты проводились при температуре  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ , со скоростью подачи газовой смеси 500 мл/мин.

Концентрация озона в газовой и жидкой фазе определялась с помощью озонметров Медозон 254/5 и 254/5ж соответственно. Для измерения рН растворов использовался рН-метр рН-150МИ.

*Изменение рН при озонировании образцов воды различных типов.* На рис. 1 приведены данные об изменении рН вод различного типа при озонировании. Видно, что в течение 30 мин для всех объектов произошло падение рН до значений 1,5–1,8. Причем характер изменения рН для образца речной воды схож с таковым для образцов дистиллированной и деионизованной вод, а в случае с водопроводной водой наблюдается меньшая крутизна кинетической кривой в начальном участке.

Как упоминалось выше, авторы [9] показали, что константа скорости распада озона падает в ряду водопроводная вода > дистиллированная вода > деионизованная вода. То есть в водопроводной воде скорость разложения озона максимальна. Причиной, по их мнению, являются примеси, присутствующие в водопроводной воде, в частности соли жесткости.

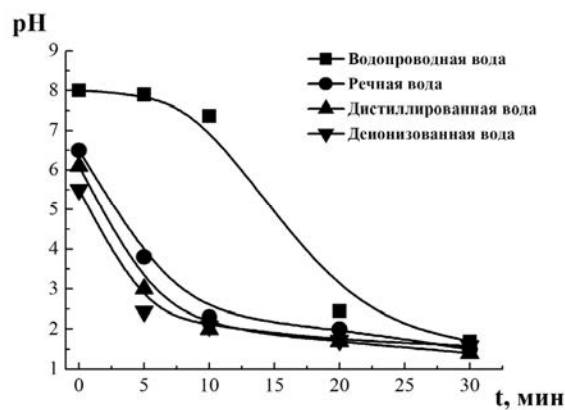


Рис. 1. Данные об изменении рН вод различных типов при озонировании

Однако следует отметить, что на рис. 1 начальное значение рН водопроводной воды составляет 8,0. Возможно, причина различия в форме начальных участков зависимости рН следующая: время озонирования заключается в различных начальных значениях водородного фактора озонируемых образцов воды. Для уточнения данного момента было изучено изменение концентрации озона в кислом и щелочном растворах при выдерживании на воздухе после 20-минутного озонирования. Полученные данные приведены на рис. 2.

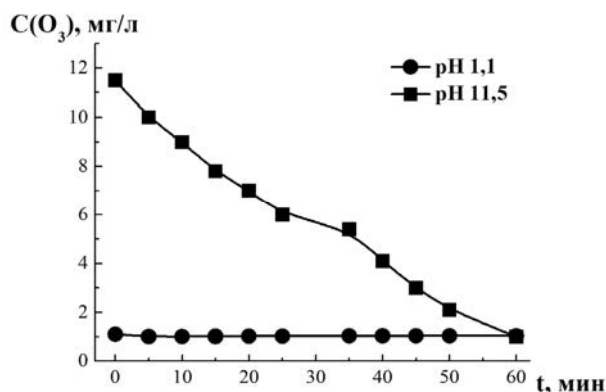


Рис. 2. Данные о стабильности озона при различных рН раствора

Видно, что при 20-минутном озонировании раствора, имеющего щелочной рН, концентрация растворенного озона на порядок превышает таковую для сильнокислого раствора, что не согласуется с приведенными выше литературными данными. А в отсутствие дальнейшей подачи озono-воздушной смеси в щелочной среде распад почти 100% растворенного  $\text{O}_3$  происходит в течение часа. Таким образом, исходя из полученных данных, можно сказать, что в данных конкретных экспериментальных условиях растворимость озона в щелочной среде на порядок превышает растворимость  $\text{O}_3$  при гораздо более кислом рН.

Кроме того, остаточный озон в щелочной среде стабилен и распадается достаточно длительное время. То есть более высокое начальное значение рН водопроводной воды способствует более интенсивному растворению и стабилизации озона в первые 10–15 мин процесса озонирования, что может объяснять иной характер изменения рН при обработке озоном образцов водопроводной воды.

Для подтверждения данной теории было изучено изменение pH и концентрации растворенного озона при озонировании образцов дистиллированной и водопроводной воды. Полученные данные представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

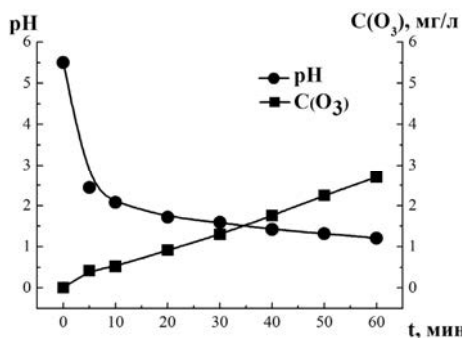


Рис. 3. Данные об изменении pH и концентрации озона при озонировании дистиллированной воды

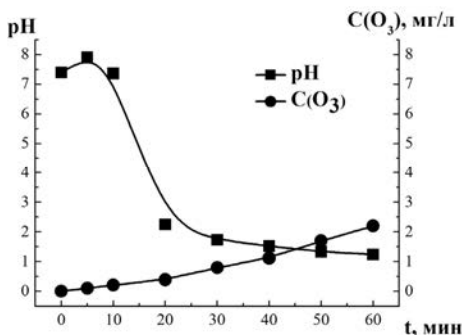


Рис. 4. Данные об изменении pH и концентрации озона при озонировании водопроводной воды

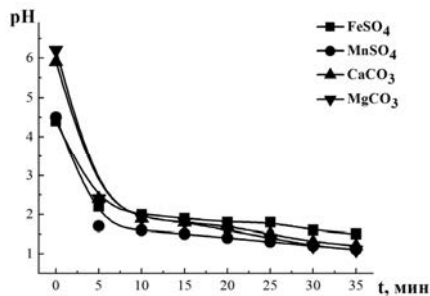


Рис. 5. Влияние присутствия солей металлов (0,001 М) на характер изменения pH при озонировании

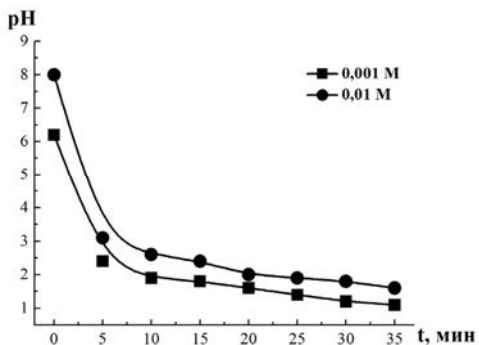


Рис. 6. Влияние концентрации карбоната магния на характер изменения pH при озонировании

Можно отметить, что хотя характер изменения pH на начальном этапе озонирования различен, значительных отличий в характере изменения концентрации озона в озонируемых образцах не наблюдается. Следовательно, разница в ходе кривых падения pH обусловлена другими факторами.

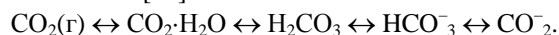
Как упоминалось выше, присутствие солей жесткости влияет на стабильность озона в воде. Кроме того, соли карбонатной жесткости способны взаимодействовать с озоном с включением в цепочку радикальных реакций. Данные о влиянии присутствия некоторых солей металлов приведены на рис. 5. Видно, что присутствие данных солей в концентрации 0,001 М не приводит к изменению характера падения pH при озонировании. На примере карбоната магния показано, что увеличение концентрации также не влияет на форму кривой изменения pH (рис. 6).

Таким образом, различие в характере падения pH на начальном этапе озонирования образцов дистиллированной и водопроводной воды не обусловлено присутствием солей жесткости в последней, кроме того, речная вода также содержит указанные соли.

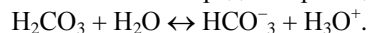
*Возможные причины снижения pH воды при озонировании.* Ранее в литературе не встречалось упоминаний о снижении pH воды при обработке озоном. В данной работе рассмотрены две возможные причины закисления озонируемых образцов воды.

Во-первых, в процессе озонирования для повышения эффективности растворения озона из газовой смеси обеспечивается по возможности максимальная площадь контакта между жидкой и газовой фазами. В этом случае увеличивается не только доля растворенного озона, но и других газов, входящих в состав смеси.

Газовая смесь, подаваемая при озонировании, помимо O<sub>3</sub>, содержит другие газы, входящие в состав воздуха (так как воздух является исходным газом), в том числе CO<sub>2</sub>. Углекислый газ имеет высокую растворимость и растворяется с образованием угольной кислоты по схеме [10]:



Угольная кислота подвергается обратимому гидролизу, повышая кислотность среды по реакции



Таким образом, повышение содержания растворенного углекислого газа в жидкости может приводить к понижению pH раствора.

Кроме того, как известно [6], озон активно реагирует с азотом, образуя десятки токсичных соединений. Однако такое взаимодействие происходит только при повышенных температурах (более 200°C). При этом возможно образование высших окислов, а в присутствии воды или ее паров процесс идет до получения азотистой и азотной кислот [10]. Процесс озонирования воды, как правило, ведется при комнатных и близких к комнатной температурах, что, на первый взгляд, исключает возможность протекания реакций между N<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>. Однако авторы [6] также указывают на то, что взаимодействие N<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> возможно в озонаторе под действием разряда, в случае если исходным газом для получения озона служит воздух. На данном этапе работы анализ на содержание оксидов азота в получаемой озono-воздушной смеси не проводился.

Показано, что при обработке воды и модельных растворов неорганических солей озono-воздушной смесью происходит падение значения pH до 1–2. Характер изменения pH одинаков для образцов дистиллированной, деионизованной и речной воды, а также для растворов некоторых солей жесткости в дистиллированной воде. В случае озонирования водопроводной воды на начальном этапе изменение pH происходит медленнее, однако через 30 мин проведения процесса достигает указанных выше значений. В качестве причин значительного повышения кислотности обрабатываемых

жидкостей предложено растворение большого количества углекислого газа с образованием угольной кислоты, гидролиз которой приводит к понижению pH или взаимодействию озона (на этапе получения из воздуха) с азотом и его окислами с последующим образованием азотной кислоты, снижающей pH обрабатываемой жидкости. Данный вопрос требует углубленного изучения, так как озонирование с использованием озono-воздушной смеси достаточно широко применяется для очистки воды различного назначения, в том числе питьевой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Васенин И.М., Глазунов А.А., Шрагер Э.Р. и др.* Математическая модель озонирования воды // Известия высших учебных заведений: физика. 2004. № 10. 19 с.
2. *Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А.* Введение в экологическую химию. М. : Высш. шк., 1994. 400 с.
3. *Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M., Nawrocki J.* Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment // Applied Catalysis B: Environmental. 2003. Vol. 46. P. 639–669.
4. *Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B.* The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 99. P. 27–42.
5. Пат. № 2394777 РФ. Способ очистки воды от органических загрязнителей озонem в присутствии катализатора / Т.И. Изаак, Г.М. Мокроусов, А.В. Шабалина. Заявлено 23.03.2009 г. Опубл. 20.07.2010 г.
6. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. 480 с.
7. *Wu J., Wu Ch., Ma H., Chang Ch.* Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes // Chemosphere. 2004. Vol. 54. 998 p.
8. *Ershov B.G., Morozov P.A.* Decomposition of Ozone in Water at pH 4–8 // Zhurnal Prikladnoi Khimii. 2008. Vol. 81, № 11. P. 1777–1780.
9. *Лань Ань В.Т.* Особенности кинетики распада и стабилизации озона в воде и в водных растворах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011.
10. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Реакции неорганических веществ: справочник / под ред. Р.А. Лидина. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Дрофа, 2007. 637 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 2 сентября 2013 г.