НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544:66.02

ДЕБРОМИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

Оксана Яковлевна Исайкина[1], Александр Владимирович Леванов[1], Авраам Огтай оглу Оруджов[2], Илья Сергеевич Ткаченко[1], Сергей Николаевич Ткаченко[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2] Филиал МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Баку, г. Баку, Азербайджан

Автор, ответственный за переписку: Александр Владимирович Леванов, levanovav@my.msu.ru

Аннотация. Исследовано выделение брома и хлора в газовую фазу при озонировании кислых растворов хлоридов с примесями бромид-ионов. Выполнен расчет равновесного состава подобных растворов, содержащих дополнительно небольшие количества соединений хлора и брома в степенях окисления 0 и +1. Установлено, что при окислительном воздействии сначала происходит окисление бромид-иона. При этом главным продуктом является бромид хлора BrCl, который в хлоридном растворе существует в равновесии с комплексным ионом $BrCl_2^-$. Одновременно с этим идет медленное окисление хлорид-иона до Cl_2. Изучены особенности кинетики удаления BrCl и Cl_2 из раствора газовым потоком. Показана возможность использования реакции образования иона $BrCl_2^-$ для количественного определения ионов Br^- в хлоридных растворах.

Ключевые слова: дебромирование, озон, хлор, вода

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-6-415-428

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по госбюджетной теме химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Рег. № ЦИТИС АААА-А21-121011990019-4 и в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ». Рег. № ЦИТИС АААА-А16-116033010108-8

Для цитирования: Исайкина О.Я., Леванов А.В., Оруджов А.О., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н. Дебромирование водных растворов хлоридов с использованием озона // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 6. С. 415–428.

ORIGINAL ARTICLE

DEBROMINATION OF AQUEOUS CHLORIDE SOLUTIONS USING OZONE

Olga Ya. Isaikina[1], Alexander V. Levanov A.[1], Avraam Ogtay oglu Orujov[2], Ilya S. Tkachenko I.[1], Sergey N. Tkachenko[1]

[1] Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
[2] Lomonosov Moscow State University Branch in Baku, Baku, Azerbaijan

Corresponding author: Alexander V. Levanov, levanovav@my.msu.ru

Abstract. The release of bromine and chlorine into the gas phase during the ozonation of acidic chloride solutions containing traces of bromide ions has been investigated.

© Исайкина О.Я., Леванов А.В., Оруджов А.О., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., 2026

The equilibrium composition of such solutions, additionally containing small amounts of chlorine and bromine compounds in oxidation states 0 and +1, has been calculated. It was found that under oxidative conditions, the oxidation of the bromide ion occurs first. The main product in this process is the chlorine bromide BrCl, which exists in chloride solutions in equilibrium with the complex ion $BrCl_2^-$. At the same time, the slow oxidation of the chloride ion to Cl_2 occurs. The kinetics of BrCl and Cl_2 removal from the solution by a gas stream have been studied. The possibility of using the formation reaction of the $BrCl_2^-$ ion for the quantitative determination of Br^- ions in chloride solutions has been demonstrated.

Keywords: debromination, ozone, chlorine, water

Financial Support. The work was carried out as part of the state assignment on the state-budget topic of the Chemistry Department of Lomonosov Moscow State University, Reg. No. CITIS AAAA-A21-121011990019-4.

For citation: Isaikina O.Ya., Levanov A.V., Orujov A.O., Tkachenko I.S., Tkachenko S.N. Debromination of aqueous chloride solutions using ozone // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 6. S. 415–428.

Введение

В народном хозяйстве источником хлоридов является естественное сырье, причем природные хлориды всегда имеют примеси бромид-ионов. В некоторых производствах (например, в фармацевтической промышленности) [1] допустимо лишь незначительное содержание бромидов в препаратах хлоридов, и, как следствие, возникает задача *дебромирования* хлоридных растворов. Один из путей ее решения – окислительное дебромирование, заключающееся в окислении бромид-ионов в растворе до соединений брома в неотрицательных степенях окисления, и удалении летучих форм таких соединений газовым потоком. В качестве окислителей предложено использовать молекулярный хлор, гипохлорит натрия, перекись водорода, или озон [2–7]. Озон является наиболее предпочтительным реагентом для окислительного дебромирования, так как он может быть получен на месте применения, и при его использовании в очищаемый раствор не вносятся дополнительные компоненты. В первичной стадии озон быстро окисляет ионы Br^- до окисленных форм $HOBr/BrO^-$, дальнейшие трансформации которых зависят от условий обработки [8–10]. Анализ литературы показывает, что кинетика дебромирования растворов хлоридов с использованием озона на количественном уровне не исследована и оптимальные условия этого процесса не определены.

Цель настоящей работы – выявление природы соединений брома, образующихся в растворе и выделяющихся в газовую фазу при окислительном дебромировании с использованием озона, поиск условий, обеспечивающих максимально возможное удаление брома, исследование кинетики выделения брома из раствора при озонировании хлоридных растворов в барботажном реакторе, а также разработка метода определения бромид-ионов в хлоридных растворах с использованием озона.

Методы эксперимента и расчета

Равновесный состав растворов хлоридов с примесями бромид-ионов, содержащих дополнительно небольшие количества окисленных форм хлора и брома (соединений хлора и брома в степенях окисления 0 и +1), а также системы жидкий раствор и газовая фаза над ним определяли при решении системы алгебраических уравнений из выражений для констант равновесия (табл. 1) и материального баланса для окисленных форм и бромид-ионов. Газовая фаза включена в модель, поскольку целью расчетов являлись качественные выводы о возможности и особенностях выделения брома в газовую фазу. В расчет включены концентрации: Br^- (aq), BrO^- (aq), HOBr (aq), Br_2 (aq), Br_3^- (aq), Br_2O (aq), BrCl (aq), Br_2Cl^- (aq), $BrCl_2^-$ (aq), BrOCl (aq), ClO^- (aq), HOCl (aq), Cl_2 (aq), Cl_3^- (aq) и Cl_2O (aq) в растворе, HOBr (g), Br_2 (g), Br_2O (g), BrCl (g), BrOCl (g), HOCl (g), Cl_2 (g) и Cl_2O (g) в газовой фазе. Концентрации в растворе ионов Cl^- и H^+ (pH), начальная концентрация бромид-ионов C_{Br}, а также сумма концентраций окисленных форм S_{Ox} являлись задаваемыми параметрами модели, и в ходе расчетов

исследовалась зависимость состава системы от их значений.

Уравнения материального баланса имеют следующий вид

$$S_{Ox} = [BrO^-(aq)] + [HOBr(aq)] + [Br_2(aq)] + [Br_3^-(aq)] + 2[Br_2O(aq)] + [BrCl(aq)] + [Br_2Cl^-(aq)] + [BrCl_2^-(aq)] + 2\cdot[BrOCl(aq)] + [ClO^-(aq)] + [HOCl(aq)] + [Cl_2(aq)] + [Cl_3^-(aq)] + 2[Cl_2O(aq)] + [HOBr(g)]\cdot V_G/V_L + [Br_2(g)]\cdot V_G/V_L + 2[Br_2O(g)]\cdot V_G/V_L + [BrCl(g)]\cdot V_G/V_L + 2[BrOCl(g)]\cdot V_G/V_L + [HOCl(g)]\cdot V_G/V_L + [Cl_2(g)]\cdot V_G/V_L + 2[Cl_2O(g)]\cdot V_G/V_L;$$

$$C_{Br} = [BrO^-(aq)] + [HOBr(aq)] + [Br^-(aq)] + 2[Br_2(aq)] + 3[Br_3^-(aq)] + 2[Br_2O(aq)] + [BrCl(aq)] + 2[Br_2Cl^-(aq)] + [BrCl_2^-(aq)] + [BrOCl(aq)] + [HOBr(g)]\cdot V_G/V_L + 2[Br_2(g)]\cdot V_G/V_L + 2[Br_2O(g)]\cdot V_G/V_L + [BrCl(g)]\cdot V_G/V_L + [BrOCl(g)]\cdot V_G/V_L.$$

Здесь V_G и V_L – объемы газовой и жидкой фазы (л), причем отношение объемов газовой и жидкой фазы брали равным единице ($V_G/V_L = 1$); концентрация выражена в моль/л.

Для оценки коэффициентов активности ионов использовали формулу Дэвиса [11–13]

$$\log_{10}\gamma_i = -z_i^2 \cdot 0{,}51 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I \right),$$

где z_i – зарядовое число иона, I – ионная сила раствора. В расчетах ионная сила равна концентрации хлорид-ионов, поскольку $S_{Ox} << [Cl^-]$, $C_{Br} << [Cl^-]$. Коэффициенты активности нейтральных молекул приближенно принимали равными единице.

Систему решали численно с помощью программы Maple и ее функции Solve [14] при условии, что корни должны быть действительными положительными числами.

Эксперименты выполняли на установке, схема которой приведена на рис. 1. Озон получали в озонаторе барьерного разряда из особо чистого кислорода – газа; концентрацию O_3 в газовом потоке измеряли с помощью фотометрического озонометра «Медозон 254/5». Скорость потока озонированного кислорода υ = 21 л/ч = 0,35 л/мин (стандартные условия).

Реактор представлял собой стеклянный цилиндр (внутренний диаметр 2,7 см, высота рабочей части 45 см) с впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступал озонированный кислород. Объем реакционного раствора V_L составлял от 100 до 250 мл. Растворы содержали HCl и NaCl с добавками KBr. Для их приготовления использовали дистиллированную воду, хлористоводородную кислоту «х.ч.» (ГОСТ 3118-77) или «ос.ч.» (ГОСТ 14261-77), хлорид натрия «х.ч.» (ГОСТ 4233-77), бромид калия «х.ч.» (ГОСТ 4160-74). Для аналитических определений применяли иодид калия «ч.д.а.» и гидроксид натрия «х.ч.».

Раствор хлористоводородной кислоты, полностью очищенный от примесей бромид- и иодид-ионов, получали по методике [29]. Продажную кислоту соляную особой чистоты разбавляли дистиллированной водой до концентрации немного меньшей, чем в азеотропном растворе (азеотропная соляная кислота содержит 20,2 мас.% ≈ 6,1 М HCl). Полученный раствор заливали в колбу с обратным холодильником и отводом для пропускания газа, нагревали до кипения и барботировали через кипящий раствор озонированный кислород ($C(O_3)$ = 30–50 г/м^3) в течение 1,5–2 ч.

Спектры поглощения жидких растворов в УФ и видимом диапазоне записывали на спектрофотометре Agilent-8453, используя кювету с длиной оптического пути 1,0 см (если не оговорено особо, то в качестве раствора сравнения использована вода).

Скорость выделения галогенов Cl_2, BrCl и Br_2 из реактора (r_{Hal}, моль л$^{-1}$мин$^{-1}$) определяли в стационарном режиме методом фотометрической иодометрии с предварительным термическим разложением остаточного озона [30]. Выходящие из реактора газы после прохождения через печь поступали в ловушку со 100 мл раствора 50 г/л иодида калия, где происходило поглощение галогенов и выделение эквивалентного количества иода I_2 (в форме триодид-иона I_3^-). Количество иода определяли путем измерения оптической плотности триодид-иона при длине волны 450 нм на фотометре КФК-3. Таким способом получали зависимость суммарного количества выделившихся галогенов (Cl_2, BrCl, Br_2) от времени озонирования

$$n_{Hal} = f(t).$$

В стационарном режиме она хорошо описывалась возрастающей линейной зависимостью, из которой определяли величину r_{Hal}:

$$r_{Hal} = (dn_{Hal}/dt)/V_L,$$

где dn_{Hal}/dt – угловой коэффициент линейной зависимости $n_{Hal} = f(t)$. Относительная

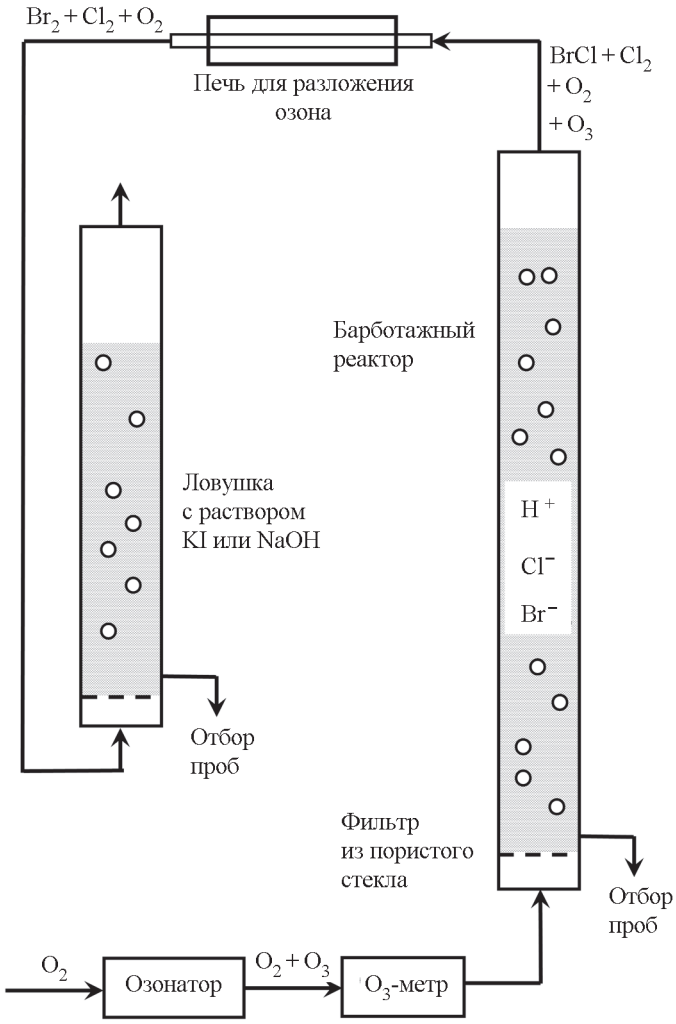


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

погрешность определения r_{Hal} составляет 5–10%.

Для качественного определения галогенов в выходящем газовом потоке в ловушку заливали 50 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Взаимодействие Cl_2 с NaOH приводит к образованию гипохлорита натрия NaOCl, а BrCl и Br_2 дают гипобромит NaOBr. Ионы ClO^- и BrO^- имеют максимумы поглощения соответственно при 292 и 329 нм ($\varepsilon_{292}(ClO^-)$ = 350 [16, 31, 32], $\varepsilon_{329}(BrO^-)$ = 350 л моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [23, 31, 32]). Таким образом, по УФ-спектрам раствора можно сделать выводы о составе галогенов, поступающих в раствор с выходящими газами.

Результаты и обсуждение

Расчет равновесного состава

При использовании озона для дебромирования хлоридных растворов первичными процессами являются реакции окисления бромид- и хлорид-ионов молекулой O_3 по механизму переноса атома кислорода с образованием гипогалогенитов BrO^-, ClO^- или кислот HOBr, HOCl. Константы скорости реакций

$$O_3 + Br^- \rightarrow BrO^- + O_2,$$
$$O_3 + Cl^- \rightarrow ClO^- + O_2$$

в растворе с ионной силой 1 М и $[H^+]$ = 0 при 25 °С равны соответственно 220 [9] и 3,6 × 10^{-3} [33] л·моль$^{-1}$с$^{-1.}$ и возрастают в 16 и 9 раз при увеличении концентрации H^+ до значения 1 М. Дальнейшие пути превращения определяются быстрыми обратимыми реакциями BrO^-/HOBr и ClO^-/HOCl с ионами водорода и галогенид-ионами (табл. 1), в которых устанавливаются равновесия. В результате бром и хлор в степенях окисления 0 и +1 существуют в реакционном растворе в форме взаимопревращающихся соединений BrO^-, HOBr, Br_2, Br_3^-, Br_2O, BrCl, Br_2Cl^-, $BrCl_2^-$, BrOCl, ClO^-, HOCl, Cl_2, Cl_3^-,

Таблица 1

Равновесия между соединениями Cl^0, Cl^{+1}, Br, Br^- в водном растворе и в газовой фазе (моль/л)

Реакция	Константа равновесия (25 °C, $I = 0$)
$HOCl(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + ClO^-(aq)$	$K_{HOCl} = \frac{[H^+]\gamma_{H+}[ClO^-]\gamma_{ClO-}}{[HOCl]} = 3{,}0 \times 10^{-8}$ [15, 16]
$Cl_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H^+(aq) + Cl^-(aq) + HOCl(aq)$	$K_{Cl_2} = \frac{[H^+]\gamma_{H+}[Cl^-]\gamma_{Cl-}[HOCl]}{[Cl_2]} = 5{,}1 \times 10^{-4}$ [17]
$2HOCl(aq) \rightleftarrows Cl_2O(aq) + H_2O$	$K_{Cl2O} = [Cl_2O]/[HOCl]^2 = 0{,}01$ [18]
$HOCl(gas) \rightleftarrows HOCl(aq)$	$H_{HOCl} = [HOCl]/C(HOCl) = 1{,}6 \times 10^4$ [19, 20]
$Cl_2(gas) \rightleftarrows Cl_2(aq)$	$H_{Cl2} = [Cl_2]/C(Cl_2) = 1{,}51$ [21]
$Cl_2O(gas) \rightleftarrows Cl_2O(aq)$	$H_{Cl2O} = [Cl_2O]/C(Cl_2O) = 180$ [20, 22]
$HOBr(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + BrO^-(aq)$	$K_{HOBr} = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[BrO^-]\gamma_{BrO^-}}{[HOBr]} = 2 \times 10^{-9}$ [23, 24]
$Br_2(aq) + H_2O \rightleftarrows H^+(aq) + Br^-(aq) + HOBr(aq)$	$K_{Br_2} = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[Br^-]\gamma_{Br^-}[HOBr]}{[Br_2]} = 6{,}1 \times 10^{-9}$ [25]
$2HOBr(aq) \rightleftarrows Br_2O(aq) + H_2O$	$K_{Br2O} = [Br_2O]/[HOBr]^2 = 6{,}3$ [26]
$HOBr(gas) \rightleftarrows HOBr(aq)$	$H_{HOBr} = [HOBr]/C(HOBr) = 1 \times 10^4$ [20]
$Br_2(gas) \rightleftarrows Br_2(aq)$	$H_{Br2} = [Br_2]/C(Br_2) = 18$ [20]
$Br_2O(gas) \rightleftarrows Br_2O(aq)$	$H_{Br2O} = [Br_2O]/C(Br_2O) \approx 200$
$BrCl(aq) + H_2O \rightleftarrows HOBr(aq) + Cl^-(aq) + H^+(aq)$	$K_{BrCl} = \frac{[H^+]\gamma_{H^+}[Cl^-]\gamma_{Cl^-}[HOBr]}{[BrCl]} = 1{,}3 \times 10^{-4}$ [27]
$HOBr(aq) + HOCl(aq) \rightleftarrows BrOCl(aq) + H_2O$	$K_{BrOCl} = \frac{[BrOCl]}{[HOBr][HOCl]} = 0{,}35$ [26]
$BrCl(gas) \rightleftarrows BrCl(aq)$	$H_{BrCl} = [BrCl]/C(BrCl) = 25$ [20]

Окончание табл. 1

$BrOCl(gas) \rightleftarrows BrOCl(aq)$	$H_{BrOCl} = [BrOCl]/C(BrOCl) \approx 200$
Реакция	Константа равновесия (25 °C, $I = 0$)
$HOCl(aq) + Br^-(aq) \rightleftarrows HOBr(aq) + Cl^-(aq)$	$K_{HOCl+Br^-} = \frac{[HOBr]\left[Cl^-\right]\gamma_{Cl^-}}{[HOCl]\left[Br^-\right]\gamma_{Br^-}} = 1{,}5 \times 10^5$ [27]
$Cl_2(aq) + Cl^-(aq) \rightleftarrows Cl_3^-(aq)$	$K_{Cl_3^-} = \frac{\left[Cl_3^-\right]\gamma_{Cl_3^-}}{\left[Cl_2\right]\left[Cl^-\right]\gamma_{Cl^-}} = 0{,}18$ [28]
$Br_2(aq) + Br^-(aq) \rightleftarrows Br_3^-(aq)$	$K_{Br_3^-} = \frac{\left[Br_3^-\right]\gamma_{Br_3^-}}{\left[Br_2\right]\left[Br^-\right]\gamma_{Br^-}} = 16{,}1$ [28]
$BrCl(aq) + Cl^-(aq) \rightleftarrows BrCl_2^-(aq)$	$K_{BrCl_2^-} = \frac{\left[BrCl_2^-\right]\gamma_{BrCl_2^-}}{[BrCl]\left[Cl^-\right]\gamma_{Cl^-}} = 3{,}8$ [27]
$BrCl(aq) + Br^-(aq) \rightleftarrows Br_2Cl^-(aq)$	$K_{Br_2Cl^-} = \frac{\left[Br_2Cl^-\right]\gamma_{Br_2Cl^-}}{[BrCl]\left[Br^-\right]\gamma_{Br^-}} = 1{,}8 \times 10^4$ [28]

Cl_2O, соотношения между которыми варьируют в зависимости от внешних условий. Значения соответствующих констант равновесия приведены в табл. 1.

Для моделирования этих вторичных процессов нами выполнен расчет равновесного состава хлорид-бромидных растворов и газовой фазы над ними, причем в системе содержалось небольшое количество соединений Br и Cl в степенях окисления 0 и +1. Концентрация Cl^- составляла 0,01–2 М, начальная концентрация бромид-ионов $C_{Br} = (10–200) \times 10^{-6}$ М, общая концентрация окисленных форм Cl и Br составляла $S_{Ox} = (0{,}1–10) \cdot C_{Br}$. Расчеты показывают, что для окисления почти всего (95–99%) исходного бромида процесс надо осуществлять в кислой среде (pH ≤ 2), а количество окислителя должно в 5 или более раз превышать количество брома в системе ($S_{Ox}/C_{Br} \geq 5$). Основным продуктом окисления в кислой среде является хлорид брома, который в растворе существует как в виде молекулы BrCl, так и в виде хлоридного комплекса $BrCl_2^-$. Практически единственное соединение брома, способное к эффективному выходу в газовую фазу – это BrCl (рис. 2). Оптимальное значение pH для перехода окисленного брома в форме BrCl в газовую фазу зависит от концентрации хлорид-иона в растворе и составляет ≤ 2,5 при $[Cl^-] = 1$ М и ≤ 1 при $[Cl^-] = 0{,}01$ М (рис. 2).

Особенности выделения брома и хлора из хлоридных растворов с примесями Br^-

Из литературных данных [9, 33, 34] следует, что кажущееся время жизни бромид- и хлорид-ионов в растворе при озонировании ($C^{in}(O_3) = 10$ г/м^3) составляет соответственно порядка 1,5 мин и 1500 ч. Сопоставление этих значений и результатов расчета равновесного состава подкисленных хлоридных растворов с примесями бромидов в присутствии окислителей дает следующую картину озонирования таких растворов в барботажном реакторе. При достаточной дозе озона (например, $C^{in}(O_3) \geq 10$ г/м^3, скорость потока озонированного кислорода 21 л/ч, исходное количество Br^- в растворе ≤ 200 мкмоль) окисление бромид-ионов с образованием хлорида

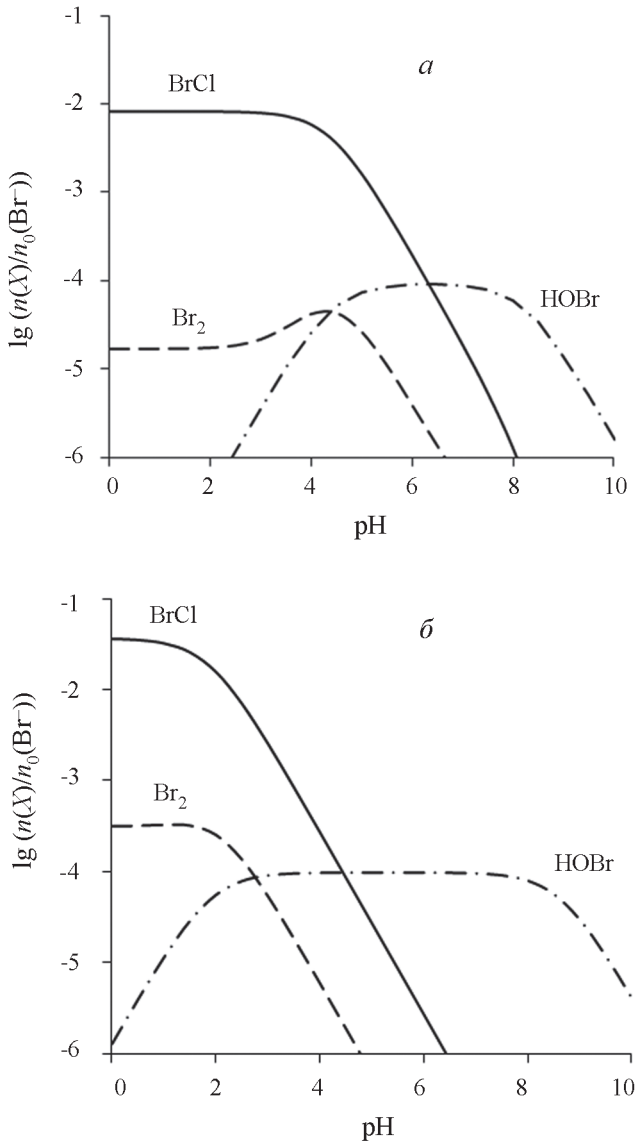
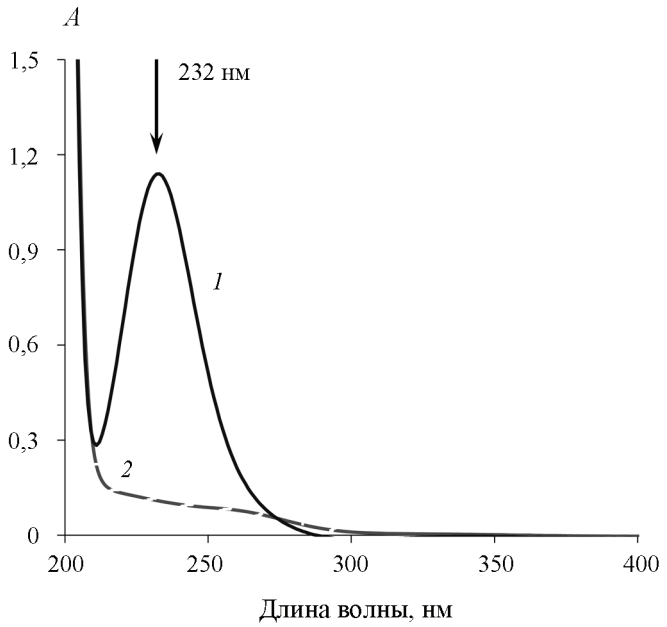


Рис. 2. Зависимость от pH отношения равновесных количеств соединений брома в газовой фазе к исходному количеству брома в системе (для Br_2O и BrOCl $n(X)/n_0(Br^-) < 4 \times 10^{-7}$). Расчеты выполнены при: $C_{Br} = 1 \times 10^{-5}$ М, $S_{Ox} = 1 \times 10^{-4}$ М, *а* – $[Cl^-] = 1$ М; *б* – $[Cl^-] = 0{,}01$ М

брома BrCl(aq) и его комплекса с хлорид-ионом $BrCl_2^-$(aq) происходит в первые минуты озонирования. Константа равновесия реакции образования комплекса

$$(BrCl(aq) + Cl^-(aq) \cdot BrCl_2^-(aq))$$

равна 3,8 моль$^{-1}$·л$^{-1}$ и поэтому в растворе с концентрацией хлорид-ионов 1 М около 80% хлорида брома присутствует в форме $BrCl_2^-$, остальное – в виде свободного BrCl. Затем происходит более медленный процесс выдувания BrCl из раствора газовым потоком, а также выделение Cl_2, образовавшегося за счет окисления хлорид-ионов озоном. Экспериментальные данные о составе реакционного раствора и выходящих из реактора газов, а также о кинетических особенностях выделения галогенов, которые обсуждаются ниже, полностью соответствуют представленной картине. Ион $BrCl_2^-$(aq) имеет в УФ-спектре интенсивное поглощение ($\lambda_{макс.}$ = 232 нм, $\varepsilon_{232}(BrCl_2^-) = 37\,200$ л моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [28]), в то время как поглощение BrCl(aq) слабое ($\lambda_{макс.}$ = 343 нм, $\varepsilon_{343}(BrCl) = 70$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [28]). Поэтому при озонировании кислых хлорид-бромидных растворов в их УФ-спектрах должно быть хорошо заметно присутствие $BrCl_2^-$. Это действительно имеет место, причем поглощение



Риск. 3. Спектры поглощения озонированного раствора 1 M HCl, содержащего 40 мкМ Br^- (*1*) и раствора 1 M HCl без обработки озоном (*2*); концентрация озона в газовом потоке на входе в реактор 10 г/м^3, время озонирования 5 мин

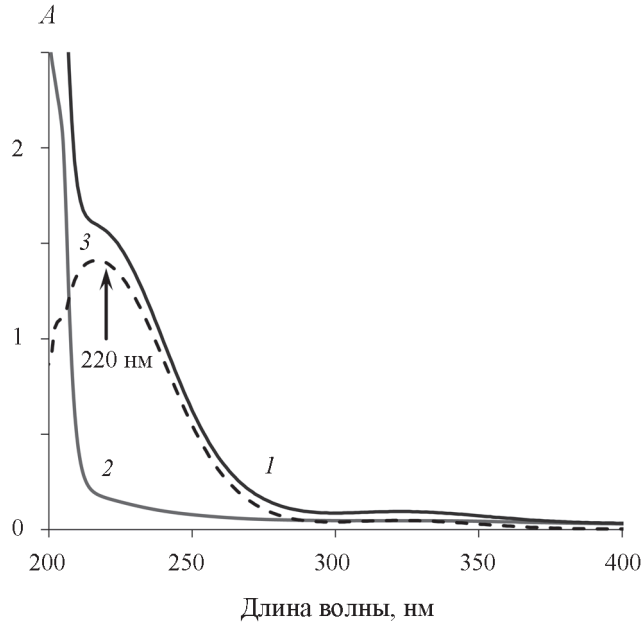


Рис. 4. Спектры поглощения озонированного раствора 2 M HCl, не содержащего Br^- (*1*); раствора 1 M HCl без обработки озоном (*2*); пунктирная линия (*3*) − разность спектров (*1*) и (*2*); концентрация озона в газовом потоке на входе в реактор 70 г/м^3, время озонирования 5 мин

$BrCl_2^-$ проявляется в таких растворах в виде четко выраженного максимума при 232 нм даже при небольшой концентрации бромид-ионов (рис. 3). Этот результат позволяет использовать его для количественного определения ионов Br^- в хлоридных растворах. Если же хлоридный раствор полностью очищен от примесей бромидов по методике настоящей работы, то при

озонировании в реакционном растворе можно детектировать ион Cl_3^- ($\lambda_{макс.}$ = 220 нм, $\varepsilon_{220}(Cl_3^-)$ = 10400 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [28]). Молекулярный хлор Cl_2(aq) незаметен, поскольку характеризуется слабым поглощением: $\lambda_{макс.}$ = 324 нм, $\varepsilon_{324}(Cl_2)$ = 70 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [28]. Сигнал Cl_3^- накладывается на полосу поглощения хлорид-иона [35] и поэтому проявляется в виде отдельного пика лишь при записи спектра относительно исходного хлоридного раствора, а не воды (рис. 4).

При поглощении в ловушке с раствором NaOH газов, выходящих из реактора при озонировании кислого хлоридного раствора с примесями бромид-ионов, наблюдается поглощение гипобромит-иона BrO^- при $\lambda_{макс.}$ = 329 нм ($\varepsilon_{329}(BrO^-)$ = 350 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ [23, 31, 32]) (спектр 1 на рис. 5; время озонирования 18 мин). Гипобромит образуется в ловушке по реакциям

$$Br_2 + 2NaOH = NaOBr + NaBr + H_2O,$$

$$BrCl + 2NaOH = NaOBr + NaCl + H_2O,$$

его присутствие свидетельствует о выделении газообразного BrCl из реактора (при прохождении через печь BrCl диссоциирует на Br_2 и Cl_2). С течением времени форма спектра немного искажается – максимум поглощения смещается в коротковолновую область (спектр 2 на рис. 5; время озонирования 51 мин). Эти изменения вызваны одновременным выделением Cl_2 и соответствующим увеличением доли гипохлорита ClO^- ($\lambda_{макс.}$ = 292 нм, $\varepsilon_{292}(ClO^-)$ = 350 л моль$^{-1}$ см$^{-1}$ [16, 31, 32]) в ловушке:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Следует отметить, что при наличии в растворе ионов Br^-, гипохлорит быстро окисляет их до гипобромита. Таким образом, количество BrO^- в ловушке равно количеству выделившегося из реактора BrCl.

По прошествии времени доля Cl_2 в выходящих газах возрастает, поскольку почти вся примесь бромид-ионов из реакционного раствора удаляется, а концентрация хлорид-ионов, присутствующих в большом избытке, уменьшается незначительно. При озонировании кислого хлоридного раствора, полностью очищенного от примесей Br^- по методике, использованной в настоящей работе, в выходящих газах присутствует только Cl_2 и в ловушке образуется лишь гипохлорит-ион (спектр *3* на рис. 5; время озонирования 33 мин).

Для случая, когда бромид-ион окисляется и переходит в BrCl + $BrCl_2^-$ в первые моменты озонирования, скорость удаления брома из барботажного реактора описывается формулой

$$r_{Br} = \frac{C_{Br}}{\left(1 + K_{BrCl_2^-}\right)\left(\frac{1}{k_L} + \frac{V_L}{v} H_{BrCl}\right)}, \qquad (1)$$

где K_{BrCl2-} – константа равновесия реакции BrCl + Cl^- · $BrCl_2^-$. Выражение (1) получено на основе того, что при озонировании хлорид-бромидных растворов в кислой среде Br^- быстро и количественно трансформируется в BrCl + $BrCl_2^-$; в газовую фазу выделяется BrCl (H_{BrCl} – константа Генри BrCl, соответствующая процессу BrCl(gas) · BrCl(aq)); скорость выхода BrCl(aq) из раствора равна скорости выведения BrCl(gas) из реактора вместе с газовым потоком:

$$k_L a \cdot ([BrCl] - H_{BrCl} \cdot C(BrCl)) = C(BrCl) \cdot \upsilon / V_L.$$

Здесь [BrCl] и C(BrCl) – концентрации хлорида брома в жидком растворе и газовой фазе (моль/л), $k_L a$ – объемный коэффициент массопереноса BrCl (мин$^{-1}$), V_L – объем раствора в реакторе, υ = 0,35 л/мин – объемная скорость потока газа-носителя (озонированного кислорода). До начала озонирования $C_{Br} = [Br^-]_0$ – начальная концентрация бромид-иона в реакционном растворе; в ходе озонирования

$$C_{Br} = [BrCl] + [BrCl_2^-].$$

При расчетах по формуле (1) использованы литературные значения параметров H_{BrCl} = 25 [20], K_{BrCl2-} = 3,8 [28]; для коэффициента массопереноса принята оценочная величина $k_L a > 10$ мин$^{-1}$ [36], отвечающая реактору, используемому в настоящей работе.

Уменьшение концентрации брома C_{Br} в озонируемом растворе с течением времени выражается кинетическим законом

$$-\frac{dC_{Br}}{dt} = \frac{C_{Br}}{\left(1 + K_{BrCl_2^-}\right)\left(\frac{1}{k_L \boldsymbol{a}} + \frac{V_L}{v} H_{BrCl}\right)}$$

или

$$C_{Br} = [Br^-]_0 \exp(-k_{эф.}\, t), \qquad (2)$$

где

$$k_{эф.} = \frac{1}{\left(1 + K_{BrCl_2^-}\right)\left(\frac{1}{k_L \boldsymbol{a}} + \frac{V_L}{v} H_{BrCl}\right)}.$$

На рис. 6 показан график зависимости концентрации брома (BrCl + $BrCl_2^-$) от времени

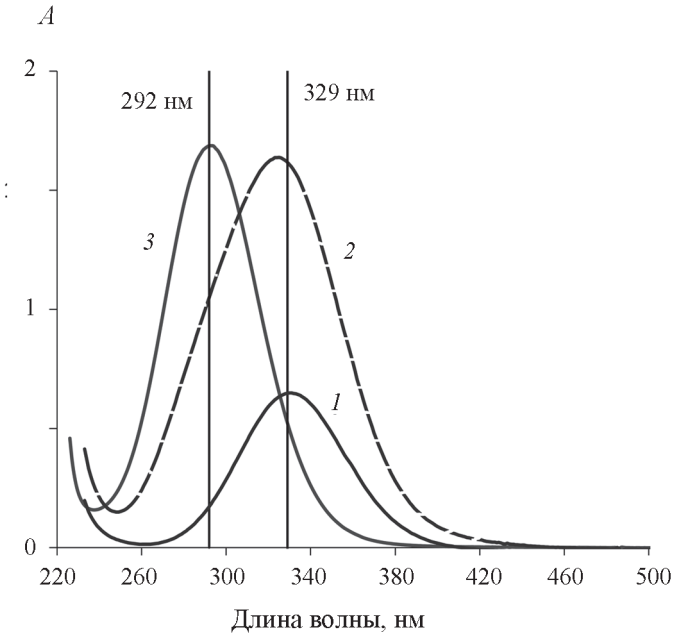


Рис. 5. Характерные спектры поглощения раствора в поглотительной ловушке, заполненной 50 мл 0,1 М NaOH. *1*, *2* – в реакторе находится 100 мл раствора 0,8 М HCl + 0,2 М NaCl, содержащего 5×10^{-3} М Br^-; *3* – в реакторе находится 200 мл раствора 0,25М HCl + 6М H_2SO_4, очищенного от примесей бромидов по методике настоящей работы

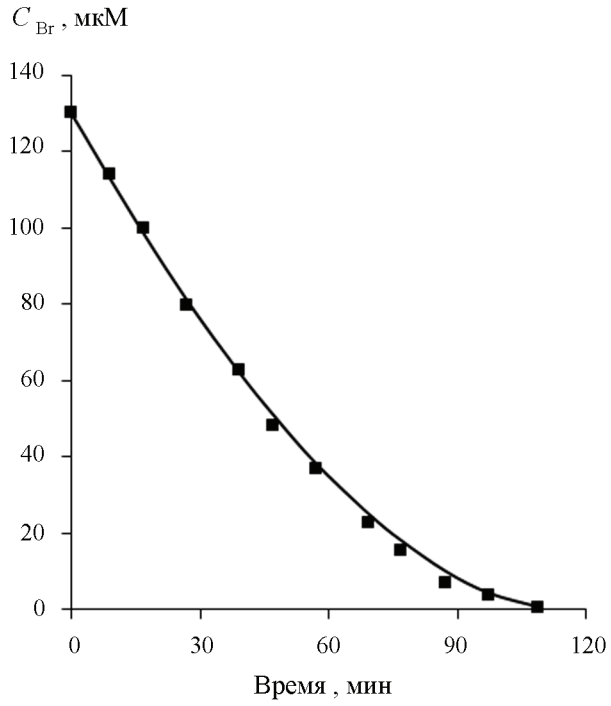


Рис. 6. Зависимость от времени озонирования концентрации брома C_{Br} в реакционном растворе. Концентрация озона в газовом потоке на входе в реактор 10 г/м^3, начальный объем реакционного раствора 200 мл, начальный состав раствора 0,2 М HCl + 0,8 М NaCl + 130 мкМ KBr

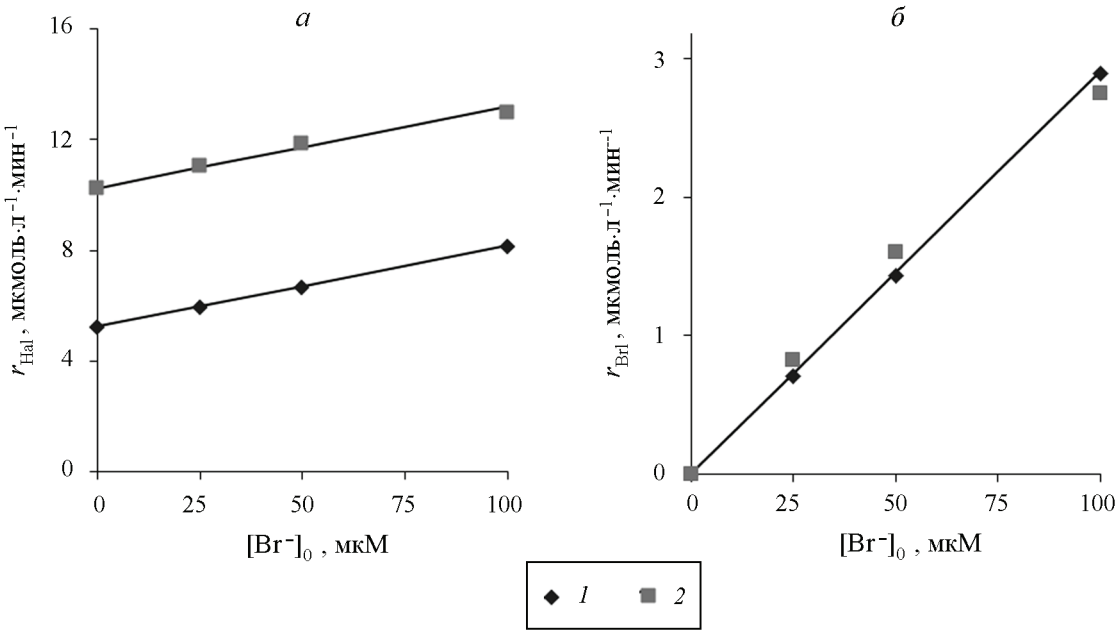


Рис. 7. Зависимость: *а* – суммарной скорости выделения галогенов r_{Hal}, *б* – скорости выделения BrCl r_{Br} от начальной концентрации бромид-ионов при озонировании растворов 0,01 М HCl + 0,99 М NaCl (*1*); 0,2 М HCl + 0,8 М NaCl (*2*); концентрация озона в газовом потоке на входе в реактор 10 г/м^3, объем реакционного раствора 100 мл; точки – экспериментальные данные, линия – расчет по формуле (1)

озонирования раствора с начальной концентрацией $[Br^-]_0$ = 130 мкМ. В ходе эксперимента отбирали пробы раствора и определяли оптическую плотность иона $BrCl_2^-$ при 232 нм, а из этих данных рассчитывали общую концентрацию C_{Br} = [BrCl] + $[BrCl_2^-]$. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по формуле (2). В расчетах учтено, что отбор проб приводит к уменьшению объема V_L реакционного раствора (в среднем на 16,5 мл при отборе одной пробы), а следовательно, изменяется величина константы $k_{эф}$. Как показано, эксперимент и расчет хорошо согласуются, что подтверждает изложенную ранее картину озонирования кислых хлорид-бромидных растворов в барботажном реакторе.

Зависимости начальной скорости выделения галогенов (BrCl и Cl_2) из реактора r_{Hal} от исходной концентрации бромид-иона в реакционном растворе представлены на рис. 7, *а*. Как отмечено выше, в газовую фазу переходят BrCl и Cl_2, причем когда ионы Br^- отсутствуют, выделяется только Cl_2. Значение r_{Hal} при $[Br^-]_0$ = 0 равно скорости выделения молекулярного хлора за счет окисления хлорид-иона:

$$r_{Cl_2} = r_{Hal,}\,[Br^-]_0 = 0,$$

а разность между величинами r_{Hal} для растворов, содержащих бромид-ион, и при его нулевой концентрации представляет собой скорость выделения брома (в форме BrCl):

$$r_{Br} = r_{Hal} - r_{Hal,}\,[Br^-] = 0.$$

На рис. 7 показано, что r_{Br} практически не зависит от кислотности, хотя константа скорости реакции озона с бромид-ионом в водном растворе заметно увеличивается с ростом концентрации ионов H^+ [9]. Линии на рис. 7 отражают результаты расчета скоростей r_{Hal} и r_{Br} по формуле (1). Расчет и эксперимент практически совпадают, что еще раз свидетельствует о правильности наших представлений о механизме выделения галогенов при озонировании хлоридных растворов с примесями бромид-ионов.

Определение примесей бромид-ионов в хлоридах

Установленные особенности окисления бромид-ионов озоном в кислых хлоридных растворах в барботажном реакторе позволяют предложить методику количественного определения примесей бромидов в препаратах хлоридов. Методика основана на том, что при озонировании с использованием избытка O_3 по отношению к Br^- бромид-ион количественно переходит в BrCl + $BrCl_2^-$, причем комплексный ион $BrCl_2^-$ имеет интенсивное поглощение в УФ-области

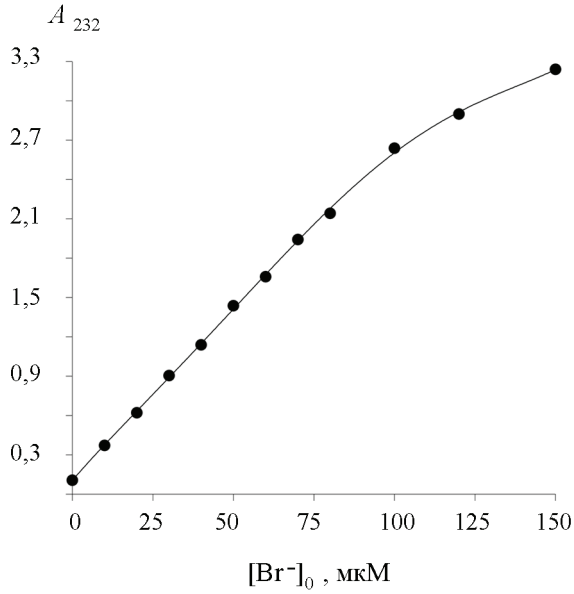


Рис. 8. Градуировочный график для определения примесей бромид-ионов в растворах с общей концентрацией Cl^- 1 М и H^+ 0,5 или 1 М по методике настоящей работы

с максимумом при 232 нм [28]. Если озонирование прекратить через несколько минут после начала обработки, то практически весь бром в форме BrCl + $BrCl_2^-$ останется в растворе, а отношение [BrCl]/[$BrCl_2^-$] будет постоянным при фиксированной концентрации хлорид-ионов. Оптическая плотность озонированного раствора при 232 нм прямо пропорциональна общей концентрации брома C_{Br} = [BrCl] + [$BrCl_2^-$], а она, в свою очередь, равна концентрации Br^- в исходном растворе. Градуировочный график зависимости оптической плотности в максимуме поглощения при 232 нм озонированного раствора от исходной концентрации бромид-иона приведен на рис. 8. При определении бромид-ионов в твердых (порошкообразных) препаратах аналитический раствор готовят так, чтобы он содержал 0,5 М препарата хлорида и 0,5 М хлористоводородной кислоты, не содержащей бромид-ионов. При определении Br^- в препаратах хлористоводородной кислоты ее разбавляют до концентрации 1 М. Затем 100 мл аналитического раствора помещают в барботажный реактор, обеспечивающий эффективный контакт газа с жидкостью, и обрабатывают озонированным кислородом ($C(O_3)$ = 10–15 г/м^3, скорость потока 21 л/с (ст.у.)) примерно 3 мин. После этого отбирают пробу раствора, ждут 5–7 мин (для разложения остаточного озона) и регистрируют оптическую плотность при 232 нм. Концентрацию бромид-иона в аналитическом растворе определяют по градуировочному графику − зависимости A_{232} от концентрации Br^- в растворе с концентрациями [Cl^-] = 1 М, [H^+] = 0,5–1 М (рис. 8). Линейная зависимость между A_{232} и концентрацией бромида выполняется до значений A_{232} = 2,0 и представляется формулой

$$A_{232} = 0{,}0262 \cdot [Br^-]_0 + 0{,}108.$$

Концентрацию бромида в исходном препарате определяют на основе его концентрации в аналитическом растворе с учетом разбавления. Описанной методике мешают примеси, имеющие поглощение в используемой области спектра, в частности примеси железа.

Для тестирования предложенного метода мы определили содержание бромидов в реактивах NaCl, KCl, HCl, изготовленных в России в 2000–2004 гг.. Результаты представлены в табл. 2. Согласно нормативной документации (ГОСТ 3118-77, ГОСТ 4233-77, ГОСТ 4234-77, ГОСТ 14261-77), содержание бромидов нормируется только для хлорида натрия «х.ч.» (ГОСТ 4233-77) и не должно превышать 5×10^{-3} мас.%. Как показано, данные табл. 2 соответствуют этому требованию.

Заключение

В работе на основании экспериментальных исследований и расчета равновесного состава растворов установлено, что при озонировании кислых хлоридных растворов с примесями

Таблица 2

Содержание бромид-ионов в различных реактивах, определенное по методике настоящей работы

Реактив	Содержание Br^-, мас.%
Хлорид натрия «ч.»	$(1{,}4–3{,}0) \times 10^{-3}$
Хлорид натрия «х.ч.»	$1{,}2 \times 10^{-3}$
Хлорид калия «х.ч.»	$> 3{,}2 \times 10^{-2}$
Хлорид калия «ос.ч.»	$1{,}4 \times 10^{-}2$
Хлористоводородная кислота 35–38% «х.ч.»	$2{,}7 \times 10^{-4}$
Хлористоводородная кислота 35–38% «ос.ч.»	$(4{,}3–4{,}4) \times 10^{-5}$

бромид-ионов последние окисляются до BrCl и $BrCl_2^-$ и удаляются газовым потоком в виде BrCl. Озонирование в барботажном реакторе позволяет полностью очистить хлоридные растворы от примесей Br^- и других веществ, продукты окисления которых способны переходить в газовую фазу. Изучены состав хлорид-бромидных растворов при озонировании, содержание в газовой фазе галогенов BrCl и Cl_2, а также кинетика их выделения из раствора. Предложена методика количественного определения примесей бромид-ионов в препаратах хлоридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. European Pharmacopoeia, 10th ed. Strasbourg: Council of Europe, 2019.
2. DE2613288 / Process for the preparation of highly concentrated magnesium chloride solutions. 1983.
3. DE10107943 / Process for de-brominating chlorides. 2002.
4. DE10033762 / Process for removing bromine from an aqueous salt solution using ozone. 2002.
5. WO/2002/004363 / Process for the debromination of an aqueous salt solution using ozone. 2002.
6. EP1233000 / Process for debromination of chlorides. 2006.
7. DE1998139513 / Process and plant for the debromination of magnesium chloride solution. 2007.
8. Von Gunten U., Hoigné J. // Env. Sci. Tech. 1994. Vol. 8. N 7. P. 1234–1242 (DOI: 10.1021/es00056a009).
9. Liu Q., Schurter L.M., Muller C.E., Aloisio S., Francisco J.S., Margerum D.W. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. N 17. P. 4436-4442 (DOI: 10.1021/ic000919j).
10. Ткаченко И.С. Получение брома и йода из подземных рассолов и метод озонирования. М., 2018.
11. Davies C.W. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093–2098 (DOI: 10.1039/JR9380002093).
12. Butler J.N. Carbon dioxide equilibria and their applications. Reading, MA: Addison-Wesley, 1982.
13. Butler J.N. Ionic Equilibrium. New York: Wiley Interscience, 1998.
14. Maple 2023.0. Waterloo, Ontario: Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., 2023.
15. Adam L.C., Fábián I., Suzuki K., Gordon G. // Inorg. Chem. 1992. Vol. 31. N 17. P. 3534–3541 (DOI: 10.1021/ic00043a011).
16. Morris J.C. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. N 12. P. 3798–3805 (DOI: 10.1021/j100884a007).
17. Wang T.X., Margerum D.W. // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. N 6. P. 1050–1055 (DOI: 10.1021/ic00084a014).
18. Roth W.A. // Z. phys. Chem. A. 1929. Vol. 145A. N 4. P. 289–297 (DOI: 10.1515/ZPCH-1929-14525).
19. Huthwelker T., Peter T., Luo B.P., Clegg S.L., Carslaw K.S., Brimblecombe P. // J Atmos Chem. 1995. Vol. 21. N 1. P. 81–95 (DOI: 10.1007/BF00712439).
20. Sander R. // Atmos. Chem. Phys. 2023. Vol. 23. N 19. P. 10901–12440 (DOI: 10.5194/acp-23-10901-2023).
21. Aieta E.M., Roberts P.V. // J. Chem. Eng. Data. 1986. Vol. 31. N 1. P. 51–53 (DOI: 10.1021/je00043a017).
22. Roth W.A. // Z. Phys. Chem. A. 1942. Vol. 191A. N 4. P. 248–250 (DOI: 10.1515/zpch-1942–19117).
23. Troy R.C., Margerum D.W. // Inorg. Chem. 1991. Vol. 30. N 18. P. 3538–3543 (DOI: 10.1021/ic00018a028).
24. Heeb M.B., Criquet J., Zimmermann-Steffens S.G., Von Gunten U. // Water Research. 2014. Vol. 48. P. 15–42 (DOI: 10.1016/j.watres.2013.08.030).
25. Beckwith R.C., Wang T.X., Margerum D.W. // Inorganic Chemistry. 1996. Vol. 35. N 4. P. 995–1000 (DOI: 10.1021/ic950909w).
26. Sivey J.D., Arey J.S., Tentscher P.R., Roberts A.L. // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. N 3. P. 1330–1338 (DOI: 10.1021/es302730h),
27. Liu Q., Margerum D.W. // Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. N 6. P. 1127–1133 (DOI: 10.1021/es001380r).
28. Wang T.X., Kelley M.D., Cooper J.N., Beckwith R.C., Margerum D.W. // Inorg. Chem. 1994. Vol. 33. N 25. P. 5872–5878 (DOI: 10.1021/ic00103a040).
29. Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Ж. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 849–855 [Levanov A.V., Kuskov I.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. Vol. 86. N 5. P. 757–762 (DOI: 10.1134/S0036024412050202)].

30. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Ж. аналит. химии. 2003. Т. 58. №5. С.496–498 [Levanov A.V., Kuskov I.V., Zosimov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V. // J. Anal. Chem. 2003. Vol. 58. N 5. P. 439–441 (DOI: 10.1023/A:1024069912606)].
31. Anbar M., Dostrovsky I. // J. Chem. Soc. 1954. P. 1105–1108 (DOI: 10.1039/JR9540001105).
32. Soulard M., Bloc F., Hatterer A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 12. P. 2300–2310 (DOI: 10.1039/DT9810002300).
33. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Ж. физ. химии. 2019. Т. 93. N 6. С. 835–839 [Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. // [Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. N 6. P. 1045–1048. DOI: 10.1134/s0036024419060189].
34. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57. N 43. P. 14355–14364 (DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03371).
35. Philippi M., Dos Santos H.S., Martins A.O., Azevedo C.M.N., Pires M. // Analyt. Chim. Acta. 2007. Vol. 585. N 2. P. 361–365 (DOI: 10.1016/j.aca.2006.12.053).
36. Леванов А.В., Лапина А.В., Исайкина О.Я. // Ж. физ. химии. 2024. Т. 98. № 8. С. 24–29 [Levanov A.V., Lapina A.V., Isaikina O.Y. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. Vol. 98. N 7. P.1461–1465. DOI: 10.1134/S0036024424700456].

Информация об авторах

Оксана Яковлевна Исайкина – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (hardi1@yandex.ru);

Александр Владимирович Леванов – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук, доцент (levanovav@my.msu.ru);

Авраам Огтай оглу Оруджов – магистрант, филиал МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Баку (Азербайджан) (avraamorujov1@gmail.com)

Илья Сергеевич Ткаченко – ст. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук, лауреат Премии Правительства РФ в области науки техники (tcorporation1955@mail.ru).

Сергей Николаевич Ткаченко – заслуженный профессор МГУ, профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, лауреат Премии Правительства РФ в области науки техники, председатель секции МОИП «Озон. Теория и практика», член Ученого совета Московского общества испытателей природы.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 12.02.2026;
одобрена после рецензирования 05.05.2026;
принята к публикации 25.05.2026.