

Изучение кинетики озонирования водных растворов органических соединений

Бенько Е.М.

Озон как окислитель нашел широкое применение благодаря своей высокой реакционной способности и отсутствию токсичных побочных продуктов. Одна из ключевых сфер его приложения - подготовка питьевой воды и очистка промышленных сточных вод. Поэтому важное практическое значение имеет изучение кинетических закономерностей и механизмов реакций озона с различными классами органических соединений в водных средах.

Целью настоящей работы является определение константы скорости реакции озона с альдегидом глиоксалем в водных растворах. Работа знакомит с методами получения озона, его свойствами, техникой озонирования в барботажном реакторе, а также способами описания кинетики газо-жидкостных реакций.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Озон является одним из наиболее сильных окислителей. (E_o +2,075 и +1,246 В в кислой и щелочной среде, соответственно). Он способен в относительно мягких условиях (при комнатной температуре и нормальном давлении) реагировать со многими органическими соединениями. Особенно легко окисляются фенолы, ароматические и непредельные соединения – токсичные и устойчивые к биodeградации водные загрязнители. Карбоновые кислоты, кетокислоты и альдегиды, которые образуются при озонировании непредельных и ароматических соединений значительно более устойчивы к действию озона. Теоретически процесс озонирования может идти до полного окисления, т.е. до образования воды, оксида углерода и высших оксидов других элементов, однако на практике этому препятствуют малые скорости реакций на конечных стадиях.

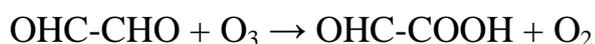
При озонировании в водной среде может протекать процесс разложения озона, который приводит к образованию активных радикалов. Реакции с участием радикалов обычно идут не селективно и с большими скоростями, а реакции с молекулярным озоном более медленно и характеризуются высокой

селективностью. Преимущественный путь озонирования (молекулярный, радикальный или смешанный) определяется природой окисляемого вещества и факторами, влияющими на распад озона, главным из которых является рН раствора. При переходе от кислых к щелочным растворам доля радикальных процессов возрастает. Константы скорости реакций различных органических соединений с молекулярным озоном и OH^* радикалами приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Константы скорости реакций органических соединений с молекулярным озоном и OH^* радикалами

Соединение	k_{O_3} л/(моль·с)	k_{OH^*} л/(моль·с)
Ацетилен	50	$10^8 - 10^9$
Спирты	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Альдегиды	10	10^9
Насыщенные углеводороды	10^{-2}	$10^8 - 10^9$
Ароматические углеводороды	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Карбоновые кислоты	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^7 - 10^9$
Непредельные хлоруглеводороды	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Кетоны	1	$10^8 - 10^{10}$
Фенолы	10^3	$10^8 - 10^{10}$

Глиоксаль относится к соединениям, реакция озона с которыми в кислой среде может быть классифицирована как медленная. Глиоксаль образуется в качестве промежуточного продукта при озоноллизе фенолов и многих других ароматических соединений. Взаимодействие глиоксаля с озоном протекает по схеме:



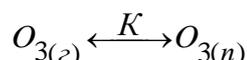
Продукт реакции - глиоксалева кислота может дальше окисляться до щавелевой кислоты НООС-СООН . Деструкция щавелевой кислоты до CO_2 и H_2O затруднена ($k_{\text{O}_3}=10^{-2}$ л/(моль·с)).

Озонирование растворов обычно проводят в барботажных реакторах, в которых через неподвижный слой жидкости непрерывно пропускают газовую смесь, содержащую озон. Такие процессы включают в себя ряд физико-химических стадий: адсорбцию озона на границе «газ – раствор», растворение озона, диффузию озона в растворе, взаимодействие озона с озонируемым

веществом на поверхности раздела фаз и в растворе, десорбцию озона из раствора в газовую фазу.

Для описания кинетики газо-жидкостных реакций используют различные модели, из которых наиболее известной является пленочная модель. Согласно пленочной модели на границе раздела фаз образуется пленка, через которую озон может проникнуть только благодаря молекулярной диффузии. Иллюстрация пленочной модели приведена на рис. 4.1.

Газообразный озон растворяется в жидкости, и на границе раздела фаз устанавливается равновесие



Равновесные концентрации озона в газе c_g и в пленке c_l связаны законом Генри:

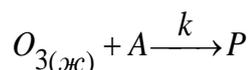
$$c_l = K \cdot c_g \quad (4.1)$$

где K – константа растворимости, величина обратная константе Генри.

В отсутствие реакции, а также, если скорость химической реакции небольшая, концентрации озона на поверхности c_l и в объеме жидкости $c_{ж}$ через некоторый промежуток времени выравниваются:

$$c_{ж} \approx c_l$$

В этом случае процесс проходит в кинетической области, и скорость реакции растворенного озона с веществом А



можно определить по уравнению:

$$v_p = k \cdot c_{ж} \cdot A \quad (4.2)$$

$$v_p = k \cdot K \cdot c_g \cdot A \quad (4.3)$$

где k – константа скорости реакции; A – концентрация окисляемого вещества (для начального участка кинетической кривой, когда доля превращенного вещества мала, ее можно считать равной начальной концентрации A_0).

С другой стороны, скорость процесса можно выразить из уравнения материального баланса:

$$v_p = W (c_{g0} - c_g) \quad (4.4)$$

где W – удельная скорость подачи газовой смеси (объемная скорость ω , деленная на объем раствора V), c_{20} , c_2 – концентрация озона в газовой фазе соответственно на входе и выходе из реактора.

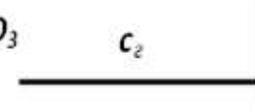
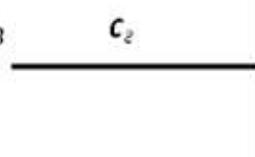
Газ	Жидкость	
	Пленка	Перемешиваемый объем
O_3 c_2 	c_n	$c_{ж} \sim c_n$ $v_p = kKc_2A$ <i>Кинетическая область</i>
O_3 c_2 	c_n	$c_{ж} < c_n$ $v_p = k_{эф}Kc_2A$ $k_{эф} = kK_{M}/(kA+k_M)$ <i>Переходная область</i>
O_3 c_2 	c_n	$c_{ж} \ll c_n$ $v_p = k_MKc_2$ <i>Диффузионная область</i>

Рис.4.1. Пленочная модель распределения озона в жидкой фазе при прохождении реакции в объеме раствора.

Совместное решение этих уравнений позволяет определить константу скорости химической реакции k :

$$k = \frac{W \cdot (c_{20} - c_2)}{K \cdot c_2 \cdot A} \quad (4.5)$$

Однако кинетическая область протекания реакции при озонировании реализуется редко. Чаще процесс тормозится диффузией озона, и кинетически равновесная концентрация озона в объеме жидкости ниже, чем на поверхности:

$$c_{жс} < c_n$$

В этих условиях скорость химической реакции:

$$v_p = k \cdot c_{жс} \cdot A$$

будет определяться скоростью диффузии озона v_d :

$$v_d = k_m \cdot (c_n - c_{жс}) \quad (4.6)$$

Здесь k_m – объемный коэффициент массообмена озона в жидкой фазе, который зависит от коэффициента диффузии и от площади поверхности раздела фаз.

Учитывая (4.1), из равенства

$$v_p = v_d$$

можно определить концентрацию озона в объеме жидкости $c_{жс}$:

$$c_{жс} = \frac{k_m K c_2}{kA + k_m} \quad (4.7)$$

и, подставив (4.7) в (4.2), получить выражение для скорости реакции в виде:

$$v_p = k_{эф} \cdot K \cdot c_2 \cdot A \quad (4.8)$$

$k_{эф}$ - эффективная константа скорости реакции озона с веществом А:

$$k_{эф} = \frac{k \cdot k_m}{k \cdot A + k_m} \quad (4.9)$$

Изучив зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации окисляемого вещества и представив экспериментальные данные в координатах уравнения

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_m} A \quad (4.10)$$

можно определить константу скорости реакции k и объемный коэффициент массообмена k_m .

Анализ уравнения (4.9) показывает, что, если удельная скорость химического взаимодействия озона значительно меньше коэффициента массообмена ($k_m \cdot A \ll k_m$), уравнение (4.8) преобразуется в уравнение (4.3) для кинетической области реакции.

При соизмеримых величинах ($k_m \cdot A \approx k_m$) справедливо уравнение (4.8), и озонирование проходит в переходной диффузионно-кинетической области.

Наконец, для быстрых реакций, когда $k_m \cdot A \gg k_m$, уравнение (4.8) принимает вид:

$$v_p = k_m \cdot K \cdot c_2 \quad (4.11)$$

Как видно, в диффузионной области скорость поглощения озона не зависит от концентрации окисляемого вещества.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1). Какие органические соединения наиболее легко окисляются озоном в водной среде, какие являются относительно устойчивыми к его действию? Как влияет рН раствора на скорость реакции с озоном?

2). Каким образом распределяется озон между газом и жидкостью? Как экспериментально можно определить концентрацию озона в газе и найти равновесную концентрацию озона в водном растворе?

3). Какие физико-химические стадии включают в себя процессы озонирования водных растворов органических соединений в барботажном реакторе. Что влияет на скорость реакции?

4). Какие существуют области протекания газожидкостных реакции? Как по кинетическим данным определить область протекания реакции?

5). В чем суть пленочной модели, используемой для описания кинетики газожидкостных реакций?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Озонирование проводят в специальной установке, показанной на рисунке 4.2.

Воздух компрессором (1) через механический фильтр и осушительные колонки (2) подается в озонатор (3). Синтез озона происходит в тихом электрическом разряде при частоте $\nu = 7$ кГц, силе тока $I = 40$ мА и напряжении $U = 4$ кВ. Скорость подачи воздуха в озонатор устанавливают с помощью регуляторов расхода газа и ротаметра, расположенных на озонаторе.

Выходящая из озонатора озоно-воздушная смесь разделяется на два потока, один из которых направляется в реактор (6), а другой, пройдя через каталитический патрон разложения остаточного озона (10), выбрасывается в атмосферу. Это позволяет, регулируя с помощью зажима (9) сопротивление «выбрасываемому» потоку, варьировать скорость потока, идущего в реактор. Скорость подачи газа в реакционную систему регистрируют с помощью реометра (4).

В зависимости от положения трехходовых кранов (5) озоно-воздушная смесь подается либо в реактор, либо в озонметр (7) для определения входной

концентрации озона. Озонометр является спектрофотометром с проточной кварцевой кюветой, в котором концентрация озона определяется по оптическому поглощению при 254 нм (молярная экстинкция $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

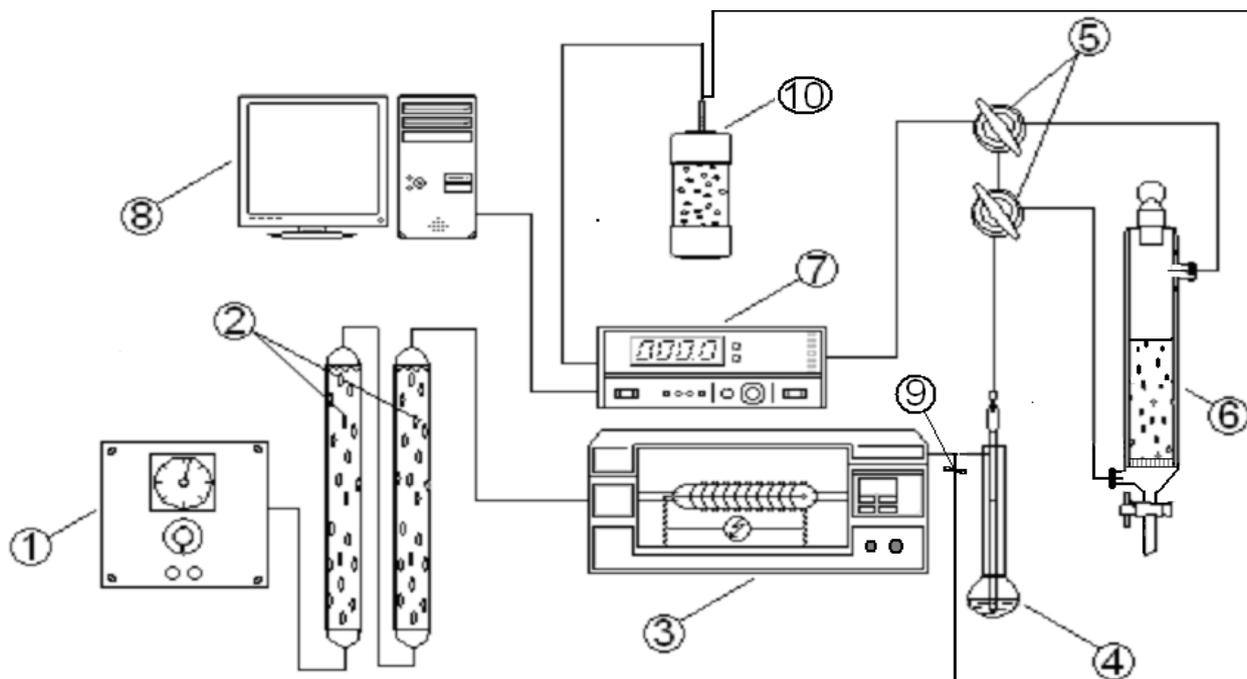


Рис.4.2. Схема установки для озонирования:

1 - воздушный компрессор; 2 - осушительные колонки и механический фильтр; 3 - озонатор; 4 - реометр; 5 - трехходовые краны; 6 – термостатированный реактор с впаянной пористой стеклянной пластинкой; 7 - озонометр; 8 - персональный компьютер; 9 – зажим; 10 - каталитический патрон.

Реактор представляет собой термостатируемый стеклянный цилиндр с впаянной пористой стеклянной пластиной, служащей расщепителем газовой струи. Газоотводная трубка в верхней части реактора соединена с озонометром для определения выходной концентрации озона.

Озонометр сообщается с атмосферой через каталитический патрон, разложения остаточного озона. Сигнал с озонометра подается в компьютер (8) и выводится на экран в виде зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени, называемой озонограммой.

2. Проведение эксперимента

2.1. Приготовление рабочих растворов

Приготовить в мерной колбе 100 мл 0,5 М водного раствора глиоксаля, используя коммерческий препарат фирмы «Fluka» (40% водный раствор глиоксаля). Довести рН раствора до 1,5, добавляя конц. H_2SO_4 (из расчета 0,1 мл H_2SO_4 на 100 мл H_2O). Путем разбавления приготовить серию растворов

концентрации: 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 М. В качестве растворителя взять воду, подкисленную до рН 1,5 серной кислотой.

** Растворы можно готовить непосредственно в реакторе, внося необходимое количество исходного раствора и растворителя с помощью автоматического дозатора.*

2.2. Подготовка установки к работе

Трехходовые краны на установке находятся в положении «на озонметр» !

1. Включить водяное охлаждение озонатора.
2. Проверить зажим, регулирующий подачу газа (он должен быть полностью открыт).
3. Включить озонметр для прогрева. Прибор готов к работе, когда показания индикатора опустятся до отметки «0».
4. Открыть вход газа в озонатор, ослабив регулятор расхода газа и отвернув ручку ротаметра.
5. Включить компрессор и установить давление воздуха 1-1,5 атм.
6. Отрегулировать скорость подачи воздуха в озонатор - 30 л/ч - с помощью ручки ротаметра.
7. Установить показания давления в озонаторе на отметке «0,5-0,6» с помощью регулятора расхода газа .
8. Установить показания скорости потока газа на реометре 10 л/ч с помощью зажима.
9. В течение 10-15 мин вывести установку на стабильный режим работы.
10. Включить ПК и установить программу «Озонирование».

2.3. Включение озонатора

1. Включить озонатор с помощью тумблера «вкл/выкл» и кнопки «пуск».
2. Проверить показания напряжения («60») и частоты тока («0,7-0,8») на озонаторе.
3. Довести концентрацию озона до стабильного значения (показания озонметра 50-60 мг/л).

2.4. Проведение реакции

1. В реактор поместить 40 мл озонируемого раствора.
2. Включить программу «Озонирование» с помощью функции «Start».
3. Быстро переключить трехходовые краны в положение «на реактор».
4. Откорректировать с помощью зажима скорость потока газа (показания на реометре 10 л/ч).
5. Дождаться, когда концентрация озона на выходе из реактора достигнет стационарного уровня.
6. По окончании реакции, отключить программу «Озонирование» с помощью функции «Stop» и записать серию в файл. Выключить озонатор.

2.5. Выключение озонатора и отключение установки.

1. Выключить озонатор, нажав кнопку «стоп», а затем опустив тумблер «вкл/выкл».
2. Продуть реактор и установку воздухом до тех пор, пока показания озонометра не опустятся до «0».
3. Переключить трехходовые краны в положение «на озонометр», предварительно ослабив зажим.

**Если необходимо провести озонирование другого раствора, то после процедуры 2.5.3 следует вновь установить с помощью зажима необходимую скорость потока газа в реактор (10 л/ч), включить озонатор и повторить процедуру с пункта 2.3.*

***Если эксперименты окончены отключить установку, для этого:*

4. Выключить компрессор.
5. Когда давление в системе упадет до «0», закрыть регулятор расхода газа и закрутить ручку «ротаметр» на озонаторе.
6. Отключить озонометр.
7. Закрывать водяное охлаждение озонатора.

2.6. Меры предосторожности.

1. Во время работы озонатора необходимо следить за водяным охлаждением. В случае отключения воды, немедленно выключить озонатор во избежание его перегрева и выхода из строя.

2. Если при включении или в процессе работы озонатора загорится красный индикатор «блокировка», необходимо срочно нажать кнопку «стоп», через 3–5 сек кнопку «возврат», а затем повторить процедуру включения озонатора.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Данные о приготовлении рабочих растворов помещают в таблицу 4.2.

Таблица 4.2. Рабочие растворы глиоксаля

№	A , моль/л	$V_{г\text{л.}}$, мл	$V_{р\text{-ль}}$, мл

Объем реакционной смеси: $V=40$ мл, исходный раствор глиоксаля 0,1 М (рН 1,5)

2. Начальную c_{20} и стационарную c_2 концентрации озона в газовой фазе регистрируют непосредственно по показаниям озонметра в процессе эксперимента или определяют из озонограмм (рис. 4.3).

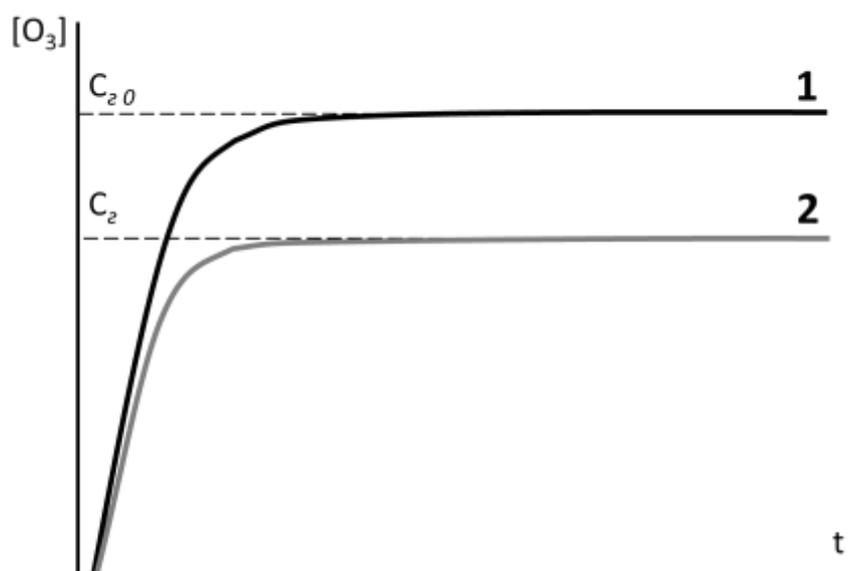


Рис. 4.3. Озонограмма- зависимость концентрации озона на выходе из реактора от времени: 1 –растворитель, 2 - раствор окисляемого вещества.

3. Полученные экспериментальные и расчетные данные записываются в форме таблицы 4.3.

3. По данным таблицы 4.3 строят зависимость начальной скорости реакции (v_{y0}) от начальной концентрации окисляемого вещества (A_0), из которой определяют, в какой области протекает реакция (рис. 4.4).

Таблица 4.3. Кинетические параметры реакции озона с глиоксалем

№	A_0 , моль/л	c_{20} , моль/л (мг/л)	c_2 , моль/л (мг/л)	$v_{уд} = \frac{W \cdot (c_{20} - c_2)}{K \cdot c_2}$, c^{-1}	$k_{эф} = \frac{W \cdot (c_{20} - c_2)}{K \cdot c_2 \cdot A}$, л/(моль·с)	$1/k_{эф}$ моль·с/л

Объем озонируемого раствора: $V = 4 \times 10^{-2}$ л

Объемная скорость газового потока: $\omega = 10$ л/ч

Удельная скорость газового потока: $W = (\omega/V) = 0,069$ с⁻¹

Константа растворимости озона: $K = 0,3$

4. Константу скорости реакции k и объемный коэффициент массообмена k_M определяют графически, представив экспериментальные данные в координатах уравнения (4.10) в виде зависимости $1/k_{эф}$ от A_0 (рис. 4.5).

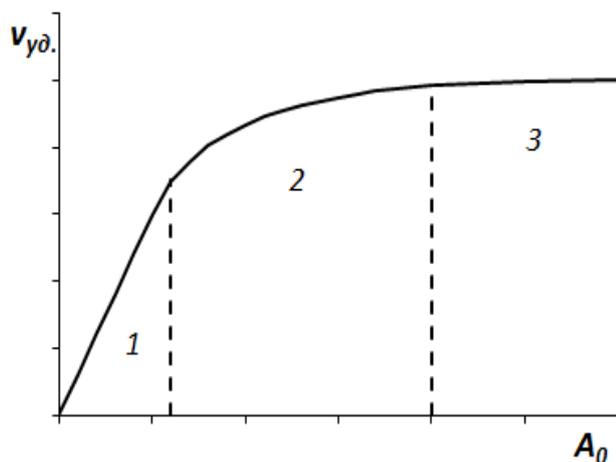


Рис.4.4. Зависимость начальной скорости реакции ($v_{уд}$) от концентрации окисляемого вещества (A_0). Области протекания реакции: 1- кинетическая, 2- переходная, 3- диффузионная.

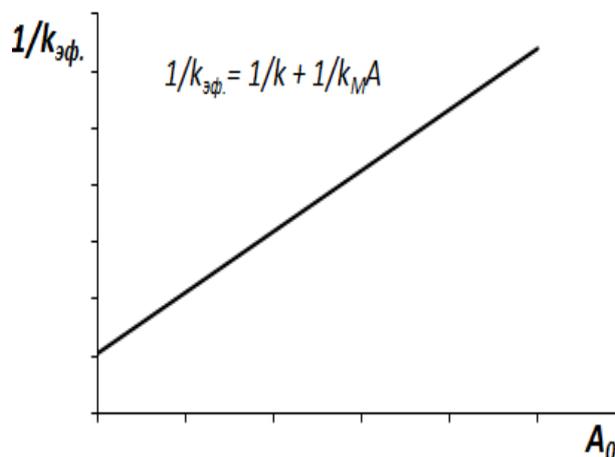


Рис. 4.5. Экспериментальные данные в координатах уравнения (4.10).

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о проведенной работе должен содержать:

- цель и краткое описание работы, основные использованные формулы,
- экспериментальные и расчетные данные в виде таблицы 4.3,
- график зависимости начальной скорости реакции (v_{y0}) от концентрации окисляемого вещества (A_0) (рис. 4.4),
- график зависимости ($1/k_{эф}$) от (A_0) (рис. 4.5).
- численные величины константы скорости реакции озона с глиоксалем (k) и объемный коэффициент массообмена (k_m).

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Из-во Наука. 1974.
2. Hoigne J. // Handbook of Ozone Technology and Applications // Edited by Rice R.G. & Netzer A. Ann Arbor Science Publishers. Ann Arbor. M.I. 1982.
3. Данквертс П.В. // Газо-жидкостные реакции// М.: Из-во Химия. 1973.