

А.М. Грек, к.б.н., И.А. Белых, к.б.н.,
В.В. Марущенко, А.В. Сакун

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ ДЕГАЗАЦИИ ОТРАВЛЯЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

Харьковский институт танковых войск Национального
технического университета "Харьковский политехнический
институт"

Поиск новых агентов и подходов в дегазации отравляющих и экологически опасных веществ в последнее время приобретает все большую значимость.

Во-первых, до сих пор применяются старые рецепты для дегазации, которые в силу своих физико-химических свойств являются экологически небезопасными как для окружающей среды, так и обслуживающего персонала. При физико-химическом способе дегазации растворителями отравляющие вещества частично нейтрализуются, растворяются и удаляются с зараженной поверхности вместе с растворителем, загрязняя грунты. Известно, что в качестве растворителей используют бензин, керосин, дизельное топливо, дихлорэтан, спирт и др. [1].

Во-вторых, перечень химических экологически вредных веществ все время увеличивается. Многие из них могут оказаться более устойчивыми к существующим рецептурам для дегазации.

Практически одним из основных компонентов рецептов для дегазации является хлор и хлорсодержащие соединения: гипохлориты, хлорамины, монохлорамины, которые в какой-то степени являются универсальными средствами нейтрализации отравляющих веществ, если не учитывать некоторых обстоятельств.

Широкое применение хлора в качестве нейтрализующего агента не решило проблемы дегазации вредных органических веществ вследствие образования токсических хлорорганических соединений [2].

Исключительное место, которое озон занимает среди простых окислителей, объясняет постоянный интерес как к устойчивому и реакционноспособному соединению, обладающему сильным окислительным действием [4, 5].

Еще в 1973 г. Франк З., Франк П., Варнке [3] предложили озон в качестве универсального дегазатора, но из-за сложности его получения и хранения исследования в этой области велись недостаточно интенсивно.

Целью данной работы было изучить возможность применения озона для обезвреживания (дегазации) отравляющих и экологически вредных веществ, провести анализ реакций озона с этими соединениями, а также оценить степень токсичности продуктов реакции.

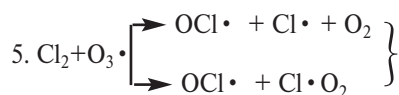
Авторы статьи используют при этом результаты собственных исследований [6], теоретические и практические данные других исследователей.

Под действием озона происходит окисление большинства элементов до высших окисных состояний [7]. При этом в реакцию вступают или один атом кислорода из молекулы озона, или все три кислородных атома [8]. Процессы окисления озоном протекают энергично независимо от агрегатного состояния реагирующих веществ [4, 7]. Продукты реакции озона с сильнореактивными и экологически опасными соединениями — оксидами серы, азота, углерода, сероводорода, аммиака, хлора, цианидов и других могут быть как токсичными, так и нетоксичными.

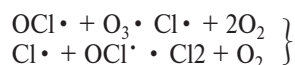
Рассмотрим более подробно воз-

можные реакции озона с некоторыми токсичными газообразными соединениями:

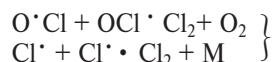
1. $3\text{SO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{SO}_3$
2. $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
 $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$
3. $\text{CO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$
4. $\text{NH}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2$
 $\text{NH}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



инициированные (зарождение цепной реакции с образованием радикалов $\text{Cl} \cdot$ и $\text{Cl} \cdot \text{O}$)



продолжение цепи реакции



обрыв цепи реакции M — ионы переходных металлов

6. $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{O}_2$
 $3\text{H}_2\text{S} + 4\text{O}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4$
7. $\text{CN} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OCN} + \text{O}_2$
 $\text{OCN} + 2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_4$
 $\text{NH}_4 + \text{OCN} \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2$
 $\text{NH}_4\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}_3$
 $\text{NH}_2\text{CONH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Степень токсичности соединений, полученных при реакции с озоном, оценить в ряде случаев очень сложно (6). Так при реакции озона с хлором (5) конечным продуктом остается тот же хлор, но для некоторых газов, таких как окись углерода, аммиака и цианидов, реакции с озоном идут с образованием нетоксичных соединений, если судить по предельно-допустимой концентрации (ПДК) [8].

Озон как окислитель активен по отношению к различного рода органическим загрязнителям воды: фенолам [10, 11], дихлорфенолам [12], ненасыщенным кетонам [13], минеральным маслам [14, 15], гетероциклическим, ароматическим соединениям [16], хлорированным углеводам [17], различного рода красителям [18], активному илу [19, 20], конъюгированным циклодекстринам [21], 4-нитротолуолам, 4-метоксифенилами, метил-три-бутиловым эфирам, летучим органическим соединениям [23], пестицидам [24,

25] и другим.

Установлено, что, в основном, продуктами реакции озона с перечисленными выше органическими веществами являются альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, гидроксированные ароматические, алифатические и смешанные окисленные фенолы. Большинство из идентифицированных продуктов, за исключением, возможно, альдегидов, с точки зрения токсичности не вызывают опасений [27, 33 — 37].

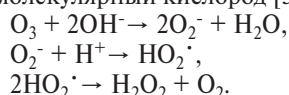
Наиболее опасными из этих веществ являются некондиционные пестициды, которые несут не только экологическую опасность, которая возникла за счет их бесконтрольного применения и многократного накопления [26], но и представляют угрозу здоровью населения.

Обычно утилизацию пестицидов, в частности, гербицида зенкора, проводят перекисью водорода, но она недостаточно эффективна. В противоположность перекиси водорода [27], действие озона на водные растворы зенкора приводило к глубокому разложению его молекулы с разрывом гетероциклического кольца, о чем свидетельствовало исчезновение полосы поглощения в зависимости от времени обработки озоном (рис.1). Деструкция зенкора сопровождалась также минерализацией атомов азота и серы в молекуле этого гербицида.

Одной из наиболее актуальных проблем является нейтрализация боевых отравляющих веществ как неорганического, так и органического происхождения. Для этих целей широко применяют такие окислители как хлор в водном растворе, перекись водорода, хлорамин, гипохлорит и др. [1].

По сравнению с этими окислителями, озон занимает первое место по своим окисляющим свойствам, что является предпосылкой для применения озона для дегазации боевых отравляющих веществ.

Можно предположить следующий механизм окисления озоном отравляющих веществ. Известно, что в щелочной водной среде озон преобразуется в перекись водорода и молекулярный кислород [3]:



В свою очередь, водные растворы перекиси водорода ускоряют гидро-

лиз всех отравляющих веществ (ОВ), имеющих галогенгидридный характер, типа (GB), (GD), Vx, HD и др.

GB (зарин) — фторангидрид изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты;

GD (зоман) — фторангидрид пиридоилового эфира метилфосфоновой кислоты;

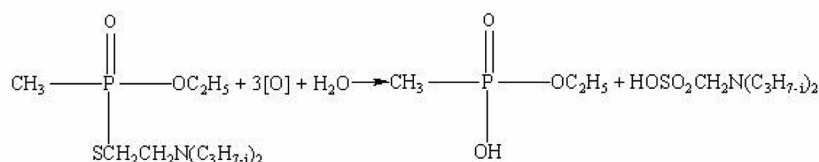
VX — О-этиловый S-2 (N,N-диизопропиламина) этиловый эфир метилфосфоновой кислоты;

HD (иприт) — β, β'-дихлордиэтилсульфид.

В качестве примера рассмотрим характерные реакции нейтрализации отравляющих веществ типа VX и HD, которые представлены в монографии [1].

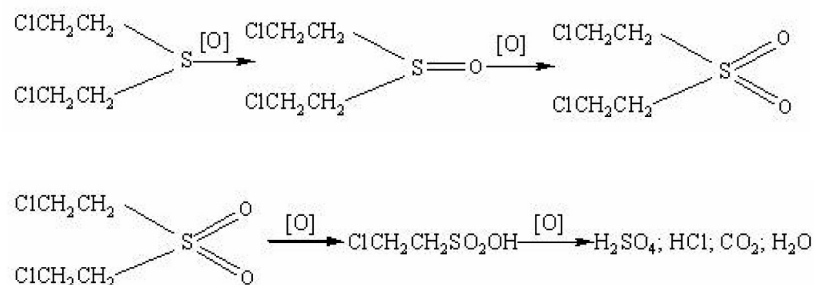
Отравляющие вещества типа VX подвергаются гидролизу перекисью водорода, который образуется при разложении озона в щелочной среде, при этом происходит разрыв связей P-S и образование нетоксичных производных метилфосфоновой и этилсульфоновой кислот по общей схеме:

Перекись водорода превращает



вещества типа HD в ββ'-дихлордиэтилсульфоксид и в ββ'-дихлордиэтилсульфон. Сульфоксид и сульфон ядовиты, но при избытке окислителя образованием этих продуктов процесс не заканчивается. Сульфон превращается в β-хлорэтилсульфокислоту, которая впоследствии претерпевает полную деструкцию. Из всех продуктов окисления наиболее опасен ββ'-дихлордиэтилсульфоксид. Реакции идут по схеме:

Таким образом, из представлен-



ных реакций следует, что помимо окисления молекулярным озоном органических веществ в водных

растворах могут происходить превращения с участием вторичных окислителей — продуктов разложения самого озона [4, 27, 28], реакционно-способных промежуточных соединений, перекиси водорода и др.

Кроме того, присутствующие в воде вещества могут быть катализаторами разложения озона, в результате которого образуются гидроксил-радикалы [4, 29] и в дальнейшем реакции протекают по радикальному пути. Из-за сложности реакции озона с отравляющими соединениями типа VX, особенно, содержащими серу, связанную с фосфором, до сих пор не получен однозначный ответ о разрыве связи P-S, определяющей токсичность при взаимодействии с озоном [3].

При разложении органических веществ озоном эффективность его может увеличиваться под влиянием УФ-излучения, pH, а также от присутствия ионов металлов Ag⁺, Cu²⁺, а в присутствии ионов Cr²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ [30], угля [31] изменяется кинетика осаждения продуктов распада [32]. Например, при примене-

нии УФ-излучения скорость разложения пестицида зенкора озоном существенно возрастала в широком диапазоне pH [26].

Таким образом, от окислителя — озона зависит главным образом скорость реакции с тем или иным веществом. На глубину же окисления влияет среда, температура и продолжительность реакции, соотношение компонентов, вид катализатора.

Авторами данной статьи были изучены деструктивные свойства

озона по отношению к токсинам и некоторым органическим соединениям, в частности, керосину.

В качестве модели токсинов в исследованиях использовали белок — бычий сывороточный альбумин, так как первичная структура токсинов подобна всем природным белкам, и они являются полипептидами. Кроме того, бычий сывороточный альбумин и биологические токсины являются глобулярными белками.

Считается, что конформационное состояние токсинов обуславливает их физиологическую активность и реакционную способность [1]. Окисление токсинов сопровождается их денатурацией, что ведет к снижению или полной потери ими токсичности за счет окисления азота в индольном кольце аминокислоты триптофана. Окисление азота в индольных кольцах триптофана приводит к изменению параметров флуоресценции (интенсивность флуоресценции, положение максимума спектра флуоресценции и др.), по которым можно судить о деструктивных свойствах озона по отношению к токсинам.

Опираясь на вышесказанное, мы изучили влияние озона на флуоресцентные свойства глобулярного белка (бычьего сывороточного альбумина).

Как видно из рис. 2, спектр флуоресценции белка при $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм представляет собой бесструктурную полосу с максимумом $\lambda \approx 340$ нм. После инкубации белка в озонированной воде наблюдалось тушение интенсивности флуоресценции и сдвиг максимума спектра в длинноволновую область. Величина тушения зависела от времени инкубирования в озонированной воде. При большей концентрации озона (кривые 5, 6) наблюдалось исчезновение полосы флуоресценции, что свидетельствует об изменениях в структуре белка вплоть до разрушения первичной структуры [6].

Полученные данные позволяют предположить наличие у озона деструктивных свойств по отношению к токсинам.

Весьма перспективным, на наш взгляд, является применение для дегазации пен, приготовленных на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), насыщенных озоном. Пены обладают большой стойкостью к разрушающему действию озона и сохраняются в течение длительного времени. Основанием для такого предположения явились ре-

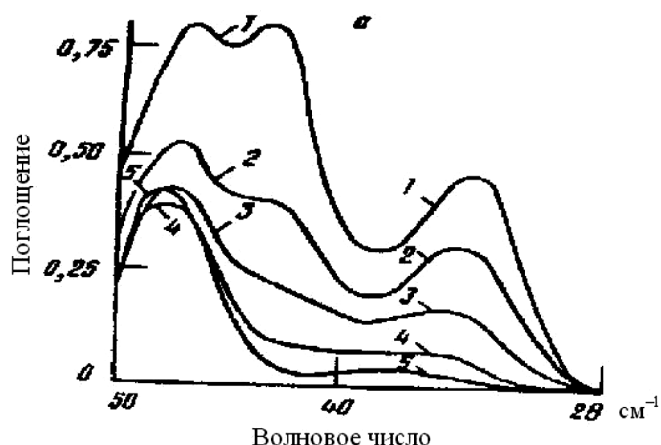


Рис. 1. Изменение спектров поглощения нейтральных растворов зенкора при озонировании. Концентрация зенкора — 0,05 ммоль/дт, продолжительность обработки 0(1), 15(2), 30(3), 45(4) и 60 (5) минут.

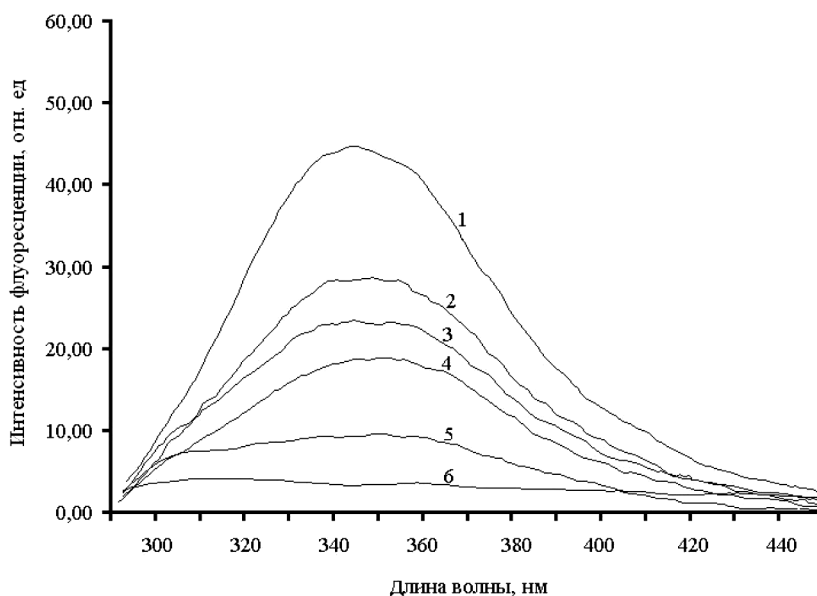


Рис. 2. Спектры собственной флуоресценции БСА при барботировании раствора БСА озono-кислородной смесью с разной концентрацией озона. 1 — контроль (без обработки озоном); обработка озоном: 2 — 0,2; 3 — 0,39; 4 — 0,7; 5 — 2,8; 6 — 6,55 мг/л. Длина волны возбуждения 280 нм.

зультаты по применению пенообразующих составов для изоляции поверхностей, загрязнённых токсичными химикатами, при ликвидации последствий аварий на объектах уничтожения и хранения химического оружия. Причем применение озонированных пенообразующих составов позволяет дополнительно провести и дегазацию загрязнённых поверхностей.

Устойчивость пен к действию озона определяли спектрофотометрическим методом и судили по изменению величины поглощения (пропускания пеной света) в диапазоне длин волн 360–760 нм. Величи-

на поглощения практически не изменялась в течение более 30 мин. О наличии озона в пенах судили по спектру поглощения красителя эозина в диапазоне длин волн 360 — 760 нм, так как последний под действием озона обесцвечивается.

С помощью озонированных пен был проведен опыт по разложению керосина, нанесенного на металлическую поверхность. После обработки озонированная пена смывалась с поверхности водой. При спектрофотометрическом анализе, в противоположность контролю, керосин в смывах не обнаруживался, о чем свидетельствовало исчезнове-

ние характерной полосы поглощения в области (13 — 15 см) 625-762 нм (рис. 3) за счет его полного разложения.

Таким образом, из рассмотренных в статье теоретических и экспериментальных данных по применению озона для обезвреживания отравляющих и экологически опасных веществ можно сделать вывод о том, что озон может быть универсальным дегазатором.

Универсальность озона подтверждается тем, что он действует практически на все группы веществ неорганического и органического происхождения, независимо от их токсичности. Многие продукты реакции с озоном обладают менее выраженными токсическими свойствами, чем исходные. Несмотря на свою высокую окислительную способность, озон практически для дегазации не применяется из-за отсутствия соответствующих экспериментально-исследовательских ра-

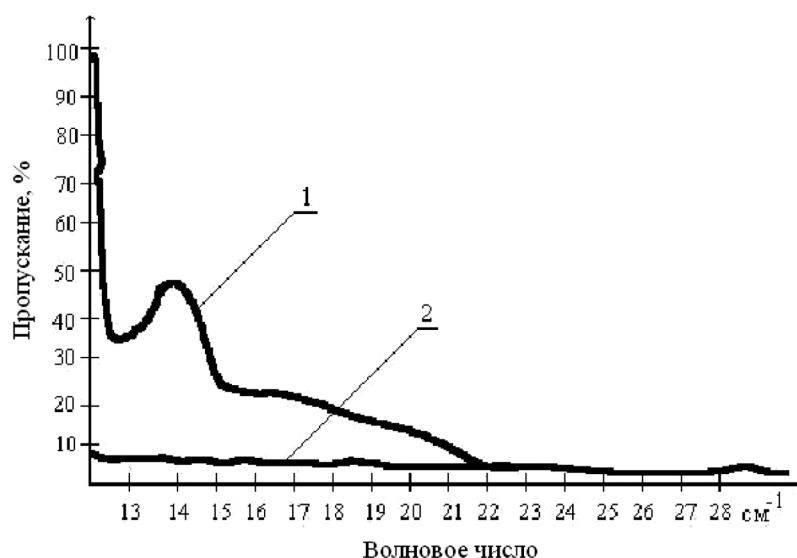


Рис. 3. Спектр пропускания раствора керосина.

1 — раствор смывания керосина водой; 2 — раствор смывания керосина озонированной пеной.

бот с целью разработки технологии, рецептуры по применению озона

для нейтрализации указанных выше веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. — М.: Воениздат, 1990. — 271 с.
2. Шевченко М.А., Гончарук В.В., Керженер В.К. Реакции озонирования водных растворов // Химия и технология воды. — 1987. — 9, № 4. — С. 334 — 346.
3. Франк З., Франк П., Варнке В. Химия отравляющих веществ. — М.: Химия, 1973. — Т. 2. — 404 с.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. — М.: Наука, 1974. — 322 с.
5. Singes P.C. Assessing ozonation research needs in water treatment I. // Amer. Water works assos. — 1990. — Vol. 82, № 10. — P. 78 — 88.
6. Белых И.А., Дюбко Т.С., Зинченко В.Д. Изучение влияния озона на сывороточный альбумин и холинэстеразу методами оптической спектроскопии // Біофізичний вісник. — 2003. — Вип. 2 (13). — С. 109 — 110.
7. Емельянова Г.Н., Страхов Б.В. К вопросу о кинетике и механизме некоторых реакций концентрирования озона / Современные проблемы физической химии. Вопрос о кинетике химических реакций. — М.: МГУ, 1968. — Т. 2. — С. 149 — 172.
8. Лукин В.В., Самойлович В.Г. Синтез озона и современные озоновые технологии / Материалы 22 Всероссийского семинара. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 66 с.
9. Кирпатовский Н.П. Охрана природы: Справочник для работников нефтеперерабатывающей промышленности. — М.: Химия, 1980. — 376 с.
10. Бурсова С.Н., Панова В.А., Мусеева Р.Ф. и др. Глубокая доочистка сточных вод озонированием // Водоснабжение и сантехника. — 1991. — № 10. — С. 10 — 11.
11. Perkowski Jan, Ledakowicz Stanislaw. Przebieg ozonowania Tergitolu. // Ochr. Srod. 2000. — № 4. — P. 9 — 14.
12. Qio Yonggiang, Kuo Chiang-Hai, Zappi Mark E. Environ. Performance and simulation of ozone absorption and reactions in a stirred-tank reactor // Sci and Technol. — 2001. — Vol.35, № 1. — P. 209 — 215.
13. Озонолиз 3-карен-5-она / Галин Ф.З., Куковинец О.С., Зайнуллин Р.А. и др. / Материалы 13-й Международной научно-технической конференции. — Тула: Изд-во Тульского гос. пед. ун-та, 2000. — Вып. 3. — С. 167 — 171.
14. Beltran de Heredia Alonso J., Torregrosa Anton J., Garsia Rodrigues J., Domingues Vargas J.R. Tratamiento con ozono de las aguas residuales de almazara // Girasas y aceites. — 2000. — Vol. 51, № 5. — P. 301 — 306.
15. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil — contaminated wastewaters / Andreozzi R., Caprio V., Insola A. et al. // Water Res. — 2000. — Vol. 34, № 2. — P. 620 — 628.
16. Klare M., Waldner G., Bauer R. et al. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation // Chemosphere. — 1999. — Vol. 38, № 9. — P. 2013 — 2027.
17. Muller T., Stehr J., Ciosslar P., Scheper T. Schadstoffabbau in kontaminierter boden mittels ozon in einem feststoffmischer // Chem.-Ing.-Techn. — 2001. — 73, № 8. — P. 1064 — 1066.
18. Degradation of reactive dyes. I.A. comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes / Peralta-Zamora P., Kunz A.M., Sandra C. et al // Chemosphere. — 1999. — Vol. 38, № 4. — P. 835 — 852.
19. Галдубарева Э.Ш., Зиятдинов Р.Н., Фридланд С.В. Исследование кинетики обезвреживания илового осадка / Научная сессия, 2003. — Казань: Изд-во. Казан. гос. технол. ун-та, 2003. — С. 104.
20. Nishimura Fumitake. Ehime daigaku kogakulu kiyo // Mem. Fac. Eng Ehime Univ. — 2001. — Vol. 20. — P. 167 — 172.
21. Park Shin Hee, Lee Joo Yeon, Huh Tae Sung. Unsaturated ozonides from the ozonolysis of cyclodienes in the presence of carbonyl compounds // Dep. of Chemistry. Org. Chem. — 2001. — № 16. — P. 422 — 723.
22. Пенообразующие составы для изоляции поверхностей, зараженных токсичными химикатами / Шаталов Э.В., Сорокин А.Н., Мигачев А.С. и др. // Экологические системы и приемы. — 2005. — № 12. — С. 19 — 21.
23. Ozoneinitiated reactions with mixtures of volatile organic compounds under

- simulated indoor conditions / Fan Z., Lioy P., Wescheler C. et al // Environ Sci and Technol. — 2003. — Vol. 37, № 9. — P. 1811 — 1821.
24. Бахтаев Ш. А., Кожаспаев Н. К., Боканова А. А., Бочкарева Г. В. Озоновые очистители воды / Труды Международного экологического конгресса "Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности". — СПб: Изд-во Балт. гос. техн. ун-та "Военмех", 2000. — Т. 1. — С. 216.
 25. Haberhauer G., Temmel B., Gerzabek M. Effects of elevated ozone concentration on the degradation of dichlorprop in soil // Chemosphere. — 1999. — Vol. 39, № 9. — P. 1459 — 1466.
 26. Крайнов Н. П., Боровой Н. А., Скоробагатов В. М. и др. Ликвидация непригодных пестицидов // Экотехнология и ресурсосбережение. — 1999. — № 2. — С. 47-55.
 27. Гончарук В. В., Потапенко Н. Г., Вакуленко В. Ф. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка // Химия и технология воды. — 1995. — Vol. 17, № 1. — С. 3 — 33.
 28. Glaze W. H. Drinking. Water treatment with ozone // Environ Sci and Technol. — 1987. — Vol. 21, № 3. — P. 224-230.
 29. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. Photochemical processes for water treatment // Chem. Rev. — 1993. — Vol. 93. — P. 617- 698.
 30. Гутенев В. В., Денисова И. А., Кирьянова Л. Ф., Ажигиевич А. И. Каталитическое действие некоторых веществ на озон, используемый для обеззараживания воды // Экологические системы и приборы. — 2003. — № 3. — С. 23-27.
 31. Омаров М. А., Гаджиханов М. Н., Драгинский В. Л., Алексеева А. П. Очистка геотермальных вод от органических загрязнений и цветности // Водоснабжение и сантехника. — 2001. — № 9. — С. 21-24.
 32. Зиятдинов Р. Н., Хазеева Л. Р. Исследование кинетики осаждения катионов тяжелых металлов с помощью озона в присутствии NaOH // Научная сессия, 2003. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2003. — С. 103.
 33. Кожин В. Ф. Очистка питьевой и технической воды. — М.: Стройиздат, 1971. — 301 с.
 34. Кульский Л. А. Теоретические основы кондиционирования воды. — Киев: Наук. думка, 1983. — 528 с.
 35. Орлов В. А. Озонирование воды. — М.: Стройиздат, 1984. — 88 с.
 36. Шевелев Ф. А., Орлов Г. А. Водоснабжение больших городов зарубежных стран. — М.: Стройиздат, 1987. — 351 с.
 37. Крайнов Н. П., Саркисов Л. А., Скоробагатов В. М. Обращение с опасными отходами в Украине: современное состояние и пути решения проблемы. // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 2. — С. 35-39.

А. М. Грек, І. А. Бєлих, В. В. Марущенко, О. В. Сакун

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ОЗОНУ ДЛЯ ДЕГАЗАЦІЇ ОТРУЙНИХ ТА ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН

Розглянута теоретична та практична можливість застосування озону для дегазації (нейтралізації) отруйних та екологічно небезпечних речовин неорганічного та органічного походження. Приведені реакції озону з цими речовинами. Показана перспективність використання озонованих пін, що виготовлені з ПАВ, для одночасного розпаду та змиву небезпечних речовин із забруднених поверхонь.

A. M. Grek, I. A. Belykh, V. V. Maruschenko, A. V. Sakun

PROSPECTS OF OZONE USING FOR DECONTAMINATION OF TOXIC AND ENVIRONMENT DANGER AGENTS

There are considered theoretical and practical opportunity of using ozone for decontamination (neutralization) toxic and environments danger agents of inorganic and organic origin. Reactions ozone with toxic and environments danger agents are described. Prospectuses of using ozone suds, which are made of SAA, for simultaneous decomposition and wash off danger agents from contamination surfaces are shown.