

ОСОБЕННОСТИ ОЗОНИРОВАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

Исследована динамика разрушения озона, растворенного в модельной морской воде. Показано, что озон разрушается вследствие реакции с ионом хлора (Cl^-). При озонировании морской воды сохраняются те позитивные эффекты, которые характерны для озонирования пресной воды. К ним добавляется ряд новых особенностей, в том числе большая скорость разложения озона и, по-видимому, возможность более эффективного использования последнего, а также уменьшение концентрации остаточного озона в отходящих газах. Разрушение озона сопровождается эквивалентным образованием молекулярного кислорода и образованием в растворе активных промежуточных частиц, часть из которых (Cl , ClO) при разрушении озона в пресной воде отсутствует. Это может добавить новые качества процессу озонирования.



Введение

Озонирование питьевой воды с целью ее обеззараживания и улучшения других гигиенических показателей широко используется в технике [1-3]. Также активно развиваются методы насыщения озоном изотонических растворов в медицине [4], технологии озонирования минеральных вод, прохладительных напитков, оборотной воды ТЭЦ и др. [5]. В связи с развитием индустрии опреснения морской воды [6], увеличением количества плавательных бассейнов на береговой линии морей и океанов, аквапарков, дельфинариев и аквариумов [7, 8] растут масштабы использования морской воды для их содержания и, соответственно, возрастает необходимость в эффективных методах обеззараживания свежей и оборотной морской воды. Естественно, что среди прочих средств обеззараживания рассматривается и озонирование [7]. Опубликованные в смежных областях работы [9, 10] позволяют понять, что высокая соленость воды неблагоприятно скажется на устойчивости растворенного в ней озона, который быстро разрушается, реагируя с ионами хлора. При этом

С.Д. Разумовский*

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Т.В. Гриневич,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

очевидно, что продуктами разложения озона могут оказаться токсичные продукты, такие как гипохлориты и хлораты [10], которые оказывают вредное действие на организмы рыб, морских животных и человека [11, 12]. Наши опыты со слабыми растворами NaCl (физраствор, 0,9 % NaCl) показали, что в этом случае опасные ClO^- или ClO_3^- в заметных количествах не образуются, основным продуктом реакции является O_2 [13]. До последнего времени отсутствовали прямые эксперименты, в которых содержались бы данные о механизме разрушения озона под влиянием минеральных составляющих морской воды и о составе и поведении промежуточных и конечных продуктов реакции. Это не позволяет продуктивно оценить полезность или вред технологии озонирования применительно к водам с высоким содержанием минеральных солей. В настоящем сообщении описаны результаты исследования поведения системы озон – морская вода, позволяющие более обоснованно исключить опасения образования гипохлорита или хлоратов (продуктов более глубоких степеней окисления) при использовании озонирования для обеззараживания морской воды и подобных ей по составу артезианских вод.

* Адрес для корреспонденции: razum@sky.chph.ras.ru

Материалы и методы исследования

Озон синтезировали из кислорода в электрическом разряде, использовали медицинский генератор озона УОТА-60-01 [14]. Начальные концентрации озона в опытах меняли в пределах 3–20 мг/л. Скорость подачи газовой смеси в реактор составляла 50 мл/мин.

Смеси озон-азот, свободные от кислорода, готовили путем адсорбции озона на силикагеле при низких температурах и последующей его десорбции азотом при повышенной температуре [15].

Хлористый натрий (NaCl) использовали реактивный, марки «осч», хлорат калия (KClO₃) и перхлорат натрия (NaClO₄) – «ч»; хлористый кальций (CaCl₂) – «х.ч»; гипохлорит натрия (NaClO) – 10 % раствор, приготовленный электролизом водного раствора хлорида натрия.

Содержание активного кислорода измеряли иодометрическим методом при сильном подкислении анализируемого раствора H₂SO₄ (~ 6 М) в соответствии с [16].

В связи с нестабильностью состава морской воды для разных географических зон и разного времени суток для конкретно выбранной точки, воду для опытов готовили специально. Для этого дистиллированную воду обрабатывали избытком KMnO₄ 60 мин при кипячении, затем дважды перегоняли, отбрасывая головную и кубовую фракции (по 5 % объема), тридистиллят деионизировали с помощью ионообменных колонок. О качестве воды судили по ее сопротивлению (>1 М ом/см). В подготовленной таким образом воде растворяли требуемое количество реактивных хлоридов, сульфатов и карбонатов. В опытах, где требовалось отсутствие ионов хлора, обесхлоренную воду готовили из приготовленной ранее модельной морской воды путем прибавления к ней небольшими порциями раствора AgNO₃ в деионизированной воде до прекращения выпадения осадка. AgCl и отделения последнего фильтрованием.

Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически при длине волны света 254 нм.

Таблица 1

Концентрация главных ионов в океанической [18] и модельной водах

Вид воды	Концентрация, г/кг										
	Анионы						катионы				
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	F ⁻	H ₃ BO ₃	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺
Океаническая	19,4	2,7	0,14	0,06	0,0013	0,03	10,8	1,3	0,4	0,4	0,01
Модельная	19,1	2,5	0,19	0,08	0,001	Отс.	8,6	0,8	0,6	0,8	0,02

Г.В. Коровина,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Реактором служила кварцевая оптическая кювета с длиной оптического пути 1 см, объемом 3,5 мл, снабженная длинным узким горлышком и шлифованной кварцевой пробкой. Насыщение раствора озоном производили непосредственно в кювете путем барботирования озонированного кислорода в течение 15 мин, раствор в кювету заливали с таким расчетом, чтобы в ней оставался минимальный объем свободного пространства (>0,1 мл) и он не мог влиять на последующие процессы. В промежутках между измерениями оптической плотности кювету защищали от действия света экраном.

Спектры в УФ- и видимой областях снимали на спектрофотометре Unirol 2800 UV/Vis при T=20 °С.

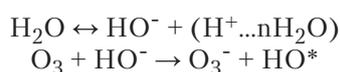
Хроматографическое определение продуктов разложения озона проводили на хроматографе КРИСТАЛЛ 2000М с использованием насадочной колонки с молекулярными ситами 13X. Длина колонки 3 м, детектор – катарометр, газ – носитель – гелий; температурный режим: 60 °С – 8мин; далее программированный нагрев 10 °/мин до 150 °С и затем 10 мин при 150 °С.

Результаты и их обсуждение

При выборе объекта исследования исходили из того, что состав морской воды непостоянен и меняется от водоема к водоему, зависит от времени года. Так, в Черном море обильный материковый сток, приход сильно опреснённой воды из Азовского моря и атмосферные осадки определяют солёность поверхностных вод в открытой части моря – 37–18 ‰, в преддельных районах – 9–3 ‰ и менее; на глубине 60–80 м солёность 19–20 ‰, у дна – 22–22,5 ‰ [17]. Более постоянен состав воды мирового океана, усредненный состав которой приведен в табл. 1. Приготовленная модельная вода содержала тот же набор солей, что океаническая.

Как упоминалось выше, использование озона для обеззараживания питьевой и сточных вод широко применяется в технике

[1-3]. Процесс озонирования обычно состоит из смешивания потока озонированного воздуха или кислорода с водой, растворения в ней озона и реакции растворенного озона с органическими тканями вирусов и бактерий, приводящими к их гибели. Реакция озона с тканями таких организмов и их гибель требуют определенного времени, обычно 5–15 мин. В течение этого времени в растворе должна поддерживаться заметная концентрация озона, не ниже некоторой пороговой величины (около 5 мг/л). Поэтому важно для целей обеззараживания морской воды правильно выбирать исходную концентрацию озона, поскольку растворы озона в воде нестабильны. В частности, в дистиллированной воде даже высокой степени очистки озон разрушается примерно наполовину от исходной концентрации за 6-17 ч [19, 20], в медицинском физрастворе (0,9 г/л) – за 20-30 мин [13]. Причиной разрушения O_3 в пресной воде является его реакция с ионом гидроксидов (OH^- [21]), присутствующего в воде вследствие ее диссоциации.



Озон, растворенный в морской воде (9–35 % минеральных солей), разрушается еще быстрее, вступая в реакции с присутствующими в большом наборе другими минеральными примесями (рис. 1).

Катионы K^+ , Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , составляющие основную массу катионов раствора, инертны по отношению к озону. Сказанное хорошо

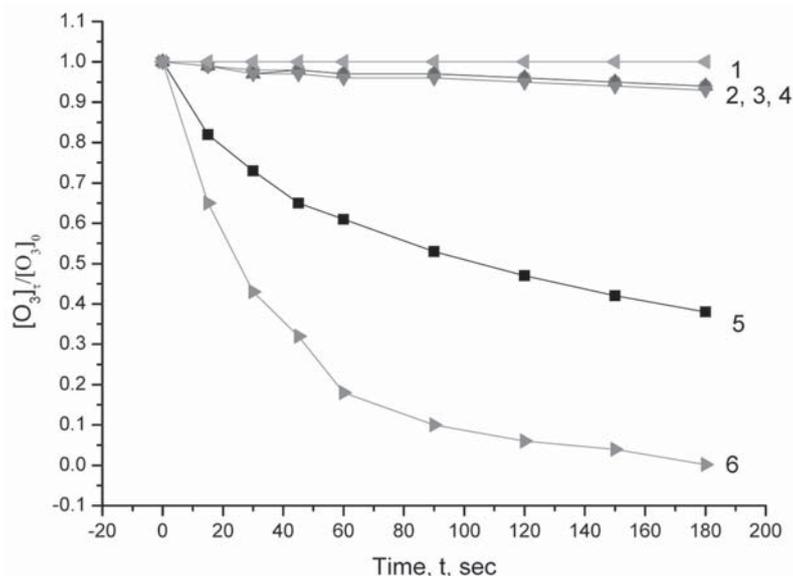


Рис. 1. Зависимости текущей концентрации озона от времени в чистой воде (1), водных растворах сульфата калия 4 г/л (2), гипохлорита натрия 10 г/л (3), обесхлоренной морской воде (4), растворах хлорида натрия 19 г/л (5) и хлорида натрия 200 г/л (6).

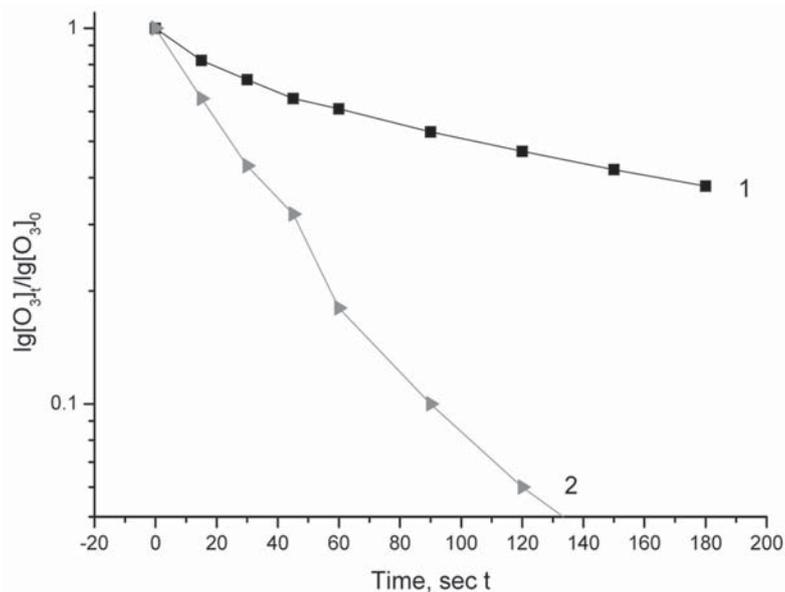


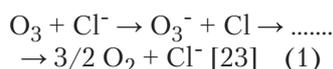
Рис. 2. Динамика разрушения озона в модельной воде с разным содержанием Cl^- в полулогарифмических координатах (по данным рис. 1).

иллюстрирует кривая 2 рис. 1, наклон которой мало отличается от наклона кривой 1, описывающей кинетику исчезновения озона в чистой воде. В пользу этого свидетельствуют также литературные данные [22] и наши опыты по исследованию динамики расходования озона в растворах модельной воды, из которой были удалены ионы хлора с помощью нитрата серебра (кривая 4 рис. 1). Характер наклона кривых 2 и 4 также позволяет заключить, что анионы SO_3^{2-} и CO_3^{2-} , присутствующие в наибольших количествах, и большинство других анионов мало или совсем не активны в разрушении растворенного озона. Основной вклад в эту реакцию вносят ионы хлора, удаление которых из раствора (кривая 4) резко увеличило стабильность озона в растворе.

В связи с тем, что соленость морской воды сильно меняется от водоема к водоему, представлялось интересным уточнить, зависит ли скорость разрушения озона от концентрации ионов Cl^- в воде. Данные рис. 1 показывают, что скорость примерно пропорциональна концентрации ионов Cl^- и условно пропорциональна остаточной концентрации озона в растворе (рис. 2).

Сказать точнее не представляется возможным, поскольку известно, что механизм реакции сложен [23], многостадийный и включает в себя цепные процессы. В частности, известно, что в случае пресной воды в разных областях концентраций озона скорость может описываться законами первого [10, 24], второго [25] или дробных порядков [24]. Можно отметить, что из-за большей скорости разрушения озона в модельной воде его

текущая концентрация в ней несколько меньше, чем в случае пресной воды, если концентрации O_3 в барботирующем газе на входе в реактор равны. Соответственно меньше и концентрация в газовой фазе на выходе из реактора. Это можно рассматривать как положительный факт, поскольку уменьшается нагрузка на катализатор, обычно используемый для разрушения остаточного озона в технологических установках. Существует два варианта механизма реакции, объясняющих ускорение разложения O_3 ионами хлора:



Преимущественное протекание реакции по маршрутам 1 или 2 приводит к различным продуктам. В случае 1 основным продуктом реакции будет молекулярный кислород. В случае 2 – гипохлорит и, судя по некоторым публикациям, далее возможно более глубокое окисление в хлорит и хлорат [26]. Как будет показано ниже, гипохлориты в системе не образуются и основным каналом реакции является 1. Из-за наличия примесей в воде возможно образование и каких-либо других продуктов. В их числе могли быть броматы и иодаты, однако содержание соединений Br и J в природной морской воде обычно невелико и даже в случае их количественного перехода в броматы и иодаты содержание последних осталось бы в количествах, много ниже санитарных норм. В упомянутом ряду наибольшие опасения вызывали токсичные гипохлорит и хлорат. Анализ их присутствия в продуктах реакции наиболее часто проводят с помощью иодометрических методов [16]. Наши иодометрические тесты показали, что в продуктах реакции содержится активный кислород, однако его количества были малы и он исчезал после обработки продуктов пероксидазой [27]. Разрушение перекисных продуктов при их обработке пероксидазой – достаточно характерная реакция на H_2O_2 . Последняя, по-видимому, и была причиной выделения иода продуктами реакции. Для уточнения наличия или отсутствия ClO^- и ClO_3^- в продуктах реакции была привлечена УФ-спектроскопия, поскольку известно, что ClO^- и ClO_3^- активны в УФ-области спектра. Поэтому для уточнения состава продуктов реакции были сняты УФ-спектры исходной воды и воды после обработки озоном (рис. 3).

На этом рисунке наряду со спектрами исходного и озонированного растворов приведены

Ключевые слова:
озон,
морская вода,
ионы хлора,
озонирование,
кинетика разложения

спектры гипохлорита и перекиси водорода. Сопоставление полос поглощения индивидуальных соединений со спектрами исходной и озонированной воды позволяет заключить, что в продуктах реакции отсутствуют ClO^- ($\lambda_{max} = 292$ нм [28]) и ClO_3^- (интенсивное поглощение от $\lambda = 260$ нм и короче [там же, С. 744]), но достаточно отчетливо видно наличие H_2O_2 ($\lambda_{max} = 198$ нм [там же, С. 755]). Это находится в хорошем согласии с результатами тестов на активный кислород, упомянутыми выше. Для экспериментального подтверждения образования O_2 при действии озона на морскую воду было поставлено несколько опытов, в которых воду обрабатывали специально приготовленной смесью $O_3 + N_2$, продувая ее через слой воды в барботажном реакторе с пористым дном и анализируя состав отходящего из реактора газа на хроматографе. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что при контакте с морской водой озон достаточно эффективно разрушается, а содержание кислорода нарастает, при этом его прирост практически эквивалентен исчезнувшему из смеси озону. Следует упомянуть, что промежуточными продуктами в этой реакции являются синглетный кислород ΔgO_2 , гидроксильный $OH\cdot$ и перекисный $HO_2\cdot$ радикалы, атомы Cl и молекулы ClO [23]. $OH\cdot$ и $HO_2\cdot$ по своему окислительному действию и антибактериальной активности не уступают озону [20] и поэтому следует ожидать, что обеззараживающее действие озонирования морской воды сохранится в такой же мере, как и при озонировании

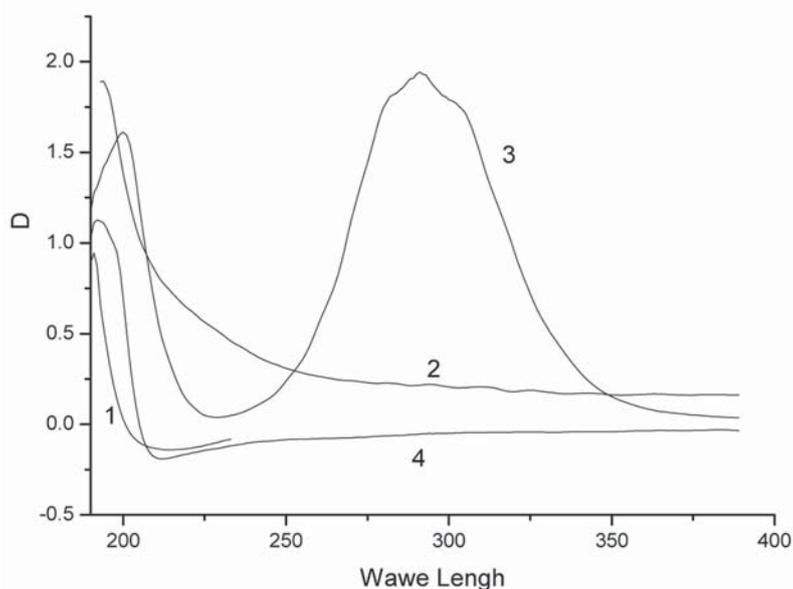


Рис. 3. УФ-спектры: 1 – неозонированной модельной воды; 2 – перекиси водорода (0,2 %); 3 – раствора гипохлорита натрия (0,2 %); 4 – разбавленной модельной воды после озонирования (10 мин); D – оптическая плотность.

Таблица 2

Результаты опытов по взаимодействию смесей $O_3 + N_2$ с морской водой

№ опыта	Температура адсорбента, °С	Концентрация озона в потоке газа, вход % об	Концентрация кислорода в потоке газа, вход % об	Концентрация озона в потоке газа, выход % об	Концентрация кислорода в потоке газа, выход % об
1	-60	4,1	0,2	0,6	5,35
2	-40	8,3	0,3	1,1	11,2
3	-30	12,2	0,3	3,2	13,5

нии питьевой воды. Частицы Cl и ClO присутствуют в системе в очень малых количествах (оценки для [Cl] дают ~10-14 моль/л [9]) и можно считать, что их роль в процессах обеззараживания будет мала.

Заключение

В качестве резюме из проделанной работы следует указать на то, что озонирование морской воды по сравнению с пресной питьевой водой сопровождается сохранением тех позитивных эффектов, которые характерны для озонирования пресной воды. К ним добавляется ряд новых особенностей, в том числе большая скорость разложения озона и, по-видимому, возможность более эффективного использования последнего, а также уменьшение концентрации остаточного озона в отходящих газах. При озонировании происходит эквивалентное обогащение озонируемой воды кислородом и образование в растворе активных промежуточных частиц, часть которых при озонировании пресной воды отсутствует.

Литература

1. Драгинский В.Л. Озонирование в процессах очистки воды / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, В.Г. Самойлович. М.: ДеЛи принт, 2007. 385 с.
2. 17-th World Congress IOA. Ozone & Related Oxidants. Innovative & Current Technologies. Strasbourg, 22-25.08. 2005.
3. Card T.R., Purdom R.L. // Ozone World Congress IOA. "Ozone in Wastewater Treatment". N-Y. 1989. Papers. V.2. P. 281.
4. Зайцев В.Я., Константинова М.Л., Подмастерьев В.В., Разумовский С.Д. // Озонирование физиологических растворов для медицинских целей. Тезисы III Всероссийской конференции «Озон и методы эфферентной терапии в медицине», Н. Новгород. 16-18.09.1998, с.3.
5. Hill A.G. Handbook of Ozone. / Hill A.G., Rice R.G. N-Y.: Wiley, 1982. V. 1. Sec. 2

6. Слесаренко В.Н. Современные методы опреснения морских и соленых вод. М.: Стройиздат, 1973. 386 с.

7. Murphy W.K. Some Problems of Water Recycling for Sea Coastal Basins. Aquatic Applications of Ozone, N-Y.: International Ozone Association, Pan American Group, 1975, P. 87.

8. Blogoslowskii, W.J. // Water Treatment by Ozone in Comparison with Chlorination Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, Ann Arbor (MI): Ann Arbor Sci. 1980. V.3. P.487.

9. Разумовский С.Д. Кинетика и механизм реакции озона с хлоридом натрия в водных растворах / С.Д. Разумовский, М.Л. Константинова, Т.В. Гриневиц, Г.В. Коровина, В.Я. Зайцев // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 517.

10. Haag W.R. Ozonation of Water containing Chlorine or Chloramines / Haag W.R., Hoign J. // Water Res. 1983. V. 17. № 10. P. 1397-1402.

11. Bocci V. OZONE. A new Medical Drug. Munich: Springer, 2009. P. 12-13.

12. Леванов А.В. Растворимость и кинетика химических реакций озона в водных растворах хлорида натрия / А.В. Леванов, И.В. Кусков, Э.Е. Антоненко, В.В. Лунин // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №.12. С. 2271-2276.

13. Разумовский С.Д./ Брутто-закономерности разложения озона в физрастворе. / С.Д. Разумовский, М.Л. Константинова,



- Т.В. Гриневич, Г.В. Коровина, В.Я. Зайцев // Биомедицинская химия. 2010. Т. 56. № 3. С. 380-386.
14. Гибалов В.И. НАЗВАНИЕ тезисов / В.И. Гибалов, В.Я. Зайцев // Материалы 1-й украинско-русской научно-практ. конференции «Озон в биологии и медицине». Одесса: 2003. С. 151-153.
15. Константинова М.Л. Свободные радикалы в реакции 2,4,6-три-трет.бутилфенола с озоном / М.Л. Константинова, С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков // Известия АН СССР. 1981. № 6. С. 1396.
16. Haag W.R. On the Disappearance of Chlorine in Sea Water // Water Res. 1981. V. 15. P. 937-940.
17. Большая Советская Энциклопедия, Изд. Советская Энциклопедия, 1978. Т. 29. С. 96, ст. Черное море.
18. Там же, 1974. Т. 16. С. 584, ст. Морская вода.
19. Бояринов Г.А. Способ повышения стабильности озонированного физиологического раствора / Г.А. Бояринов, А.Ю. Яковлев, И.С. Симутис // Вестник физиотерапии и курортологии. 2004. № 5. С. 14-16.
20. von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part 1. oxidation kinetics and product formation // Water Res. 2003. V. 37. P. 1443-1467.
21. Разумовский С.Д. Реакция озона с гидроксил-ионом. Эффекты среды. // Журн. физ. Химии. 1996. Т. 70. С. 1325-1327.
22. Hoigne J Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water / Hoigne J, Bader H., Haag W.R., Staehelin // Water Res. 1983. V. 19. № 8. P. 993-1004.
23. Разумовский С.Д. Механизм первой стадии реакции разложения озона в водных растворах хлорида натрия / С.Д. Разумовский, М.Л. Константинова, Т.В. Гриневич, Г.В. Коровина // Докл. РАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 493-496.
24. Sotelo J.L. Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study // Sotelo J.L, Beltran F.J., Benitez F.J., Beltran-Heredia J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26. P. 39-43.
25. Ершов Б.Г. Кинетика разложения озона в воде. Влияние pH и температуры / Б.Г. Ершов, П.А. Морозов // Журн. физ. Химии. 2008. Т. 83. № 8. С. 1957-1962.
26. Леванов А.В. НАЗВАНИЕ статьи / А.В. Леванов, И.В. Кусков, Э.Е. Антоненко, В.В. Лунин // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2271-2276.
27. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. М.: Химия, 1978. С. 50.
28. Справочник химика. Л.: Химия, 1967. Т. 4. 747 с.



S.D. Razumovsky, T.V. Grinevich, G.V. Korovina

OZONATION OF SEAWATER

Ozone was shown to be decomposed by reaction with chloride ions. The positive effects are preserved during sea water ozonation, that are typical for ozonation of fresh water. A number of new peculiarities are added, that is high rate of ozone decomposition, and decrease of

residual ozone concentration in the flue gases. Ozone decomposition is accompanied by an equivalent formation of molecular oxygen and formation of active intermediate particles in solution. The certain particles (Cl, ClO) were not found in water while ozone decomposition. All

the above confers new qualities to the ozonation process.

Key words: ozone, sea water, chlorine ions, ozonation, decomposition kinetics