

УДК: 544.4

ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА© 2025 г. А. В. Леванов^{а, *}, А. О. Оруджов^б, О. Я. Исайкина^а^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, филиал в г. Баку, Баку, Азербайджан

* e-mail: levanovav@my.msu.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 17.06.2024 г.

Принята к публикации 21.06.2024 г.

Определены кинетические характеристики реакции выделения хлора при окислении хлорид-иона в растворах $\text{Na}^+ - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Zn}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$. При аналогичных параметрах эксперимента, скорость реакции принимает существенно различные значения в зависимости от природы добавленной соли. Это обусловлено возможностью катализа реакции O_3 с Cl^- (aq) катионами некоторых металлов, образованием хлоридных и сульфатных металлокомплексов, что приводит к изменению действительных концентраций реагентов, а также изменением растворимости озона. Для водных растворов сульфата цинка и сульфата магния с концентрациями 0–1 М при температурах 20 и 25°C найдены растворимость озона, значения константы Генри и коэффициента Сеченова.

Ключевые слова: озон, хлорид-ион, дехлорирование, растворимость, константа Генри, сульфат цинка, сульфат магния

DOI: 10.31857/S0044453725020088, **EDN:** DDWAOI

Как известно, примеси хлорид-ионов в водных растворах существенно повышают их коррозионную активность и могут вызывать другие нежелательные эффекты [1–6]. Поэтому в ряде производств возникает проблема очистки технологических растворов от этих примесей. В частности, в электрохимических производствах широко используются сернокислые электролиты, причем в некоторых из них допустима лишь незначительная концентрация хлорид-ионов [4, 7, 8]. В связи с этим важной задачей является очистка от примесей Cl^- электролитического раствора сульфата цинка [8–10]. Один из путей решения задачи об удалении хлорид-ионов — это окислительное дехлорирование, т.е. окисление Cl^- до молекулярного хлора и его удаление газовым потоком [4, 5, 11]. Важно отметить, что такой процесс необходимо проводить в кислой среде, когда равновесие между первичными продуктами окисления Cl^- смещено в сторону Cl_2 , который способен переходить в газовую фазу.

Весьма перспективным реагентом для окислительного дехлорирования является озон; его взаимодействие с хлорид-ионами в кислой среде идет согласно стехиометрическому уравнению $2\text{Cl}^- +$

$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [12]. Кинетика реакции O_3 с Cl^- (aq) достаточно подробно исследована (см., например, обзор [12]), однако в качестве окисляемого субстрата использовались растворы NaCl и HCl . Между тем, присутствие в растворе других катионов и анионов может приводить к существенному изменению кинетических характеристик реакции из-за таких факторов, как катализ ионами металлов, образование неактивных хлоридных металлокомплексов, уменьшение концентрации ионов водорода вследствие образования анионов кислых солей, снижение растворимости озона и пр. Целью настоящей работы является изучение особенностей кинетики выделения молекулярного хлора при реакции озона с хлорид-ионом в водных растворах, содержащих значительные концентрации анионов сульфатов и катионов магния, кальция, цинка, меди или железа, а также определение растворимости озона в растворах сульфата цинка и сульфата магния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, хлористоводородную кислоту “х.ч.”, серную кислоту “х.ч.”, хлорид

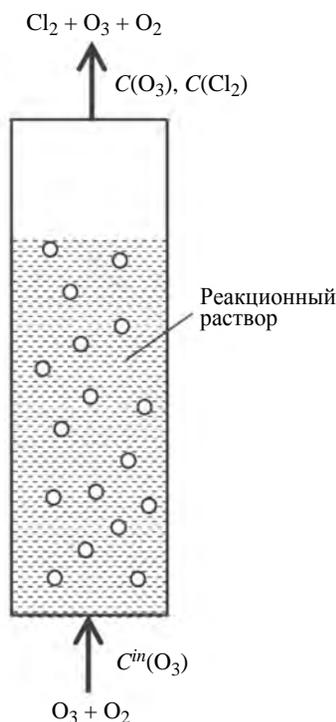


Рис. 1. Принципиальная схема барботажного реактора.

натрия “х.ч.”, хлорид магния 6-водный “ч.д.а.”, хлорид кальция 2-водный “ч.д.а.”, хлорид железа (III) 6-водный “ч”, магний серноокислый 7-водный “ч.”, медь серноокислая 5-водная “ч.д.а.”, цинк серноокислый 7-водный “ос.ч.”, калий иодистый “ч.д.а.”.

Все эксперименты настоящей работы выполняли на установке, представленной в публикации [13], причем для осуществления растворения озона и его взаимодействия с хлорид-ионом использовали барботажные реакторы (рис. 1). Озон получали в озонаторе барьерного разряда из особо чистого кислорода – газа. Концентрацию озона измеряли в газовом потоке на входе и выходе из реактора с помощью фотометрических озонметров “Медозон 254/5”. Концентрация озона на входе в реактор, $C^{\text{in}}(\text{O}_3)$, составляла от 8.5 до 30 г/м³ при скорости потока исходной газовой смеси $v = 21$ л/ч = 0.35 л/мин (ст.у.).

Эксперименты по дехлорированию водных растворов проводили в барботажном реакторе при температуре $19 \pm 1^\circ\text{C}$. Реактор представлял собой стеклянный цилиндр (внутренний диаметр 35 мм, высота 45 см); его дном служил припаянный фильтр из пористого стекла, через который подавалась исходная газовая смесь (озонированный кислород). Реакционный раствор объемом $V_L = 0.10$ л располагался над фильтром и хорошо перемешивался пузырьками газа.

Скорость выделения хлора из реактора, $r(\text{Cl}_2)$, моль л⁻¹ мин⁻¹, находили методом фотометрической иодометрии с предварительным термическим разложением остаточного озона [13]. Выходящие из реактора газы сначала проходили через печь для удаления озона, а затем поступали в ловушку с раствором иодида калия, где происходило поглощение Cl_2 и выделение эквивалентного количества иода I_2 , количество которого определяли путем измерения оптической плотности при 450 нм на фотометре КФК-3. Таким образом получали зависимость количества хлора, n_{Cl_2} , вышедшего из реактора, от времени t озонирования реакционного раствора. График зависимости $n_{\text{Cl}_2}(t)$ представлял собой возрастающую прямую линию. Это соответствует стационарному режиму функционирования реактора, который устанавливается благодаря постоянству скорости потока газов и концентрации озона, и незначительному изменению состава раствора за время эксперимента. Величину $r(\text{Cl}_2)$ вычисляли по формуле

$$r(\text{Cl}_2) = \frac{1}{V_L} \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt},$$

где dn_{Cl_2}/dt – угловой коэффициент линейной зависимости $n_{\text{Cl}_2}(t)$. Относительная погрешность определения $r(\text{Cl}_2)$ составляет 5% (при доверительной вероятности 95%).

Во всех экспериментах скорость выделения хлора прямо пропорциональна концентрации озона $C^{\text{in}}(\text{O}_3)$. Поэтому в качестве кинетической характеристики дехлорирования использовали удельную скорость выделения хлора $\check{k}(\text{Cl}_2)$, л моль⁻¹ мин⁻¹, которую оценивали согласно выражению

$$\check{k}(\text{Cl}_2) = r(\text{Cl}_2)/([\text{Cl}^-] \cdot C^{\text{in}}(\text{O}_3)),$$

где $[\text{Cl}^-]$, М, – аналитическая концентрация хлорид-иона в реакционном растворе, $C^{\text{in}}(\text{O}_3)$, моль/л – концентрация озона в газовом потоке на входе в реактор. Относительная погрешность $\check{k}(\text{Cl}_2)$ равна 6% (при доверительной вероятности 95%).

Растворимость озона в водных растворах ZnSO_4 и MgSO_4 и чистой воде изучали в термостатируемом барботажном реакторе с впаянным в дно фильтром из пористого стекла и боковым отводом для отбора жидких проб, при температурах 20.0 ± 0.2 и $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Рабочая часть реактора имела внутренний диаметр около 20 мм и высоту 50 см; объем раствора составлял 150 мл. После пропускания озонированного кислорода в течение не менее 10 мин производили отбор проб для определения концентрации растворенного озона и кинетики его гибели (саморазложения). Озон в растворе определяли методом прямой спектрофотометрии, оптическую плотность регистрировали с помощью спектрофотометра Agilent-8453.

Исходными данными для нахождения значений растворимости озона и кинетических параметров реакции разложения являлись временные зависимости оптической плотности пробы на максимуме поглощения O_3 при 260 нм, $A_{260}(t)$, где t — время, отсчитываемое от момента отбора пробы. Оптическая плотность озона в пробе равна разности ($A_{260}(t) - A_{260}(\infty)$), где $A_{260}(\infty)$ — оптическая плотность фона. Величину $A_{260}(\infty)$ принимали равной оптической плотности исходного неозонированного раствора. Концентрация озона в пробе, $[O_3]_{pr}$, связана с оптической плотностью законом Бугера—Ламберта—Бера,

$$A_{260}(t) - A_{260}(\infty) = \varepsilon(O_3)_{260} \cdot [O_3]_{pr} \cdot l,$$

где $\varepsilon(O_3)_{260} = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ — молярный коэффициент поглощения озона в водном растворе при 260 нм, $l = 1.0 \text{ см}$ — длина оптического пути жидкостной кюветы спектрофотометра.

Концентрацию озона в реакционном растворе, $[O_3]$, рассчитывали на основе закона Бугера—Ламберта—Бера по формуле

$$[O_3] = (A_{260}(0) - A_{260}(\infty)) / (\varepsilon(O_3)_{260} \times l),$$

где $A_{260}(0)$ — оптическая плотность в момент отбора пробы, $(A_{260}(0) - A_{260}(\infty))$ — оптическая плотность озона в реакционном растворе. Величину $(A_{260}(0) - A_{260}(\infty))$ находили путем экстраполяции временной зависимости логарифма $\ln(A_{260}(t) - A_{260}(\infty))$ на момент отбора пробы $t = 0$. Для этого строили график в полулогарифмических координатах, $\ln(A_{260}(t) - A_{260}(\infty)) - t$, и аппроксимировали его начальный участок прямой линией,

$$\ln(A_{260}(t) - A_{260}(\infty)) = b - k_d t,$$

причем параметр k_d имеет смысл кажущейся константы скорости 1-го порядка реакции разложения озона. Искомую величину рассчитывали с помощью выражения

$$(A_{260}(0) - A_{260}(\infty)) = e^b.$$

Для раствора определенного состава, величины концентрации растворенного озона $[O_3]$ определяли для трех значений концентрации озона в газовом потоке на входе в реактор, $C^{in}(O_3) \approx 10, 20$ и 30 г/м^3 . Графики зависимости $[O_3]$ от концентрации озона в выходящих газах, $C(O_3)$, представляли собой, с учетом погрешности, прямую пропорциональность, что свидетельствовало о выполнении закона Генри

$$[O_3] = H_{O_3} \times C[O_3],$$

где H_{O_3} — кажущаяся безразмерная константа Генри озона, а величины $[O_3]$ и $C(O_3)$ выражены

в моль/л. Экспериментальные зависимости $[O_3]$ от $C(O_3)$ аппроксимировали прямыми линиями, проходящими через начало координат, и определяли их угловые коэффициенты, равные константе Генри H_{O_3} . Относительная погрешность определения H_{O_3} составляла 15% или меньше (при доверительной вероятности 95%). Использование для оценки константы Генри концентрации озона на выходе из реактора обусловлено тем, что барботажный реактор можно рассматривать как реактор идеального перемешивания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показаны значения скорости выделения хлора $r(Cl_2)$ в зависимости от концентрации озона $C^{in}(O_3)$, из кислых растворов сульфатов и хлоридов различных металлов, с аналитическими концентрациями $[Cl^-] = 2 \text{ М}$, $[HSO_4^-] = 1 \text{ М}$, $[H^+] = 1 \text{ М}$, концентрации ионов металлов Na^+ 2 М, Mg^{2+} , Cu^{2+} или Zn^{2+} 1 М, Fe^{3+} 0.67 М. Видно, что с учетом погрешности, $r(Cl_2)$ прямо пропорциональна $C^{in}(O_3)$. Соответствующие значения удельной скорости выделения хлора представлены в табл. 1.

Хотя выделение хлора обусловлено реакцией O_3 с $Cl^-(aq)$, скорости этого процесса в аналогичных условиях заметно различаются в зависимости от природы добавленной соли. Это обусловлено совместным действием следующих факторов:

- 1) катализ ионами H^+ реакции O_3 с $Cl^-(aq)$ [13];
- 2) образование аниона гидросульфата $H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^-$, что снижает концентрацию ионов H^+ ;
- 3) образование в растворе сульфатных комплексов $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4^+$ [14], что снижает концентрацию SO_4^{2-} и высвобождает ионы H^+ ;
- 4) образование в растворе хлоридных комплексов $CuCl^+$, $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$ [14], что снижает концентрацию свободных хлорид-ионов;
- 5) катализ ионами металлов реакции O_3 с $Cl^-(aq)$ (катионы Cu^{2+} и Fe^{3+} являются катализаторами при определенной кислотности, каталитическое действие Zn^{2+} не обнаружено [15]);
- 6) зависимость растворимости озона в растворах солей от природы соли.

Ионы натрия практически не образуют хлоридных и сульфатных комплексов [14], и поэтому величину $k(Cl_2)$ для раствора $Na^+ - H^+ - HSO_4^- - Cl^-$ можно использовать в качестве опорного значения при оценке влияния катионов других металлов на выделение хлора. По-видимому, уменьшение $k(Cl_2)$ в растворах Zn^{2+} обусловлено тем, что хлоридные комплексы цинка обладают меньшей реакционной способностью по отношению

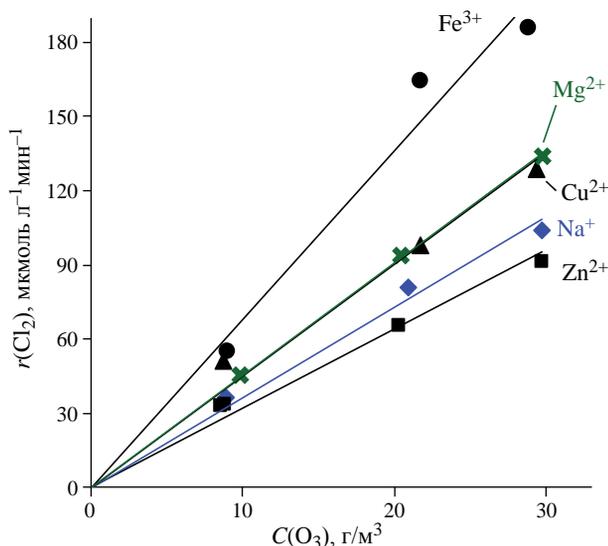


Рис. 2. Зависимости скорости выделения хлора из кислых хлоридно-сульфатных растворов от концентрации озона в исходных газах. Состав растворов:

$$[Na^+] = 2 \text{ M}, [Cl^-] = 2 \text{ M}, [HSO_4^-] = 1 \text{ M}, [H^+] = 1 \text{ M};$$

$$[Mg^{2+}] = 1 \text{ M}, [Cl^-] = 2 \text{ M}, [HSO_4^-] = 1 \text{ M}, [H^+] = 1 \text{ M};$$

$$[Cu^{2+}] = 1 \text{ M}, [Cl^-] = 2 \text{ M}, [HSO_4^-] = 1 \text{ M}, [H^+] = 1 \text{ M};$$

$$[Zn^{2+}] = 1 \text{ M}, [Cl^-] = 2 \text{ M}, [HSO_4^-] = 1 \text{ M}, [H^+] = 1 \text{ M};$$

$$[Fe^{3+}] = 0.67 \text{ M}, [Cl^-] = 2 \text{ M}, [HSO_4^-] = 1 \text{ M}, [H^+] = 1 \text{ M}.$$

Таблица 1. Значения удельной скорости выделения хлора из кислых хлоридно-сульфатных растворов, содержащих ионы в концентрациях $[Cl^-] = 2 \text{ M}$, $[HSO_4^-] = 1 \text{ M}$, $[H^+] = 1 \text{ M}$, а также катионы металлов

Катион и его концентрация	Na ⁺ 2 M	Mg ²⁺ 1 M	Cu ²⁺ 1 M	Zn ²⁺ 1 M	Fe ³⁺ 0.67 M
$\check{k}(Cl_2)$, л моль ⁻¹ мин ⁻¹	0.088	0.109	0.108	0.077	0.164

к O_3 , чем свободный Cl^- . Хлоридные комплексы магния характеризуются очень малой константой устойчивости [14], а увеличение $\check{k}(Cl_2)$ в растворах Mg^{2+} происходит из-за связывания сульфата в комплекс $MgSO_4$ и частичного высвобождения ионов H^+ . В растворах Cu^{2+} и Fe^{3+} увеличение $\check{k}(Cl_2)$ обусловлено включением дополнительного фактора (по сравнению с Na^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+}) – катализа ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} реакции O_3 с $Cl^-(aq)$ [15].

Зависимости $\check{k}(Cl_2)$ от концентрации ионов водорода в кислых хлоридных растворах, содержащих

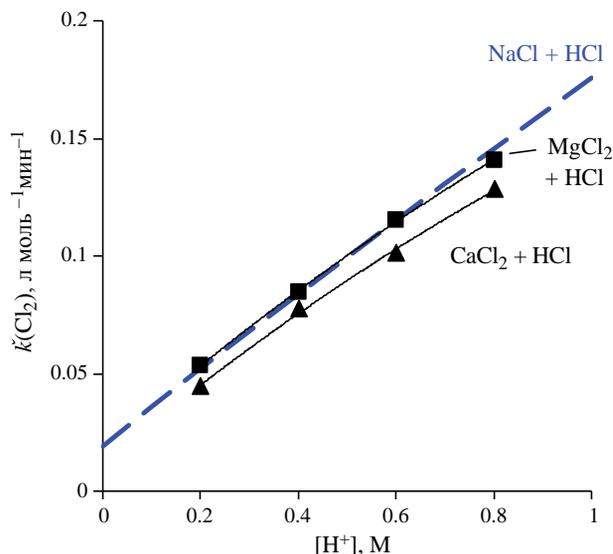


Рис. 3. Зависимости удельной скорости выделения хлора от концентрации ионов водорода в растворах с концентрацией Cl^- 1 M и суммой эквивалентных концентраций катионов H^+ и металла 1 M (катион металла = Na^+ , Mg^{2+} , или Ca^{2+}). Точки – экспериментальные результаты настоящей работы для растворов $MgCl_2 + HCl$, $CaCl_2 + HCl$, пунктирная линия – расчет для раствора $NaCl + HCl$ на основе данных [13].

катионы Na^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} (рис. 3) демонстрируют катализ ионами H^+ реакции O_3 с $Cl^-(aq)$. Действительно, при $pH < 2$ равновесие между различными формами активного хлора полностью смещено в сторону Cl_2 [12] и увеличение $\check{k}(Cl_2)$ при значениях кислотности, соответствующих рис. 3, связано с ускорением первичной стадии реакции окисления хлорид-иона озонем под действием ионов H^+ . Образование хлоридных комплексов Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} несущественно, а небольшая разница между значениями $\check{k}(Cl_2)$ для растворов $NaCl + HCl$, $MgCl_2 + HCl$, $CaCl_2 + HCl$ может быть обусловлена изменением растворимости озона. Таким образом, влияние добавок различных солей на кинетику реакции O_3 с $Cl^-(aq)$, катализируемую ионами H^+ , осуществляется посредством катализа катионами некоторых металлов, образования хлоридных и сульфатных металлокомплексов, что приводит к изменению действительных концентраций Cl^- и H^+ , а также изменения растворимости озона.

Растворимость озона определена в настоящей работе в водных растворах сульфатов цинка и магния концентрации 0–1 M при температурах 20.0 ± 0.2 и $25.0 \pm 0.2^\circ C$, причем для раствора $ZnSO_4$ данные по растворимости получены впервые. Значения кажущейся константы Генри озона представлены на рис. 4 в сравнении с соответствующими

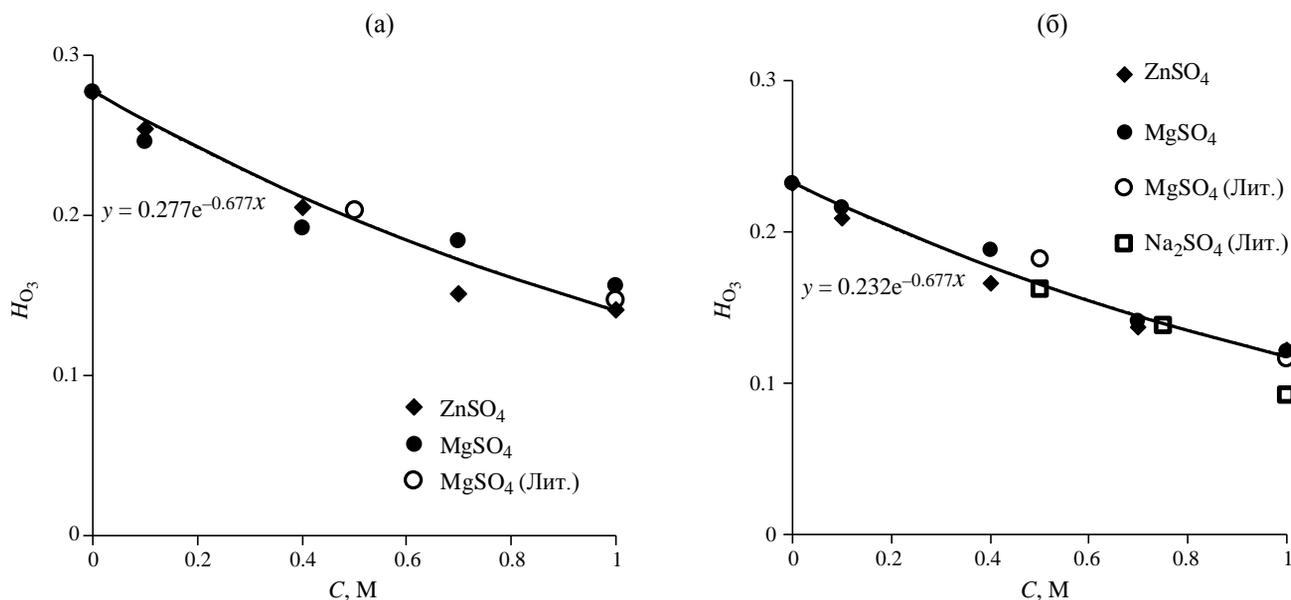


Рис. 4. Значения константы Генри озона в водных растворах $ZnSO_4$, $MgSO_4$ и Na_2SO_4 в зависимости от концентрации соли C (♦, • – результаты настоящей работы, ○, □ – литературные данные [16]) при 20 (а) и 25°C (б).

литературными данными [16, 17] для растворов $MgSO_4$ и Na_2SO_4 .

Можно видеть, что, с учетом погрешности, растворимость озона в растворах $ZnSO_4$, $MgSO_4$ или Na_2SO_4 не зависит от природы соли и определяется только ее концентрацией, причем с ростом концентрации растворимость уменьшается (эффект высаливания [18]). Зависимости константы Генри от концентрации C , М, солей $ZnSO_4$ и $MgSO_4$ аппроксимируются выражениями $H_{O_3} = 0.277 \times \exp(-0.677 C)$ (20°C), $H_{O_3} = 0.232 \times \exp(-0.677 C)$ (25°C).

Коэффициент Сеченова K_S имеет одинаковые значения для обеих температур:

$$K_S = \frac{1}{C} \log_{10} \frac{H_{O_3}(C=0)}{H_{O_3}(C)} = 0.294 \text{ М}^{-1}.$$

В растворах всегда идет реакция саморазложения озона, поскольку он является термодинамически неустойчивым веществом. В стационарном режиме барботажного реактора, концентрация озона в растворе определяется из условия равенства скоростей растворения и саморазложения.

Общепринято, что реакция разложения имеет первый кинетический порядок, и тогда равенство можно записать в виде

$$k_L a \cdot (\hat{H}_{O_3} C(O_3) - [O_3]) = k_d \cdot [O_3], \quad (1)$$

где $k_L a$ – коэффициент массопереноса озона между газовой и жидкой фазами, \hat{H}_{O_3} – истинная

константа Генри озона, равная отношению концентраций озона в растворе и газовой фазе в условиях термодинамического равновесия, которое установилось бы, если бы разложение и другие реакции озона не происходили.

В настоящей работе определены значения кажущейся константы Генри озона H_{O_3} . Представляет интерес выяснить, как она соотносится с истинной константой \hat{H}_{O_3} . Из выражения (1) следует, что кажущаяся константа H_{O_3} описывается формулой

$$H_{O_3} = \frac{[O_3]}{C(O_3)} = \frac{\hat{H}_{O_3}}{1 + \frac{k_d}{k_L a}}.$$

Коэффициент массопереноса озона для используемого в работе реактора $k_L a = 0.1\text{--}0.2 \text{ с}^{-1}$ [19]. Значения константы скорости саморазложения k_d оценены в ходе нахождения оптической плотности озона в реакционном растворе. При температурах 20–25°C, в дистиллированной воде $k_d = (1\text{--}2) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, в растворах $MgSO_4$ и $ZnSO_4$ с концентрациями 0.1–1 М $k_d = (2\text{--}6) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Из этого вытекает, что значения кажущейся и истинной констант Генри различаются не более чем на 6%. Так как относительная погрешности $H_{O_3} \leq 15\%$, то в данном исследовании разница между значениями констант не существенна, $H_{O_3} \approx \hat{H}_{O_3}$.

Таким образом, в настоящей работе определены кинетические характеристики выделения хлора при окислении хлорид-иона в растворах $Na^+ - H^+ - HSO_4^- - Cl^-$, $Mg^{2+} - H^+ - HSO_4^- - Cl^-$, $Zn^{2+} - H^+ - HSO_4^- - Cl^-$, $Cu^{2+} - H^+ - HSO_4^- - Cl^-$,

$\text{Fe}^{3+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$. Скорости этого процесса при аналогичных параметрах эксперимента существенно различаются в зависимости от природы добавленной соли. Это обусловлено возможностью катализа реакции O_3 с Cl^- (aq) катионами некоторых металлов, образованием хлоридных и сульфатных металлокомплексов, что приводит к изменению действительных концентраций Cl^- и H^+ , а также изменением растворимости озона. Для водных растворов ZnSO_4 и MgSO_4 при температурах 20 и 25°C найдены растворимость озона, значения константы Генри и коэффициента Сеченова.

Работа выполнена в рамках государственного задания “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lowe J.B.* // Corrosion. 1961. V. 17. № 3. P. 26.
2. *Wilkinson R.G.* // Platinum Metals Rev. 1961. V. 5. № 4. P. 128.
3. *Kolman D.G., Ford D.K., Butt D.P., Nelson T.O.* // Corrosion Sci. 1997. V. 39. № 12. P. 2067.
4. *Li Y., Yang Z., Yang K. et al.* // Sci. Tot. Env. 2022. V. 821. P. 153174.
5. *Duan L., Yun Q., Jiang G. et al.* // J. Env. Management. 2024. V. 353. P. 120184.
6. *Cattant F., Crusset D., Féron D.* // Materials Today. 2008. V. 11. № 10. P. 32.
7. *Sun B., Liu X., Liu W. et al.* // Hydrometallurgy. 2020. V. 198. P. 105508.
8. *Wu X., Liu Z., Liu X.* // Hydrometallurgy. 2013. V. 134–135. P. 62.
9. *Liu W., Zhang R., Liu Z., Li C.* // Hydrometallurgy. 2016. V. 160. P. 147.
10. *Xiao H.-F., Chen Q., Cheng H. et al.* // J. Membrane Sci. 2017. V. 537. P. 111.
11. *Pierce R.A., Campbell-Kelly R.P., Visser A.E., Laurinat J.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 8. P. 2372.
12. *Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1328. [*Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 9. P. 1677.]
13. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 810. [*Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V. et al.* // Kinet. Catal. 2003. V. 44. № 6. P. 740].
14. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical Stability Constants. V. 4. Inorganic Complexes. New York: Plenum Press, 1976.
15. *Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 147. [*Levanov A.V., Kuskov I.V., Koiaidarova K.B. et al.* // Kinet. Catal. 2005. V. 46. № 1. P. 138.]
16. *Rischbieter E., Stein H., Schumpe A.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 338.
17. *Clever H.L., Battino R., Miyamoto H. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. № 3. P. 033102.
18. *Конник Э.И.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097. [*Konnik E.I.* // Russ. Chem. Rev. 1977. V. 46. № 6. P. 577].
19. *Леванов А.В., Исайкина О.Я., Гасанова Р.Б., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1307. [*Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 8. P. 1427].

DECHLORINATION OF CHLORIDE-SULFATE SOLUTIONS USING OZONE

A. V. Levanov^{a,*}, A. O. Orudzhev^b, and O. Ya. Isaikina^a

^a*M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia*

^b*Branch of M. V. Lomonosov Moscow State University in Baku, Baku, Azerbaijan*

*e-mail: levanovav@my.msu.ru

Abstract. The kinetic characteristics of the chlorine release reaction during oxidation of chloride ion in solutions of $\text{Na}^+ - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Zn}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+} - \text{H}^+ - \text{HSO}_4^- - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+ - \text{Cl}^-$ are found. Under similar experimental parameters, the reaction rate takes significantly different values depending on the nature of the added salt. This is due to the possibility of catalyzing the reaction of O_3 with Cl^- (aq) cations of some metals and the formation of chloride and sulfate metal complexes, which leads to changes in the actual concentrations of reagents, as well as changes in the ozone solubility. For aqueous solutions of zinc sulfate and magnesium sulfate with concentrations of 0–1 M at temperatures of 20 and 25°C, ozone solubility, values of the Henry constant and Sechenov coefficient are found.

Keywords: ozone, chloride ion, dechlorination, solubility, Henry constant, zinc sulfate, magnesium sulfate